

# TESIS DOCTORAL



UNIVERSIDAD DE BURGOS

“Investigación experimental de propiedades termodinámicas de entalpía de mezcla y densidad en sistemas multicomponentes de aditivos oxigenados e hidrocarburos en biocombustibles de bajo impacto ambiental.”

FATIMA EZZAHRAE M'HAMDI ALAOUI

TUTOR:

Dr. Eduardo Montero García

Burgos, 2011



UNIVERSIDAD DE BURGOS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELECTROMECAÁNICA

EDUARDO MONTERO GARCÍA, Catedrático de Escuela Universitaria del Área de Máquinas y Motores Térmicos del Departamento de Ingeniería Electromecánica de la Universidad de Burgos

CERTIFICA

Que la presente memoria “Investigación experimental de propiedades termodinámicas de entalpía de mezcla y densidad en sistemas multicomponentes de aditivos oxigenados e hidrocarburos en biocombustibles de bajo impacto ambiental” ha sido realizada bajo mi dirección por Dña. FATIMA EZZAHRAE M’HAMDI ALAOUI, 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 mi informe favorable.

Y para que conste y en cumplimiento de la legislación vigente, firmo el presente certificado en Burgos, a 11 de Abril de 2011.



Fdo.: Eduardo Montero García

## *Dedicatoria*

A Dios por haberme dado la oportunidad de tener una vida en la cual paso a paso he ido logrando mis metas...

A mis padres, las primeras personas que generosamente me han enseñado con sus sabidurías lo que es ser responsable. Por su amor incondicional. Por su respeto. Por su solidaridad. Por su fortaleza. Y porque, al ser depositaria de éstas enseñanzas de vida, me vuelve una mujer afortunada.

A mis hermanos, Noureddine, Khadija, Azzeddine y Majda y a mi cuñado, Hamid, que me dieron su amor, cariño y apoyo en todo momento alentándome a echarle muchas ganas a seguir mi camino...

A todos mis profesores que han pasado a lo largo de mi vida, que supieron dar las mejores herramientas para que yo estuviese preparado para la vida...

A todos mis amigos que me apoyaron dándome palabras de aliento cuando lo necesitaba y que siempre me tendieron la mano en todo momento...

A todos ustedes infinitas GRACIAS...!!!!



## *Agradecimientos*

Deseo mostrar todo el agradecimiento que siento hacia todas aquellas personas que han hecho posible que este trabajo salga adelante. Supera todo aquello que pueda expresar a través de las siguientes palabras, aunque espero que el intento se acerque al menos un poco.

La primera persona a la que estoy enormemente agradecida es mi director de tesis, Dr. Eduardo Montero García, por su soporte científico y humano, por todo el trabajo, paciencia y confianza que ha depositado en mí desde el inicio. Nunca se lo agradeceré lo suficiente.

Igualmente quiero hacer constar mi agradecimiento al Dr. Fernando Aguilar Romero por enseñarme gran parte de lo que he aprendido en este tiempo, así como por su amistad.

Por otra parte, este trabajo no hubiera sido posible sin la beca de Formación de Personal Investigador (FPI) del Ministerio de Ciencia e Innovación, beca BES-2007-14621, gracias a la cual he podido no solo realizar la presente investigación, sino que también me ha posibilitado llevar a cabo una estancia de investigación en el extranjero, en el Laboratorio de Fluidos Complejos de la Universidad de Pau. Un agradecimiento muy especial se lo debo al Dr. Christian Boned, por haberme aceptado en su laboratorio y por sus orientaciones. En este laboratorio estoy en deuda además con D. Jean Patrick Bazile, por su constante ayuda y atención durante la estancia.

Aprovecho también para agradecer a D<sup>a</sup>. María Jesús González Fernández y D. José Manuel Barrio Barrio, sus constantes dosis de ánimo y soporte y, muy en especial, cuando en algún momento necesité que me ayudaran a reducir la carga de trabajo y la ausencia de mi familia que podían alejarme de la investigación de la Tesis.

Mi gratitud también:

A todos los miembros del Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid, quienes pusieron a mi disposición tanto información como infraestructura sobre la termodinámica durante el Master y por sus ayudas y dedicaciones durante el periodo de la investigación.

Al Dr. Ahmed El Amarte, profesor de la Facultad de Ciencias de Tetuán, a quien admiro profundamente desde que fui su alumna, por sus consejos, su apoyo y la constante ayuda desinteresada que de él he recibido.

A los compañeros y personal de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Burgos, que me han hecho sentir como en casa.

Y por último, y no menos importante, a mis padres y hermanos, que han tenido que soportar mis ausencias.

# Índice

<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	1
1.1 Definición y Objetivos de la Tesis Doctoral.....	3
1.2 Contexto general de la sostenibilidad y los biocombustibles .....	5
1.3 Panorámica de las biogasolinas .....	7
1.4 Estructura de la presente memoria .....	10
<i>Chapitre 1. Introduction</i> .....	13
1.1 Définition et objectifs de la thèse .....	15
1.2 Contexte général de la durabilité environnementale et les biocarburants..	18
1.3 Panoramique des bioessences.....	19
1.4 Structure de la présente mémoire.....	22
1.5 Referencias / Références .....	24
<b>Capítulo 2. Termodinámica de sistemas fluidos multicomponentes...</b>	27
2.1 Funciones Termodinámicas de Exceso y de Mezcla .....	29
2.2 Mezclas ideales y no ideales. ....	30
2.3 Propiedades de exceso. ....	31
2.4 Fuerzas intermoleculares.....	37
2.5 Referencias.....	40

### **Capitulo 3. Determinación experimental de la densidad a alta**

<b>presión.....</b>	<b>41</b>
<b>3.1 Introducción.....</b>	<b>43</b>
<b>3.2 Técnica experimental de medida de la densidad a alta presión.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.1 Descripción del densímetro del laboratorio de Ingeniería Energética de la Universidad de Burgos .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.2 Descripción del densímetro del laboratorio de fluidos Complejos de la Universidad de Pau .....</b>	<b>60</b>
<b>3.3 Calibración del densímetro.....</b>	<b>63</b>
<b>3.4 Ajuste de los datos experimentales.....</b>	<b>66</b>
<b>3.5 Propiedades derivadas.....</b>	<b>68</b>
<b>3.6 Referencias .....</b>	<b>71</b>

### **Capitulo 4. Resultados obtenidos de densidad a alta presión de**

<b>mezclas fluidas multicomponentes.....</b>	<b>75</b>
<b>4.1 Introducción.....</b>	<b>77</b>
<b>4.2 Medidas del Laboratorio de Ingeniería Energética de Burgos.....</b>	<b>82</b>
<b>4.2.1 Compuestos puros.....</b>	<b>82</b>
<b>4.2.2 Medidas de sistemas Binarios .....</b>	<b>91</b>
<b>4.3 Medidas del Laboratorio de Fluidos Complejos de Pau (Francia) .....</b>	<b>135</b>
<b>4.3.1 Compuestos puros.....</b>	<b>135</b>
<b>4.3.2 Medidas de sistemas Binarios .....</b>	<b>151</b>
<b>4.4 Discusión de los resultados obtenidos .....</b>	<b>210</b>
<b>4.4.1 Densidades de los compuestos puros.....</b>	<b>210</b>
<b>4.4.2 Densidades y volúmenes molares de exceso de sistemas binarios..</b>	<b>210</b>



4.4.3 Propiedades derivadas.....	215
4.5 Referencias.....	218
<b>Capitulo 5. Determinación experimental de la entalpía de exceso de mezclas fluidas multicomponentes .....</b>	<b>225</b>
5.1 Introducción .....	227
5.2 Técnica experimental utilizada para la determinación de la entalpía de mezcla .....	228
5.3. Procedimiento experimental de medida .....	234
5.4 Ajuste de los datos experimentales.....	239
5.5. Validación de la técnica de medida.....	243
5.6. Expresión de la incertidumbre en la medida.....	246
5.7. Referencias .....	248
<b>Capitulo 6. Resultados obtenidos de entalpía de exceso de mezclas fluidas multicomponentes .....</b>	<b>251</b>
6.1 Introducción .....	253
6.2 Compuestos puros .....	256
6.3 Medidas de sistemas Binarios.....	257
6.4 Medidas de sistemas Ternarios .....	320
6.5 Discusión de los resultados obtenidos .....	363
6.6 Referencias .....	367
<b>Capitulo 7. Conclusiones .....</b>	<b>369</b>
7.1. Conclusiones .....	371
<i>Chapitre 7. Conclusions .....</i>	<i>375</i>
7.1. <i>Conclusions</i> .....	377

<b>Apéndice .....</b>	<b>381</b>
<b>Proyectos de Investigación Subvencionados .....</b>	<b>383</b>
<b>Artículos publicados .....</b>	<b>383</b>
<b>Comunicaciones presentadas en Congresos Internacionales .....</b>	<b>419</b>

# *Capítulo 1*

## **INTRODUCCIÓN**

- 1.1 Definición y Objetivos de la Tesis Doctoral
- 1.2 Contexto general de la sostenibilidad y los biocombustibles
- 1.3 Panorámica de las biogasolinas
- 1.4 Estructura de la presente memoria
- 1.5 Referencias



## 1.1 Definición y objetivos de la presente memoria

La investigación del comportamiento termodinámico de las mezclas fluidas multicomponentes es de gran interés en la industrial actual. Operaciones de ingeniería como el diseño, la simulación y el control de procesos, que implican entre otros la realización de balances de energía, requieren de un conocimiento preciso de las propiedades termodinámicas y del comportamiento de las mezclas. Aun cuando se utilicen modelos que permitan evaluar propiedades termodinámicas sin ser medidas, los modelos deben contrastarse con datos experimentales. La cuidadosa obtención de datos experimentales es, pues, de gran importancia para el desarrollo y posterior verificación de las diferentes teorías del estado líquido y de la simulación por ordenador.

El objetivo general 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. Se enmarca en la línea prioritaria de *Mejora de carburantes para el transporte/Biocombustibles líquidos* del Programa Nacional I+D+i -Subprograma de Energía-. La presente Tesis Doctoral se ha realizado en el Laboratorio de Investigación del grupo de Ingeniería Energética del Departamento de Ingeniería Electromecánica de la Universidad de Burgos, con una estancia predoctoral en el *Laboratoire des Fluides Complexes, Faculté des Sciences, Université de Pau (France)*. Esta Tesis ha sido realizada y financiada en el marco de los proyectos de Plan Nacional de I+D+i ENE2006-12620 y ENE2009-14644-C02-02, así como por el programa de Formación de Personal Investigador del Ministerio de Ciencia e Innovación, beca BES-2007-14621 y el subprograma de ayudas FPI para estancias breves.

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 Ingeniería Energética del Departamento de Ingeniería Electromecánica de la Universidad de Burgos junto con el grupo TERMOCAL del Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid. 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. (*Villamañán 1979; Montero*

1996; Segovia 1997; Chamorro 1998; Alonso 2002; Vega 2009; Aguilar 2010). El Laboratorio de Fluidos Complejos de la Universidad de Pau (Francia), dirigido por el Dr. Christian Boned, es un laboratorio de referencia internacional en la medida de propiedades termo-físicas de fluidos a alta presión y dispone de técnicas experimentales para la determinación de la densidad, viscosidad, velocidad del sonido, etc.

Los objetivos concretos de la Tesis han sido los siguientes:

- Medida de la densidad de compuestos oxigenados puros y sus mezclas binarias, a alta presión y temperatura, mediante una técnica experimental de densimetría de tubo vibrante. Cálculo de los volúmenes de exceso y las propiedades derivadas de estos compuestos.
- Medida de la entalpía de exceso de mezclas binarias y ternarias de compuestos oxigenados con hidrocarburos arquetípicos presentes en las nuevas gasolinas de bajo impacto ambiental, a presión atmosférica y a 298.15 y 313.15 K.

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

a) Utilización 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 0-70 MPa, temperatura 273.15–350.15 K) en el Laboratorio de Ingeniería Energética de la Universidad de Burgos. Las medidas realizadas han sido:

- Densidad de los compuestos puros Dibutil éter, Di-isopropil éter, 1-Butanol, 1-Propanol y sus correspondientes mezclas binarias a presiones hasta 70 MPa y temperaturas hasta 343.15 K.
- Reducción de datos termodinámicos desde las variables experimentales (presión, temperatura, composición, densidad) para su ajuste a ecuaciones empíricas.
- Cálculo del volumen de exceso ( $V^E$ ) y de las propiedades derivadas coeficiente de expansión isobárica ( $\alpha_p$ ) y coeficiente de compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ).

b) Utilización 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) en el Laboratorio de Fluidos Complejos de la Universidad de Pau (Francia). Las medidas realizadas han sido:

- Medida de la densidad de los compuestos puros Dibutil éter, 1-Butanol, 1-Propanol, 2-Propanol y 1-Hexanol y las correspondientes mezclas binarias Dibutil éter + Alcohol a presiones hasta 140 MPa y temperaturas hasta 403.15 K.
- Reducción de datos termodinámicos desde las variables experimentales (presión, temperatura, composición, densidad) para su ajuste a ecuaciones empíricas.
- Cálculo del volumen de exceso ( $V^E$ ) y de las propiedades derivadas coeficiente de expansión isobárica ( $\alpha_p$ ) y coeficiente de compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ).

c) Utilización de una técnica experimental de calorimetría de mezcla mediante un calorímetro de flujo isoterma (presión 1 - 200 kPa, temperatura 298.15 – 373.15 K) en el Laboratorio de Ingeniería Energética de la Universidad de Burgos. Las medidas realizadas han sido:

- Medida de la entalpía de mezcla de los sistemas binarios y ternarios formados por Dibutil éter, 1-Propanol y los hidrocarburos heptano, ciclohexano, 1-hexeno, benceno, metil-ciclohexano, tolueno y 2, 2, 4 trimetilpentano.
- 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, y su ajuste a ecuaciones empíricas y modelos teóricos

## **1.2 Contexto general de la sostenibilidad ambiental y los biocombustibles**

El aprovechamiento actual de las fuentes energéticas renovables en la Unión Europea es irregular e insuficiente. Aunque la disponibilidad de muchas de estas fuentes es

abundante y su potencial económico real es considerable, su contribución al consumo de energía interior bruto de la Unión en su totalidad es relativamente bajo.

Para resolver este desafío es necesario un esfuerzo conjunto tanto a nivel comunitario como de los Estados miembros. El Consejo de Europa ha aprobado en 2007 una resolución por la cual se obliga a los Estados Miembros a asumir el llamado “triple objetivo veinte” en un plazo no superior al 2020. Dicho objetivo consta abarca la reducción de las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en un 20 %, el aumento de la eficiencia energética en un 20 %, y que la generación energética en la Unión Europea (UE) procedente de energías renovables en un 20 %. En el caso de los 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, entre otras energías renovables, planes de acción específicos para los biocombustibles. Esta Directiva 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.

No obstante, tanto para los combustibles de origen fósil como para los nuevos biocombustibles, es necesario conjugar las exigencias de calidad impuestas por las



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*).

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, biopropanol, 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 las biogasolinas**

#### Biogasolinas de 1ª generación (1G)

La adición de compuestos oxigenados a una gasolina permite reemplazar compuestos aromáticos de alto octanaje manteniendo unas buenas propiedades antidetonantes en gasolinas sin plomo, favoreciendo además una combustión completa de la gasolina en motores de combustión. Menores emisiones de CO, hidrocarburos inquemados, y otros contaminantes de los humos de combustión, así como la reducción de compuestos orgánicos volátiles, benceno, óxidos de nitrógeno...suponen un positivo avance por un medioambiente más limpio. Los aditivos oxigenados además juegan el papel de verdaderos componentes de los carburantes, quitando el protagonismo a los hidrocarburos y modificando el comportamiento del combustible. Como aditivos oxigenados se utilizan tanto éteres como alcoholes.

Entre los alcoholes destaca el etanol de origen vegetal (bioetanol), calificado como biocombustible, cuya adición a las gasolinas fomenta el uso de combustibles renovables en el transporte. 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.

El etanol es muy higroscópico, lo que obliga a realizar un esfuerzo para evitar la separación de fases a baja temperatura (separación líquido-líquido) de la mezcla gasolina-bioetanol-agua, y los problemas derivados de la contaminación acuosa tanto en las etapas de transporte como de almacenamiento en depósitos, lo que puede conllevar una destrucción del poder antidetonante de los aditivos oxigenados. La incorporación de bioetanol también puede aumentar la presión de vapor de la mezcla gasolina-etanol con respecto a la formulación de gasolina en exclusiva. Otros problemas son su poder disolvente, decapante y corrosivo, así como la incompatibilidad con determinados materiales plásticos, y una posible contaminación cruzada en instalaciones logísticas.

Como bioaditivo antidetonante oxigenado procedente de la reacción del bioetanol con el isobutileno se utiliza del 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*).

### Biogasolinas de 2ª 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 esto 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 (*Blaschek et al. 2010*), 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.

Otros alcoholes de entre 3 y 7 átomos de carbono también se consideran como posibles biocarburos (*Mousdale, 2010*). Aunque se suele considerar más bien como disolvente, el biopropanol también ser considerado como biocombustibles (*Luque, 2011*). Menos tóxico y menos volátil que el biometanol, tiene propiedades interesantes como biocombustible en su forma de n-propanol (1-propanol y 2-propanol), ya que se puede producir a partir de la biomasa. Algunos procesos para producir biopropanol a partir de syngas (*synthesis gas*, una mezcla de CO y H<sub>2</sub>) mediante catálisis han sido comercializados por Syntec Biofuels (*Laan et al. 2009*). También puede producirse por fermentación microbiana de la biomasa celulósica, al igual que el biobutanol, por lo que el desarrollo industrial de ambos está muy interrelacionado.

#### **1.4 Estructura de la presente memoria**

La memoria que se presenta a continuación se ha estructurado en siete capítulos, centrados cada uno de ellos en una parte específica del trabajo.

En el capítulo 1, se introducen brevemente una revisión sobre el desarrollo de los biocombustibles, una reseña del panorama actual de las biogasolinas, y del interés del bio-dibutyl éter, bio-Butanol y bio-Propanol como aditivos oxigenados para la reformulación de los combustibles de automoción.

En el capítulo 2, se presenta una revisión de los fundamentos teóricos de la termodinámica clásica de los sistemas fluidos multicomponentes.

En el capítulo 3, se realiza una descripción de los dos equipos utilizados para la medida de la densidad en un amplio rango de temperaturas y presiones. La calibración tiene una importancia directa en la calidad de las medidas y por ello se explica el método empleado, así como la estimación de la incertidumbre de medida de cada aparato.

En el capítulo 4, se presentan los valores de la densidad obtenidos a las diferentes temperaturas y presiones de ensayo. 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 5, 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, así como la estimación de la incertidumbre de medida.

En el capítulo 6, se recogen los valores experimentales de la entalpía de exceso de los 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 contienen un apartado dedicado a las referencias bibliográficas consultadas.

Basándonos en los resultados obtenidos en los diferentes apartados, el capítulo 7 es un compendio de las conclusiones más relevantes.



# *Chapitre 1*

## **INTRODUCTION**

1.1 Définition et Objectifs de la thèse

1.2 Contexte général de la durabilité environnementale et les biocarburants

1.3 Panoramique des bioessences

1.4 Structure de la présente mémoire

1.5 Références





## 1.1 Définition et objectifs de la thèse

La recherche du comportement thermodynamique des mélanges fluides multicomposants occupe un grand intérêt dans l'industrie actuelle. Les opérations d'ingénierie comme le design, la simulation et le contrôle des procédés, qui impliquent entre autre la réalisation des bilans d'énergie, ont besoin d'une connaissance précise des propriétés thermodynamiques et du comportement des mélanges. Malgré que ce genre d'opérations utilise des modèles qui permettent d'évaluer des propriétés thermodynamiques sans être mesurées, ces modèles doivent être contrastés avec des données expérimentales. L'obtention scrupuleuse des données expérimentales sera, donc d'une grande importance pour le développement et la vérification postérieure des différentes théories de l'état liquide ainsi que de la simulation par ordinateur.

Le but général de ce travail est la détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques fondamentales qui conduisent, par l'usage des équations de la Thermodynamique, à la connaissance directe des propriétés des fluides d'intérêt, sous forme des données de base pour la création des procédés et des produits de bas impact écologique. On prétend de contribuer à *l'amélioration des carburants pour le transport / Biocarburants liquides* du Programme National I+D+i – sous le « programme Énergie ». En effet, les travaux de recherche de la Thèse Doctorale a été effectués, d'une part, dans le Laboratoire de Recherche du groupe de Génie Énergétique du Département de Génie Electromécanique de l'Université de Burgos, et d'autre part, au sein du *Laboratoire des Fluides Complexes de la Faculté des Sciences, Université de Pau (France)*. Cette Thèse a été réalisée et financée dans le cadre des projets de Plan National de I+D+i ENE2006-12620 et ENE2009-14644-C02-02, ainsi que suivant le programme de Formation de Personnel Chercheur du Ministère de Sciences et Innovation, bourse BES-2007-14621 et le subprogramme d'aides FPI pour des brefs séjours.

La recherche des propriétés thermodynamiques des mélanges binaires et ternaires formées par des additifs oxygénés et des divers hydrocarbures de substitution d'essences, est une des lignes de recherche que le groupe de Génie Énergétique du Département de Génie Electromécanique de l'Université de Burgos développe avec le groupe TERMOCAL du Département de Génie Énergétique et de Fluide mécanique de l'Université de Valladolid. C'est dans cette ligne de recherche où ils se concentrent les travaux d'étude des mélanges binaires et ternaires formées par les additifs oxygénés et

les divers hydrocarbures de substitution des essences. (*Villamañán 1979; Montero 1996; Ségovie 1997; Chamorro 1998; Alonso 2002; Vega 2009; Aguilar 2010*). Le Laboratoire des Fluides Complexes de l'Université de Pau (France), dirigé par le Dr. Christian Boned, est un laboratoire de référence internationale en ce qui concerne la mesure des propriétés thermo-physiques de fluides à haute pression et il dispose des techniques expérimentales pour la détermination de la densité, viscosité, vitesse du son, etc.

Les objectifs qui ont été marqués pour cette Thèse sont les suivants:

- Mesure de la densité des composés oxygénés purs et ses mélanges binaires, à haute pression et température, avec une technique expérimentale de densimétrie de tube vibrant. Calcul des volumes d'excès et des propriétés dérivées de ces composés.
- Mesure de l'enthalpie d'excès des mélanges binaires et ternaires des composés oxygénés avec des hydrocarbures archétypiques présents dans les nouvelles essences de bas impact écologique, à pression atmosphérique et à 298.15 et 313.15 K.

Les tâches de développement de la Thèse réalisées pour atteindre les objectifs prévus sont:

a) Utilisation d'une technique expérimentale de mesure de la densité à haute pression de systèmes liquides avec un densimètre de tube vibrant marque ANTON PAAR, modèle DMA HPM (pression 0-70 MPa, température 273.15–350.15 K) dans le Laboratoire de Génie Énergétique de l'Université de Burgos. Les mesures effectuées ont été:

- Densité des composés purs : Dibutyl éther, Di-isopropyl éther, 1-Butanol, 1-Propanol et ses correspondants mélanges binaires à des pressions jusqu'à 70 MPa et températures jusqu'à 343.15 K.
- Réduction des données thermodynamiques à partir des variables expérimentales (pression, température, composition, densité) par son ajustement à des équations empiriques.

- Calcul du volume d'excès ( $V^E$ ) et des propriétés dérivées: le coefficient d'expansion isobarique ( $\alpha_p$ ) et le coefficient de compressibilité isothermique ( $\kappa_T$ ).

b) Utilisation d'une technique expérimentale de mesure de la densité à haute pression des systèmes liquides avec un densimètre de tube vibrant marque ANTON PAAR, modèle DMA HPM (pression 0-140 MPa, température 273.15–473.15 K) dans le Laboratoire des Fluides Complexes de l'Université de Pau (France). Les mesures réalisées sont:

- Mesure de la densité des composés purs: Dibutyl éther, 1-Butanol, 1-Propanol, 2-Propanol et 1-Hexanol et les correspondants mélanges binaires Dibutyl éther + Alcool à des pressions jusqu'à 140 MPa et des températures jusqu'à 403.15 K.
- Réduction des données thermodynamiques à partir des variables expérimentales (pression, température, composition, densité) par son ajustement à des équations empiriques.
- Calcul du volume d'excès ( $V^E$ ) et des propriétés dérivées: le coefficient d'expansion isobarique ( $\alpha_p$ ) et le coefficient de compressibilité isothermique ( $\kappa_T$ ).

c) Utilisation d'une technique expérimentale de calorimétrie de mélange avec un calorimètre de flux isotherme (pression 1 - 200 KPa, température 298.15 – 373.15 K) dans le Laboratoire de Génie Énergétique de l'Université de Burgos. Les mesures effectuées sont:

- Mesure de l'enthalpie de mélange des systèmes binaires et ternaires formés par Dibutyl éther, 1-Propanol et les hydrocarbures heptane, cyclohexane, 1-hexene, benzol, methyl-cyclohexane, toluène et 2, 2, 4 triméthylpentane.
- Réduction des données thermodynamiques à partir des variables expérimentales (pression, température, composition) jusqu'à la fonction d'enthalpie d'excès ( $H^E$ ), c'est une fonction thermodynamique qui caractérise le caractère endothermique ou exothermique des mélanges, et son ajustement à des équations empiriques et des modèles théoriques.

## 1.2 Contexte général de la durabilité environnementale et les biocarburants

L'exploitation actuelle des sources énergétiques renouvelables dans l'Union Européenne est irrégulière et insuffisante. Bien que la disponibilité de beaucoup de ces sources est abondante et son potentiel économique réel est considérable, sa contribution à la consommation d'énergie intérieure brute de l'Union dans sa totalité est relativement basse.

Pour résoudre ce défi, il s'exige un effort conjoint au niveau communautaire ainsi que des États membres. Le Conseil de l'Europe a approuvé en 2007 une résolution par laquelle oblige aux États Membres à assumer le nommé "triple vingt objectif" dans un terme non supérieur à 2020. Cet objectif a porté sur la réduction des émissions de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) à 20 %, l'augmentation de l'efficacité énergétique à 20 %, et que la production énergétique à l'Union européenne (UE) augmente de 20 % à partir des sources renouvelables. Dans le cas des biocarburants :

- "...un objectif minimale de 10 % de biocarburants dans la consommation totale d'essence et de gazole destinés au transport, cet objectif doit être réalisé d'ici à 2020 par tous les États membres, et avec un coût raisonnable. Il a été déclaré que le caractère contraignant de ce seuil se justifiait, à condition que la production ait un caractère durable, que les biocarburants de deuxième génération soient disponibles sur le marché et que la Directive de Qualité des Carburants soit modifiée pour prévoir des niveaux de mélange adéquats "

La proposition de modification de la Directive de Qualité des Carburants 98/70/EC (Union Européenne 2007), étant partiellement faite par la Directive 2003/17/EC (Union Européenne 2003), avait pour objectif de contribuer à réduire la pollution de l'air et les émissions de gaz à effet de serre provenant des combustibles de transport et des applications stationnaires.

Un autre pas dans la considération de l'importance des biocarburants dans l'UE est la Directive 2009/28/EC, relative au développement d'usage de l'énergie provenant des sources renouvelables (Union Européenne 2009), qu'elle établit, entre autres des énergies renouvelables, des plans d'action spécifiques pour les biocarburants. Cette Directive stimule vivement la promotion des critères de durabilité applicables aux

biocarburants et le développement des biocarburants de deuxième et troisième génération dans l'Union Européenne et dans le monde, ainsi que le renforcement de la recherche agricole et la création de connaissances dans ces domaines.

Cependant, tant pour les combustibles d'origine fossile que pour les nouveaux biocarburants, il est nécessaire de conjointement les exigences de qualité imposées par les règlements des diverses autorités (Union Européenne 2003; Petillion 2005; Union Européenne 2007; Union Européenne 2007; Ministère d'Industrie 2008) avec les intérêts du secteur privé des fabricants dans l'industrie (Worldwide Fuel Charter 2006; Worldwide Fuel Charter 2008; Worldwide Fuel Charter 2008).

On peut trouver une description de nouveaux combustibles et leurs mélanges avec des produits bioénergétiques dans plusieurs manuels de référence (Klass 1998; Elvers 2008; Reijnders and Huijbregts 2009; Mousdale 2010). Ces produits "neutres en carbone" (bioéthanol, biobutanol, biopropanol, ETBE (ethyl tertio-butyl ether), FAME, BtL (Biomass-to-Liquid), bio-DME (di-methyl ether), bio-DBE (dibutylether), FAEE, hydrogenated biocarburant,...) se fabriquent à partir de différentes ressources et différents processus, en utilisant des matières premières ou bien des sous-produits résiduels, qui ont des paramètres opérationnels variables et leur stockage peut provoquer la dégradation du combustible ainsi que des problèmes pour les moteurs et les systèmes de combustion (CONCAWE, 2009).

### 1.3 Panoramique des bioessences

#### Bioessences de 1<sup>ère</sup> génération (1G)

L'addition des composés oxygénés à une essence permet de remplacer des composés aromatiques de haut indice d'octane en maintenant quelques bonnes propriétés antidétonantes en essences sans plomb, en tenant d'avantage une combustion complète de l'essence dans des moteurs de combustion. La réduction des émissions de CO, des hydrocarbures imbrûlés, et d'autres polluants des gaz de combustion, ainsi que la réduction des composés organiques volatils, benzène, oxydes de nitrogène... représentent une étape positive pour un environnement plus propre. Les additifs oxygénés également jouent le rôle de véritables composants des carburants, en enlevant le rôle principal aux hydrocarbures et en modifiant le comportement du combustible. Les éthers et les alcools s'utilisent comme additifs oxygénés.

Parmi les alcools on peut souligner l'éthanol d'origine végétale (bioéthanol), qualifié comme biocarburant, dont l'addition aux essences améliore l'usage des combustibles renouvelables dans le transport. Dans l'UE ses principales matières premières sont la betterave, le blé, la gorgée et le maïs. Les sous-produits s'utilisent généralement comme une alimentation animale. Le bioéthanol se produit en Brésil à faible coût, à partir de la canne de sucre et généralement avec un meilleur bilan en ce qui concerne le gaz à effet de serre (Green-House Gaz, GHG). Dans les Etats Unies EE.UU., le maïs est la matière première du bioéthanol avec un bilan pire GHG.

Les mélanges supérieurs à 10 % ou à 15 % avec les hydrocarbures de la pétro-essence font nécessaires des petits changements dans les moteurs et la dérogation des limites d'émission d'hydrocarbures. Les 'blends' donnent le même rendement par km pour un même pouvoir calorifique que l'essence pure, mais l'éthanol a une faible densité énergétique. Les combustibles riches en éthanol (85% ou plus d'éthanol) précisent des moteurs adaptés, mais par contre ils sont capables de donner un meilleur rendement au moteur.

L'éthanol est très hygroscopique, ce qui oblige à faire un effort pour éviter la séparation des phases à basse température (séparation liquide-liquide) du mélange essence-bioéthanol-eau, et les problèmes dérivés de la pollution avec de l'eau, autant dans les étapes de transport comme le stockage dans les dépôts, ce qui peut comporter une destruction du pouvoir antidétonant des additifs oxygénés. L'ajout d'éthanol peut aussi augmenter la pression de vapeur du mélange essence-éthanol par rapport à la formulation de l'essence seul. D'autres problèmes résident dans son pouvoir dissolvant et corrosif, son incompatibilité avec des matériels plastiques déterminés, et une possible pollution rencontrée dans les installations logistiques.

Comme bioadditif antidétonant oxygéné originaire de la réaction du bioéthanol avec l'isobutylène, s'utilise le bio-ETBE (ethyl-tertio-butyl éther) qu'il s'ajoute, dans l'actualité, à l'essence à jusqu'à 7% v/v pour élever son indice d'octane, il est accepté par les fabricants d'automobiles, puisqu'il ne présente pas les problèmes du bioéthanol (*Sala Lizarraga and López-González 2002*).

## Bioessences de 2<sup>ème</sup> génération (2G)

Pratiquement, les biocarburants de deuxième génération peuvent être obtenus à partir de n'importe quelle forme de biomasse. S'ils procèdent des rejets forestiers ou agricoles ne font pas concurrence aux produits végétaux alimentaires.

Les processus de production de ces biocarburants 2G sont plus compliqués et coûteux et se trouvent encore dans l'étape d'épreuve. En revanche, ils emploient une matière première moins chère et ils émettent beaucoup moins du gaz à effet de serre que les biocarburants typiques de 1G car, d'une part, la croissance de la matière première demande l'application de moins de produits de soutien, et d'autre part, parce qu'ils peuvent être utilisés sous forme de chaleur des résidus de biomasse dans les procédés

Les processus thermochimiques de transformation de biomasse à combustibles liquides ("biomass to liquids", BTL) se fondent sur la gazéification du bois et dans la synthèse des combustibles de locomotion à partir de ce gaz. Les différents éléments: gazéification, séparation de gaz, synthèse Fischer- Tropsch, se connaissent déjà par d'autres applications industrielles, c'est pourquoi seulement on est besoin de son intégration (*Basu 2010*). Ceci veut dire qu'on peut prévoir son fonctionnement et son coût avec plus d'exactitude, mais par contre, comme ils sont déjà très améliorés, ils présentent moins de parcours pour une optimisation significative.

Les plus novatrices sont les processus de transformation de cellulose en éthanol (*Tan, Lee et al. 2008*), qui utilisent la paille ou la biomasse humide. Cependant, il faut changer la technologie pour la rendre compétitive, ce qui n'est pas prévisible en ce moment. Le biobutanol, qui s'il obtient des mêmes sources que le bioéthanol: canne de sucre, maïs, etc. de même que les produits ligno-cellulosiques (*Blaschek et al. 2010*), peut s'ajouter facilement aux essences existantes et aux essences avec le bioéthanol en raison de sa basse pression de vapeur. Il a un pouvoir calorifique plus proche à celui de l'essence que le bioéthanol et peut être ajouté aux essences actuelles avec une plus grande proportion (10% v/v en l'UE et 11,5% v/v en l'USA) dans les véhicules actuels. Il présente l'avantage additionnel d'être moins susceptible de produire la séparation des phases en présence d'eau que le mélange essence/éthanol et on peut le transporter plus facilement par un tube, et d'ailleurs c'est pour ça qu'il en permet de profiter mieux l'infrastructure actuelle de l'industrie pétrochimique.

De cette manière d'obtention des produits de grande valeur ajoutée, un pas en avance sera l'obtention de dibutyl éther (DBE) par un procédé de déshydratation catalytique du biobutanol. Ce DBE est un co-produit de grande valeur ajoutée et on peut l'utiliser pour augmenter l'indice de cétane du combustible diesel (Kotrba, 2005). Dans la mesure que le marché de diesel et biodiesel s'agrandit, cet additif peut représenter une partie significative de la viabilité technique et économique des installations de bioéthanol.

D'autres alcools ayant entre 3 et 7 atomes de carbone s'envisagent aussi comme possibles biocarburants (Mousdale, 2010). Bien qu'on ait l'habitude de l'envisager plutôt comme diluant, le biopropanol doit aussi être censé comme biocarburant (Luque, 2011). Moins toxique et moins volatil que le bio-méthanol, il a des propriétés intéressantes comme biocarburant sous n-propanol (1-propanol et 2-propanol), puisque on peut le produire à partir de la biomasse. Quelques procédés pour produire le biopropanol à partir de syngas (synthèse de gaz, un mélange de CO y H<sub>2</sub>) par catalyse ont été commercialisés par Syntec Biofuels (Laan et al. 2009). Il peut aussi être produit par fermentation microbienne de la biomasse cellulosique, de même que le biobutanol, par ce que le développement industriel des deux est très interrelié.

#### **1.4 Structure de la présente mémoire**

La présente mémoire est divisée en sept chapitres, chacun aborde un sujet spécifique du travail.

Dans le chapitre 1, on introduit brièvement une référence de l'actuel panorama des bioessences, et de l'intérêt du bio-dibutyl éther, bio-Butanol et bio-Propanol comme additifs oxygénés pour la reformulation des combustibles de locomotion.

Dans le chapitre 2, on présente une révision des bases théoriques de la thermodynamique classique des systèmes fluides multicomposants.

Dans le chapitre 3, on fait une description des deux équipements utilisés pour la mesure de la densité dans une large gamme de températures et pressions. La calibration a une importance directe dans la qualité des mesures et c'est pour cela qu'on explique la méthode employée, ainsi que l'estimation de l'incertitude de mesure pour chaque appareil.



Dans le chapitre 4, on présente les valeurs des densités obtenues aux différentes températures et pressions. On présente, sous forme des tableaux, les mesures des composés purs et des mélanges binaires étudiées. Ainsi, on montre graphiquement ses résultats, et les valeurs des volumes molaires d'excès des mélanges en fonction de la composition molaire. Pour conclure, on accompagne les ajustements aux correspondantes équations de corrélation de la densité et des volumes d'excès.

Dans le chapitre 5, on expose en détail la technique pour la détermination de l'enthalpie d'excès des mélanges fluides multicomposants avec le calorimètre de flux isotherme qu'on a désigné, l'ajustement des données obtenues, ainsi que l'estimation de l'incertitude de mesure.

Dans le chapitre 6, on recueille les valeurs expérimentales de l'enthalpie d'excès des systèmes binaires et ternaires étudiés. La présentation des données se fait exhaustivement avec des tableaux et des graphiques. On conclut avec les résultats des ajustements aux différentes équations et des modèles de corrélation de l'enthalpie d'excès.

Tous les chapitres de la mémoire s'accompagnent d'une section consacrée aux références bibliographiques consultées.

A base des résultats obtenus dans les différents chapitres, le chapitre 7 est un recueil des conclusions les plus remarquables.

## 1.5 Referencias / Références

- Aguilar F. 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, Tesis Doctoral, Universidad de Burgos (2010).
- Alonso, C. 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, Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (2002).
- Basu, P. Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory. Burlington, MA., Elsevier (2010).
- Blaschek, H. P., T. C. Edeji and J. Scheffran, Biofuels from agricultural wastes and byproducts, Ames, Iowa, Wiley-Blackwell (2010).
- Chamorro, C. R. 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, Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (1998).
- CONCAWE. Volatility and vehicle driveability performance of ethanol/gasoline blends: a literature review. Brussels, Belgium, Comisión Europea (2009).
- DuPont. Biobutanol fact sheet, DuPont-British Petroleum (2006).
- Elvers, B. Handbook of Fuels: Energy Sources of Transportation. Weinheim, Wiley-VCH Verlag (2008).
- Klass, D. L. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. San Diego, CA., Academic Press (1998).
- Kotrba, R. Ahead of the Curve. Ethanol Producer Magazine, November (2005).
- Laan, T., T. A. Litman and Steenblik, R. Biofuels – At what cost? Winnipeg, International Institute for Sustainable Development (2009).
- Luque, R., J. Campelo and J. Clark, Handbook of biofuels production, Cambridge, UK, Woodhead Publishing (2011).

- Ministerio de Industria, T. y. C. 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 (2008).
- Montero, E. A. Bases termodinámicas para el desarrollo de nuevas fluidas de mezclas combustibles conteniendo compuestos oxigenados, Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (1996).
- Mousdale, D. M. Introduction to Biofuels. Boca Raton, CRC Press. Taylor & Francis Group (2010).
- Petillion, F., VIEWLS Project. Report on the Legal Issues Regarding Biofuels for Transport. Brussels, Belgium, Comisión Europe (2005).
- Reijnders, L. and M. A. J. Huijbregts. Biofuels for Road Transport: A Seed to Wheel Perspective. London, Springer (2009).
- Sala Lizarrága, J. M. y L. M. López González. Plantas de Valorización Energética de la Biomasa. Logroño, Cásbil (2002).
- Segovia, J. J. 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, Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (1997).
- Tan, K. T., K. T. Lee, et al., Role of Energy Policy in Renewable Energy Accomplishment: The Case of Second Generation Bioethanol. Energy Policy (2008) 36, 3360-3365.
- Unión Europea. Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte (2003).
- Unión Europea. 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 (2007).
- Unión Europea. 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 (2007).

Unión Europea. Directiva 2009/28/EC del parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables (2009).

Vega, D. Caracterización termodinámica de combustibles líquidos de nueva generación con componentes renovables mediante un nuevo calorímetro isobárico de alta presión y medidas densitométricas, Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (2009).

Villamañán, M. A. Estudio termodinámico de mezclas líquidas Alcohol + Éter, Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (1979).

Worldwide Fuel Charter. Worldwide biofuels harmonisation (2006).

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

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

**TERMODINÁMICA DE SISTEMAS FLUIDOS**  
**MULTICOMPONENTES.**

2.1 Funciones Termodinámicas de Exceso y de Mezcla

2.2 Mezclas ideales y no ideales

2.3 Propiedades de exceso

2.4 Fuerzas intermoleculares

2.5 Referencias



## 2.1 Funciones Termodinámicas de Exceso y de Mezcla

El estudio de la termodinámica tuvo sus orígenes a mediados del siglo XIX, y aunque sus ecuaciones originales solo se aplicaban a un limitado número de fenómenos, como por ejemplo, las maquinas de calor, se quedan las bases para el estudio de problemas específicos. Los primeros científicos relacionados a la termodinámica estudiaban sistemas de un solo componente, así que no fue hasta la presentación del trabajo de J Willard Gibbs, cuando la termodinámica pudo ser aplicada en el estudio de sistemas multicomponentes.

El estudio termodinámico del estado líquido resulta de tremenda importancia tanto desde un punto de vista tecnológico como desde un punto científico. Para resaltar su importancia tecnológica baste recordar que la mayor parte de los procesos industriales tienen lugar en estado líquido, como por ejemplo, la extracción, la absorción, la destilación o la adsorción relacionan varias fases coexistiendo en equilibrio.

La Ingeniería Química moderna se enfrenta a diario a problemas que requieren el conocimiento de la ecuación de estado de un líquido puro o de una mezcla líquida, de la entalpía de vaporización, del equilibrio líquido vapor, de la capacidad calorífica, de entalpías, de densidad y un largo etcétera. Desde un punto de vista científico, el estudio del estado líquido resulta tremendamente interesante puesto que en gran medida es el estado de la materia peor comprendido en la actualidad.

Existen dos razones principales para el elevado número de trabajos experimentales y teóricos sobre las propiedades de las mezclas líquidas; la primera es que proporcionan un método para el estudio de las interacciones entre moléculas de especies diferentes; la segunda razón estriba en la aparición de fenómenos nuevos que no se manifiestan en las sustancias puras. Las propiedades de una mezcla líquida dependen de las fuerzas intermoleculares entre sus moléculas. La existencia de interacciones intermoleculares entre las diferentes moléculas provoca que las mezclas líquidas no se comporten de forma ideal; la extensión en la cual las mezclas se desvían de dicho comportamiento se expresa mediante las llamadas funciones termodinámicas de exceso. Mediante la información aportada por estas propiedades se puede comprender el efecto de las interacciones moleculares sobre la estructura del líquido, comprobando la intensidad de los diferentes tipos de interacción así como su variación con la composición, temperatura y presión.

El modelo de disolución ideal no representa convenientemente el comportamiento de la mayor parte de los sistemas de interés práctico; sin embargo, es importante no solo como un caso de validez para ciertos sistemas, sino también como referencia con la cual pueden compararse las mezclas no ideales (Smith y Van Ness, 1980).

## 2.2 Mezclas ideales y no ideales

Con frecuencia, se puede conseguir más fácilmente una descripción cuantitativa de la naturaleza idealizando previamente los fenómenos naturales, es decir, estableciendo un modelo simplificado, sea físico o matemático, que describa a grandes rasgos el comportamiento esencial. El comportamiento real se relaciona posteriormente con el modelo idealizado en varios términos correctores que pueden ser interpretados físicamente y que, a veces, pueden ser relacionados cuantitativamente con los detalles que fueron despreciados en el proceso de idealización (Prausnitz y col., 2000).

El modelo molecular de una mezcla líquida ideal es aquel en el cual las moléculas de distintas especies son tan semejantes unas a otras, que las moléculas de uno de los componentes pueden sustituir a las moléculas de otro componente sin que se produzca una variación de la estructura espacial de la mezcla o de la energía de las interacciones intermoleculares presentes (Levine, 1998).

El comportamiento ideal de las mezclas líquidas se caracteriza por el aumento de entropía del sistema al mezclarse las partículas; la entalpía y la energía interna de mezcla son nulas, y no existe cambio de volumen. En las mezclas ideales se producen interacciones, pero el promedio de las interacciones A-B en la mezcla es el mismo que el promedio de las interacciones A-A y B-B en los líquidos puros. Las mezclas no ideales, por el contrario, están formadas por moléculas para las que las interacciones A-A, A-B, B-B son todas diferentes.

Cuando se mezclan líquidos puros las interacciones específicas entre moléculas originan una entalpía de mezcla, y también aparece una contribución adicional al cambio de entropía. Todo ello debido a la forma en que las partículas de un tipo tienden a mantenerse unidas en vez de mezclarse libremente con las otras.



## 2.3 Propiedades de exceso

Unos de los campos más desconocidos en la Física actual es el estado líquido, dado que no existe una teoría microscópica que explique de forma adecuada el comportamiento de los líquidos moleculares a temperatura ambiente ni sus mezclas. Para realizar el estudio del comportamiento de estos fluidos debemos revisar los conceptos termodinámicos fundamentales empleados en el tratamiento de mezclas líquidas.

El estudio termodinámico de mezclas líquidas conduce a la determinación de las variaciones que presentan sus propiedades físicas con respecto a la idealidad. Estas variaciones se denominan “*funciones de exceso*” y son el resultado de interacciones moleculares, que tienen su origen en diversos factores estructurales y energéticos, que se manifiestan tanto en líquidos puros como en sus mezclas. Su conocimiento es imprescindible en el desarrollo y mejora de teorías de mezclas líquidas, las cuales permiten predecir los diferentes factores que condicionan las interacciones moleculares, responsables de los efectos térmicos y de transporte producidos en el proceso de una mezcla real.

Se define *función molar de mezcla*, para una mezcla con  $n$  componentes, como la variación que se produce en una función cuando tiene lugar una disolución, con respecto al valor que poseen los componentes puros a la misma presión y temperatura:

$$\Delta M_{mez} = M - \sum_i n_i M_{m,i}^* \quad (2.1)$$

siendo:

- $M$ : función de la disolución.
- $M_{m,i}^*$ : función del componente  $i$  puro.
- $n_i$ : número de moles del componente  $i$ .

La variación de la función molar de mezcla ideal viene dada por:

$$\Delta M_{mez}^{id} = M^{id} - \sum_i n_i M_{m,i}^* \quad (2.2)$$

Para esta función termodinámica de mezcla,  $\Delta M_{mez}$ , se define la *función termodinámica de exceso*,  $M^E$ , que representa la desviación, tanto positiva como negativa, del valor de cierta propiedad termodinámica de una disolución con respecto al que tendría una disolución ideal tomada como referencia. Es decir, se define *función de exceso* como la

diferencia existente entre la función de mezcla real y la correspondiente de mezcla ideal a la misma presión, temperatura y composición.

$$M^E = \Delta M_{mez} - \Delta M_{mez}^{id} \quad (2.3)$$

Si sustituimos en la expresión (2.3) las ecuaciones (2.1) y (2.2), obtenemos:

$$M^E = M - M^{id} \quad (2.4)$$

En el estudio de la termodinámica se entiende por mezcla ideal aquella que está compuesta por moléculas que se mezclan entre sí sin liberar o absorber energía y sin experimentar variación de volumen. Teniendo en consideración los conceptos termodinámicos que sobre disoluciones gaseosas ideales se poseen, en donde vemos que el concepto de *potencial químico*,  $\mu$ , juega un importantísimo papel, podemos establecer para cada uno de los componentes ( $i$ ) de una disolución líquida ideal, que a la temperatura  $T$ , presión  $p$  y composición  $x_i$ , dicho potencial químico viene dado por:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(x_i) \quad (2.5)$$

siendo:

- $\mu_i^*(T, p)$ : potencial químico del componente puro,  $i$ , a la misma presión y temperatura.
- $R$ : constante de los gases.

Para considerar una disolución líquida como ideal no es necesario que la ecuación anterior sea válida en todo el intervalo de composición, basta con que la disolución se aproxime a la idealidad en un determinado intervalo de concentraciones. Las disoluciones que son ideales en todo el intervalo de concentraciones se denominan disoluciones perfectas.

De esta manera, el *potencial químico de mezcla* para el componente  $i$ , vendrá definido como la diferencia entre dicha magnitud y su valor en estado puro, tal y como se ve en la expresión:

$$\mu_i^{id} - \mu_i^*(T, p) = RT \ln(x_i) \quad (2.6)$$

en donde el término  $RT \ln(x_i)$  indica el cambio experimentado por el potencial químico del compuesto  $i$  de una disolución ideal en el proceso de mezcla.

La variación de la función molar de Gibbs para una mezcla ideal viene dada por:

$$\Delta G_{mez}^{id} = G - \sum_i n_i G_{m,i}^* \quad (2.7)$$

sabiendo que la energía de Gibbs de la disolución se puede expresar como:

$$G = \sum_i n_i \bar{G}_i \quad (2.8)$$

en donde  $\bar{G}_i$  es la energía de Gibbs molar parcial y que se define como:

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (2.9)$$

y que por definición, es igual al potencial químico de la disolución:

$$\bar{G}_i \equiv \mu_i \quad (2.10)$$

Podremos expresar la energía de Gibbs de la mezcla ideal únicamente en función del potencial químico:

$$\Delta G_{mez}^{id} = \sum_i n_i (\bar{G}_i - G_{m,i}^*) = \sum_i n_i (\mu_i^{id} - \mu_i^*(T, p)) \quad (2.11)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (2.6), la expresión anterior quedaría:

$$\Delta G_{mez}^{id} = RT \sum_i n_i \ln(x_i) \quad (2.12)$$

Partiendo de esta expresión, válida para una mezcla multicomponente ideal, pueden deducirse las demás magnitudes termodinámicas para dicha mezcla ideal.

- Volumen de mezcla ideal:

$$\Delta V_{mez}^{id} = \left( \frac{\partial \Delta G_{mez}^{id}}{\partial p} \right)_{T, n_i} = 0 \quad (2.13)$$

- Entalpía de mezcla ideal:

$$\Delta H_{mez}^{id} = -T^2 \left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G_{mez}^{id}}{T} \right)}{\partial T} \right] = 0 \quad (2.14)$$

- Entropía de mezcla ideal:

$$\Delta S_{mez}^{id} = - \left( \frac{\partial \Delta G_{mez}^{id}}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -RT n_i \ln(x_i) \quad (2.15)$$

- Energía interna de mezcla ideal:

$$\Delta U_{mez}^{id} = \Delta H_{mez}^{id} - pV_{mez}^{id} = 0 \quad (2.16)$$

Observando estas expresiones, se puede deducir que:

- En una mezcla ideal, todas las funciones termodinámicas de mezcla, son cero, excepto la entropía.
- Una mezcla ideal se forma espontáneamente, sin liberación o absorción de energía y sin variación de volumen.
- Para una mezcla ideal, la función de Gibbs molar de mezcla (Ec. 2.11), es negativa y la entropía molar de la mezcla (Ec. 2.15), es positiva para cualquier composición.

Estas condiciones sólo son válidas para disoluciones ideales, ya que difieren bastante para las disoluciones reales, a excepción de las mezclas isotrópicas, que se aproximan mucho a la idealidad. Debido a esto vamos a llevar a cabo un tratamiento análogo al empleado para la mezcla ideal, para ello introduciremos una magnitud teórica denominada *actividad*, que representa la concentración que tendría el soluto si su comportamiento fuese ideal.

Se denomina *coeficiente de actividad*,  $\gamma_i$ , de un componente  $i$  de una mezcla real, como la relación existente entre la actividad,  $a_i$ , y la concentración,  $x_i$  de dicho componente:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (2.17)$$

Como se puede observar cuando  $\gamma_i$  es igual a la unidad, y por lo tanto  $a_i = x_i$ , se describe el comportamiento de un componente en una disolución ideal.

De esta manera, el potencial químico del componente  $i$  de una mezcla real viene expresado como:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(a_i) \quad (2.18)$$

Si expresamos la ecuación anterior en función del coeficiente de actividad, tenemos una medida cuantitativa de la desviación existente entre los componentes real e ideal:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(x_i \gamma_i) \quad (2.19)$$

Haciendo uso de la ecuación (2.18), al igual que en el caso de las disoluciones ideales, se pueden determinar las funciones de mezcla para las disoluciones reales. Así la función de Gibbs es:

$$\Delta G_{mez} = \sum_i x_i \mu_i - \sum_i x_i \mu_i^*(T, p) = RT \sum_i n_i \ln(x_i \gamma_i) \quad (2.20)$$

y a partir de esta ecuación se deducen las demás funciones termodinámicas para una mezcla real.

- Volumen de mezcla real:

$$\Delta V_{mez} = \left( \frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial p} \right) = RT \sum_i n_i \left( \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial p} \right)_T \quad (2.21)$$

Entalpía de mezcla real:

$$\Delta H_{mez} = -T^2 \left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G_{mez}}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -RT^2 \sum_i n_i \left( \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T} \right)_p \quad (2.22)$$

- Entropía de mezcla real:

$$\Delta S_{mez} = - \left( \frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial T} \right)_p = -R \sum_i n_i \ln(x_i \gamma_i) - RT \left( \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T} \right)_p \quad (2.23)$$

Energía de mezcla real:

$$\Delta U_{mez} = \Delta H_{mez} - p \Delta V_{mez} \quad (2.24)$$

Una vez conocidas las magnitudes termodinámicas de mezcla y las correspondientes magnitudes de mezcla ideal podemos obtener las diferentes funciones de exceso. Para su obtención cabe destacar que las propiedades de mezcla para una disolución ideal son todas nulas a excepción de las funciones de Gibbs y de la entropía, por lo tanto, las propiedades de exceso serán idénticas a las propiedades de mezcla, excepto para esas funciones.

Así las funciones de exceso vienen expresadas como:

- Energía de Gibbs de exceso:

$$G^E = \Delta G_{mez} - \Delta G_{mez}^{id} = RT \sum_i n_i \ln(\gamma_i) \quad (2.25)$$

- Volumen de exceso:

$$V^E = \Delta V_{mez} - \Delta V_{mez}^{id} = \Delta V_{mez} = RT \sum_i n_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T \quad (2.26)$$

- Entalpía de exceso:

$$H^E = \Delta H_{mez} - \Delta H_{mez}^{id} = \Delta H_{mez} = -RT^2 \sum_i n_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \quad (2.27)$$

- Entropía de exceso:

$$S^E = \Delta S_{mez} - \Delta S_{mez}^{id} = \Delta S_{mez} = -R \sum_i n_i \ln(\gamma_i) - RT \sum_i n_i \left( \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T} \right)_p \quad (2.28)$$

- Energía interna de exceso:

$$U^E = H^E - pV^E = -RT^2 \sum_i n_i \left( \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T} \right)_p - pRT \sum_i n_i \left( \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial p} \right)_T \quad (2.29)$$

La determinación de las funciones de exceso, haciendo uso de las expresiones anteriores en función del coeficiente de actividad, es un muchas ocasiones complicado y los resultados que se obtienen resultan imprecisos, siendo esto debido en gran medida a la complejidad que implica el cálculo matemático.

Existen ciertos procedimientos experimentales que permiten determinar de forma más directa las funciones termodinámicas de exceso, lo cual constituye el objeto del presente trabajo. Así se puede calcular el volumen de exceso de una mezcla de la siguiente forma:

$$V^E = \Delta V_{mez} - \Delta V_{mez}^{id} = \Delta V_{mez} = V - \sum_i n_i V_{m,i}^* \quad (2.30)$$

siendo:

- $V$ : volumen de la mezcla.
- $V_{m,i}^*$ : volúmenes molares de los componentes puros.

La determinación experimental de los volúmenes de exceso, se ha realizado de forma indirecta, mediante medidas de densidad tanto de la mezcla como de los líquidos puros.

Se puede definir la variación de la entalpía molar de mezcla como:

$$H^E = \Delta H_{mez} - \Delta H_{mez}^{id} = \Delta H_{mez} = H - \sum_i n_i H_{m,i}^* \quad (2.31)$$

donde:

- $H$ : entalpía molar de la mezcla.
- $H_{m,i}^*$ : entalpía molar del componente puro.

A la temperatura de la experiencia las entalpías de los componentes puros son nulas, por lo tanto, el calor molar de mezcla será igual a la entalpía final de la disolución por mol de mezcla formada, y como además  $H_{mezcla} = H^E$ , podemos concluir que la entalpía molar de exceso coincide con el calor molar de mezcla a presión constante, determinándose generalmente por métodos calorimétricos.

## 2.4 Fuerzas intermoleculares

Los sistemas estudiados son mezclas de compuestos orgánicos, no electrolíticos, en estado líquido y que no reaccionan químicamente entre sí. Las propiedades tanto de los compuestos como de sus mezclas dependen de las interacciones intermoleculares que se producen. Estas interacciones dependen de factores estructurales y de factores energéticos.

Todo proceso de mezcla va acompañado de una ruptura de estructuras y la posterior formación de otras nuevas. Es por este motivo que el conocimiento termodinámico de estos procesos y del proceso energético global, suministra información precisa sobre la naturaleza e intensidad de dichos enlaces, es decir, información sobre las distintas fuerzas intermoleculares presentes en el seno de la mezcla líquida.

El enlace covalente es la unión que explica el mantenimiento de la unidad estructural de un compuesto orgánico. Además de este enlace intramolecular se pueden dar interacciones entre las moléculas, que son mucho más débiles que los enlaces covalentes, pero que a menudo son las responsables de las propiedades físicas de los compuestos orgánicos. Este tipo de interacciones intermoleculares son de especial importancia en el estado sólido y en el estado líquido, situaciones en las que las moléculas están en íntimo

contacto. Los puntos de fusión, de ebullición y las solubilidades de los compuestos orgánicos muestran los efectos de estas fuerzas.

Hay varios tipos principales de interacciones intermoleculares que hacen que las moléculas se asocien para formar sólidos y líquidos:

- *Fuerzas electrostáticas*, que se producen entre partículas cargadas (iones) y entre dipolos permanentes, cuadripolos y multipolos de orden superior.

Las fuerzas de Van der Waals son fuerzas intermoleculares de tipo electrostático que se establecen tanto entre moléculas polares como no polares

- *Fuerzas de inducción*, van a tener lugar entre un dipolo permanente (o cuadripolo) y un dipolo inducido, es decir, un dipolo inducido en una molécula con electrones polarizables.

En el estado líquido el resultado de la orientación positivo-negativo es una fuerza de atracción neta que mantiene unidas a las moléculas. Para pasar del estado líquido al gaseoso debe superarse esta fuerza de atracción intermolecular, lo que explica el que los compuestos muy polares tengan mayores calores de evaporación y mayores puntos de ebullición que los compuestos menos polares.

- *Fuerzas de dispersión y de repulsión*, que se dan entre moléculas no polares.

- *Fuerzas específicas (químicas)*, que son las responsables de asociaciones y solvataciones, es decir, de la formación de enlaces químicos muy débiles. Los enlaces de hidrógeno y los complejos de transferencia de carga son los mejores ejemplos de este tipo de fuerzas.

El enlace de hidrógeno no es un enlace verdadero sino una forma especialmente fuerte de atracción entre dipolos. Un átomo de hidrógeno puede participar en un puente de hidrógeno si está unido a oxígeno, nitrógeno o flúor, porque los enlaces O-H, N-H y F-H están muy polarizados dejando al átomo de hidrógeno con una carga parcial positiva. Este átomo de hidrógeno tiene una gran afinidad hacia electrones no compartidos y forma agregados intermoleculares con los electrones no compartidos de los átomos de oxígeno, nitrógeno y flúor.

Aunque el enlace de hidrógeno es una forma de atracción intermolecular, es mucho más débil que un enlace covalente normal. La energía de este tipo de interacción puede oscilar entre 8 y 40 kJ/mol.



Así las fuerzas intermoleculares influyen de la siguiente manera en las propiedades físicas de los compuestos orgánicos:

\* *Punto de ebullición*. El punto de ebullición de un compuesto es la temperatura a la cual el compuesto líquido se convierte en gas. Para que un compuesto se vaporice, las fuerzas que mantienen las moléculas unidas unas a otras deben romperse. Esto significa que el punto de ebullición de un compuesto depende de la atracción entre las moléculas, de manera que si las moléculas se mantienen unidas por interacciones fuertes, se necesitará mucha energía para separar las moléculas unas de otras y el compuesto tendrá el punto de ebullición muy alto. Por otra parte, si las fuerzas intermoleculares son débiles, se necesitará una cantidad de energía relativamente baja para separar las moléculas unas de otras, y el compuesto tendrá el punto de ebullición bajo.

Los alcanos constituidos por moléculas apolares, tienen puntos de ebullición relativamente bajos porque las atracciones intermoleculares se deben a la interacción entre dipolos inducidos (fuerzas de dispersión de London), y este tipo de interacciones son de carácter débil. Las fuerzas de dispersión de London son proporcionales a la superficie de contacto entre las moléculas lo que explica que los alcanos formados por moléculas lineales (mayor superficie de contacto) tenga mayores puntos de ebullición que sus isómeros formados por moléculas ramificadas (menor superficie de contacto).

Los puntos de ebullición de los éteres, ésteres, haluros de alquilo, y en general de las moléculas con heteroátomos, son más altos que los de los hidrocarburos de similar peso molecular debido a la presencia de interacciones intermoleculares dipolo-dipolo, que son más intensas que las interacciones de London.

\* *Punto de fusión*. Es la temperatura en que un sólido se convierte en líquido. El factor determinante del punto de fusión es el empaquetamiento de las moléculas en la red cristalina: cuanto mejor se ajusten al cristal mayor será la energía necesaria para romper la red, y por tanto, mayor será el punto de fusión.

Además de afectar a los puntos de ebullición y de fusión, las fuerzas intermoleculares determinan la solubilidad de los compuestos orgánicos.

## 2.5 Referencias

- Abbott M. M., O'Connell J. P., Twenty Rensselaer Students, Chem. Eng. Educ. (1994) 28, 18-23 y 77.
- Abboud J. L. M., Notario R., Pure Appl Chem. (1994) 71(4), 645-718.
- Acree W. E., Thermodynamic Properties of Nonelectrolyte solutions, Ed. Academic Press, Inc, Orlando, FL. (1984).
- Criado-Sancho M. and J. Casas-Vazquez. Termodinámica química y de los procesos irreversibles. Madrid, Addison-Wesley Iberoamericana (1997).
- Flory, P. J., J. Chem. Phys. (1942) 10, 51.
- Margules, M., Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. kl. II (1895) 104, 1243.
- Poling, B. E., J. M. Prausnitz, et al., The Properties of Gases and Liquids. New York, Mc-Graw Hill (2000).
- Prausnitz, J., R. N. Lichtenthaler, et al., Termodinámica molecular de los equilibrios de fases Prentice-Hall (2000).
- Redlich, O., A. T. Kister, et al., Chem. Eng. Sym. Ser. (1952) 48(2), 49.
- Reid, R. C., I. M. Prausnitz, et al., The Properties of Gases and Liquids. New York, Mc-Graw Hill (1987).
- Renon, H. and J. M. Prausnitz, Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. AIChE Journal (1968) 14, 135-144.
- Van Laar, J. J., Über Dampfspannungen von Binären Gemischen. Z. Phys. Chem. (1913) 83, 599-608.
- Van Ness, H. C., Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions. Oxford, Pergamon Press (1964).

**DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA**  
**DENSIDAD A ALTA PRESIÓN**

3.1 Introducción

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

3.2.1 Descripción del densímetro del laboratorio de Ingeniería Energética de  
la Universidad de Burgos

3.2.2 Descripción del densímetro del laboratorio de fluidos Complejos de la  
Universidad de Pau

3.3 Calibración

3.4 Ajuste de los datos experimentales

3.5 Propiedades derivadas

3.6 Referencias



### 3.1 Introducción

Como hemos indicado, cuando se produce la mezcla de dos o más líquidos, no reaccionantes, se originan alteraciones en las magnitudes físicas de los componentes puros que pueden afectar a las magnitudes termodinámicas en la que aquellas intervienen.

Es el caso particular de la densidad, que es una de las magnitudes físicas más utilizadas para caracterizar las sustancias puras y, además, es el factor determinante para el cálculo de otras magnitudes físicas derivadas. También sucede con el volumen molar de mezcla, en donde se reflejan los cambios en las fuerzas intermoleculares que provocan alteraciones en la mayor o menor ocupación de moléculas de un determinado volumen, provocando una desviación de la idealidad.

Según lo visto en el capítulo 2, el volumen molar de exceso de una mezcla de líquidos se define como:

$$V_m^E = V_{mez} - \sum_i^N x_i V_i^* \quad (3.1)$$

en donde:  $x_i$ : fracción molar del líquido  $i$ .

$V_i^*$ : volumen molar del líquido  $i$ .

$V_{mez}$ : volumen molar real de la mezcla.

Dada la relación existente entre la densidad,  $\rho$ , de una sustancia, su masa  $m$  y el volumen ocupado  $V$ :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

el volumen de exceso se puede expresar en función de las densidades medidas de los componentes puros y de su mezcla, mediante la ecuación:

$$V^E = \sum_i^N x_i M_i \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right) \quad (3.3)$$

siendo:  $x_i$ : fracción molar del líquido  $i$ .

$M_i$ : masa molecular del líquido  $i$ .

$\rho_i$ : densidad del componente  $i$ .

$\rho$ : densidad de la mezcla.

Si el volumen de exceso, desde el punto de vista microscópico, depende fundamentalmente de las interacciones existentes entre las moléculas de los líquidos, y estas interacciones pueden detectarse por medidas de la densidad de la mezcla y de los componentes puros, es evidente que esta técnica podría facilitarnos información acerca de las transformaciones producidas a nivel microscópico.

En este tipo de sistemas, mezclas no reaccionantes, son diversos los factores que influyen en la aparición de los cambios indicados, considerándose que es una combinación de tales factores la causante del efecto final analizado, destacando entre ellos:

- Diferencia en la forma, tamaño y polaridad de las moléculas.
- Cambios en la estructura y orientación de las moléculas.
- Formación o ruptura de nuevas asociaciones moleculares.
- Modificación de las fuerzas intermoleculares existentes.

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

Para llevar a cabo la determinación de los volúmenes de mezcla se pueden emplear dos métodos distintos:

*Métodos indirectos:* se basan en la medida de la densidad de los líquidos puros, así como la de sus mezclas a diferentes concentraciones. Dichas medidas se pueden efectuar siguiendo distintas técnicas experimentales como las picnométricas, (Jiménez 1971; Bauer y Lewin, 1971; y Macurdy, 1971) y las densimétricas de oscilación mecánica, requiriendo ambas un riguroso control de la temperatura y desgasificación de los productos.

*Métodos directos:* en los que se mide el volumen que ocupa una mezcla y se compara con el ocupado por cantidades conocidas de los distintos líquidos mezclados. Para ello se usan dos tipos de dilatómetros, que operan a temperatura constante:

- Simples, que miden un único valor de volumen de mezcla para cada composición, destacando los de (*Duncan et al., 1966; Orwoll y Flory, 1967; Battino, 1971 y el de Dickinson y McLure, 1975*).

- De dilución continua, que permiten realizar medidas continuas a diferentes concentraciones, destacando entre ellos los de (*Stokes et al., 1970; Tanaka et al., 1975 y Kumarán et al., 1977, 1982 y 1983*).

### **Densímetro de oscilación mecánica**

De entre las técnicas anteriormente mencionadas, se ha empleado para este trabajo, debido a su sencillez y a los buenos resultados que permite obtener, la técnica indirecta de la densimetría de oscilación mecánica para llevar a cabo la determinación experimental del volumen molar de exceso. El principio de funcionamiento de esta técnica está basado en las leyes que rigen el movimiento armónico simple y ha sido analizado por diversos investigadores (*Kratky et al. 1969; Handa et al. 1979 y 1981; Takenaka et al., 1980*) y consiste en medir el periodo natural de vibración de un tubo que contiene el líquido cuya densidad se quiere conocer, y que es función de la masa del tubo y de la masa del líquido que contiene en su interior. El oscilador es un tubo hueco con forma de diapasón construido con un material sólido e inerte. La dirección de oscilación es perpendicular al plano, eliminándose así posible vibraciones elípticas que pudieran surgir, a la vez que se facilita la operación de llenado y limpieza del aparato.

El primer densímetro basado en estas ideas fue diseñado por Kratky (*Kratky et al. 1969 y 1973*), el cual usaba como vibrador un tubo de vidrio vacío, en forma de “U”. Posteriormente, en 1974, Picker et al. diseñaron un densímetro con el mismo principio, pero el oscilador era un tubo de acero inoxidable en forma de V, capaz de alcanzar el equilibrio térmico más rápidamente que el vidrio. Para medidas analíticas, Henning et al. 1973 diseñaron un densímetro que permite obtener medidas automáticamente. Un densímetro basado en el de Kratky ha sido comercializado por la casa Anton Paar (Graz, Austria).

En nuestro caso, para determinar los volúmenes molares de exceso por medida indirecta de la densidad de mezcla, hemos trabajado sobre dos equipos del densímetro del mismo

modelo DMA HPM: uno está en el Laboratorio de Fluidos Complejos de la Universidad de Pau y el otro está en el Laboratorio del Grupo de Termodinámica del Departamento de Ingeniería Electromecánica de la Universidad de Burgos.

Este modelo del densímetro ofrece múltiples ventajas, como son:

- Pequeño volumen de muestra requerido
- Amplio intervalo de temperaturas y presiones de operación
- Alta precisión en la medida
- Fácil manejo
- Rapidez en la medida
- Visualización digital del período
- Escaso mantenimiento

En el presente capítulo se expone el principio de funcionamiento de los dos densímetros 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 de cada densímetro.

Por último se refiere la bibliografía utilizada.

### **3.2 Técnica experimental de medida de la densidad a alta presión.**

El aparato experimental utilizado en Laboratorio de Ingeniería Energética de Burgos (L. I. E. B) es básicamente el mismo utilizado en el Laboratorio de Fluidos Complejos de Pau (L. F. C. P).

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 y el control y medida de la temperatura.

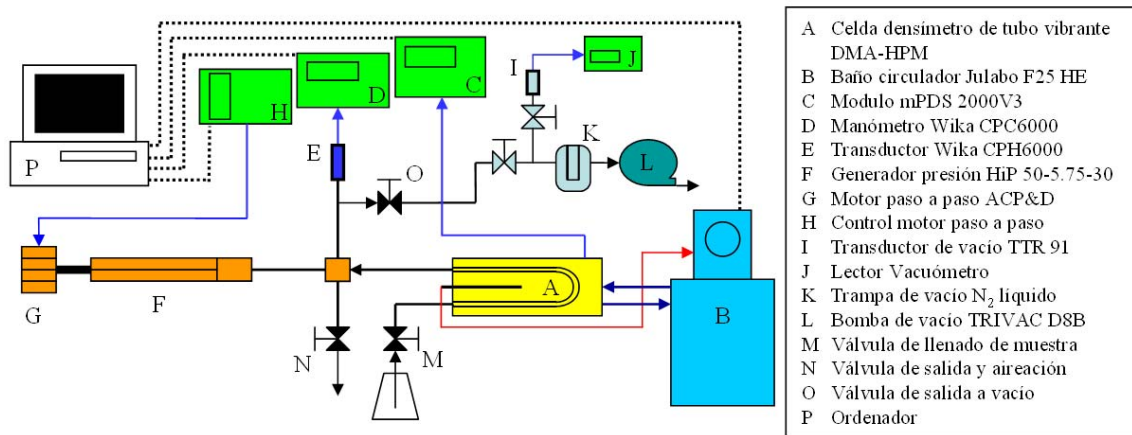


La parte fundamental del sistema es *la celda de medida*, un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM, en un rango  $0-3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , con una resolución de  $10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , que permite la medida en un rango de temperatura de 263.15 - 473.15 K y presión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

### **3.2.1 Descripción del densímetro del laboratorio de Ingeniería Energética de la Universidad de Burgos**

En la figura 3.1 puede observarse un esquema general del sistema.



**Figura 3.1** Esquema del sistema de medida  $\rho(p,T)$  automático.

En la figura 3.2 se muestra una imagen general del sistema de medida y sus elementos.



**Figura 3.2** 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 3.3** Termómetro Pt 100. Se encuentra alojado en el módulo DMA HPM

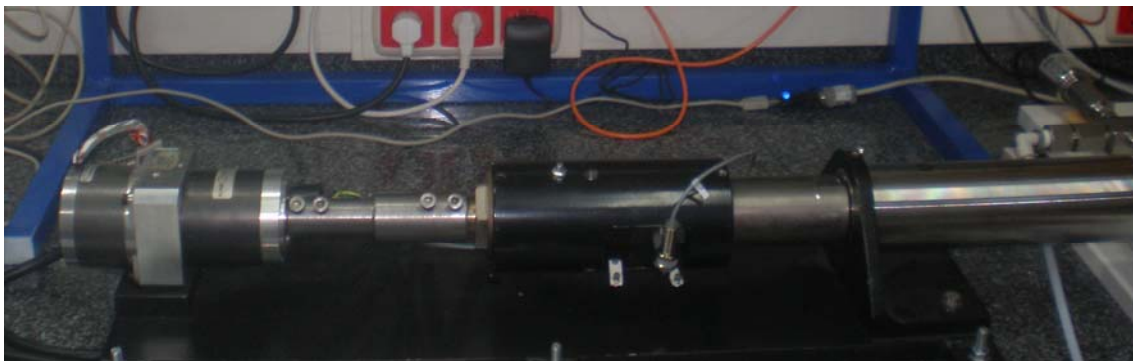
El sistema de control es propio del baño termostático, y utiliza como sonda de temperatura de control una Pt100 de cuatro hilos, como la de la figura 3.3, inserta en el interior de la unidad DMA HPM, en una cavidad situada para tal efecto en el plano en U del oscilador mecánico. Esta sonda ha sido calibrada en el laboratorio, con un baño de calibración ASL, de estabilidad mejor que  $\pm 0.005$  °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<sub>2</sub>O 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  $\Omega$  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  $\pm 0.042 \text{ MPa} = \pm 0.026 \%$  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 70 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.

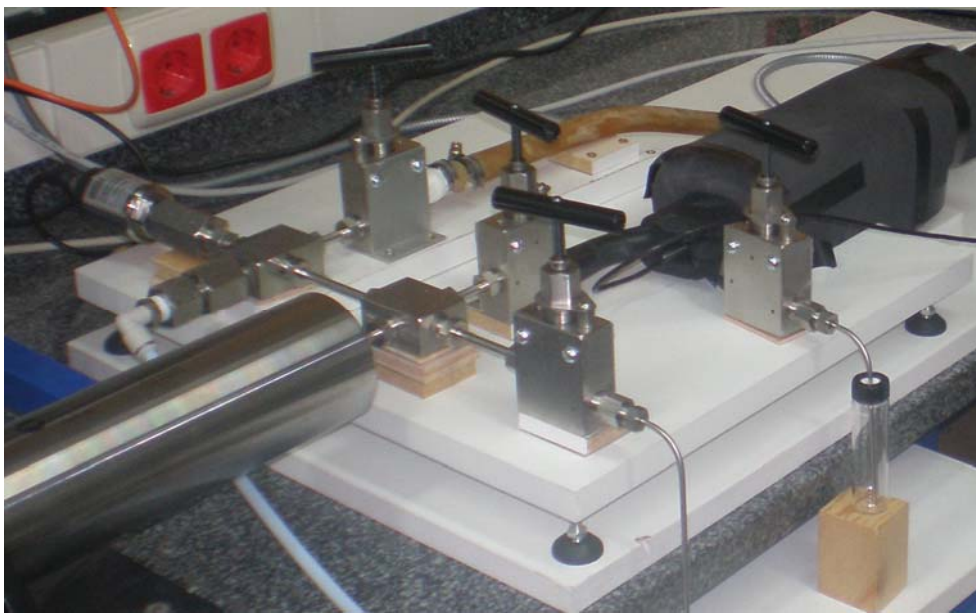


**Figura 34** Detalle del sistema de presión: motor paso a paso, reductora, acoplamiento, generador de presión, sensor de posición, cabeza de seguridad y transductor de presión.

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 3.4, 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 3.5, son válvulas de aguja para alta presión HiP, hasta 200 MPa de presión máxima y con conexiones HF4 a tubo ¼”.



*Figura 3.5 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 3.6 se puede ver la línea de vacío, compuesta por el tubo de vacío; un vacuómetro Leybold Vakuuum Thermovac TTR91; una trampa fría con nitrógeno líquido y la bomba rotativa de vacío Leybold Trivac D8B.



*Figura 3.6 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 3.1

**Tabla 3.1** Características de la instrumentación de control del densímetro automático.

Densímetro Anton Paar DMA HPM	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumen de muestra en la celda: 2 ml.</li> <li>• Rango temperatura: -10°C - 200°C</li> <li>• Rango presión: 0 – 1400 bar</li> <li>• Rango de medida: 0 – 3 g/cm<sup>3</sup></li> <li>• Resolución: 1·10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup></li> <li>• Repetibilidad: 1·10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup></li> <li>• Incertidumbre: aprox. ± 1·10<sup>-4</sup> g/cm<sup>3</sup></li> <li>• Incertidumbre a alta presión: ± 1·10<sup>-3</sup> g/cm<sup>3</sup></li> </ul>
Baño termostático JULABO F25 HE	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidad: 4 l.</li> <li>• Rango operación: -28°C - 200°C</li> <li>• Resolución: 0.01°C</li> <li>• Estabilidad en temperatura: ± 0.01°C</li> </ul>
Medidor presión WIKA CPH 6000 + Transmisor presión WIKA CPH 6000	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rango de medida: 0 - 1600 bar</li> <li>• Método de medida: manométrico</li> <li>• Resolución: 0.001 bar.</li> <li>• Incertidumbre: ± 0.42 bar =± 0.026% FS</li> </ul>
Vacuómetro Leybold Vakuum TTR91	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rango de medida: 5·10<sup>-4</sup> - 1000 mbar</li> <li>• Incertidumbre: 15% en 10<sup>-3</sup> a 100 mbar</li> </ul>
Balanza Sartorius BP 221S	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rango de medida: 0-200 gr.</li> <li>• Resolución: 0.0001 gr.</li> <li>• Exactitud: 0.0001 gr.</li> </ul>

#### a- 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  $\pm 0.0001$  gr. La incertidumbre estimada en la composición de la mezcla en fracción molar es de  $\pm 0.00004$ .

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  $10 \text{ cm}^3$ , y el proceso de llenado, se prepararon muestras de alrededor de  $22 \text{ cm}^3$ .

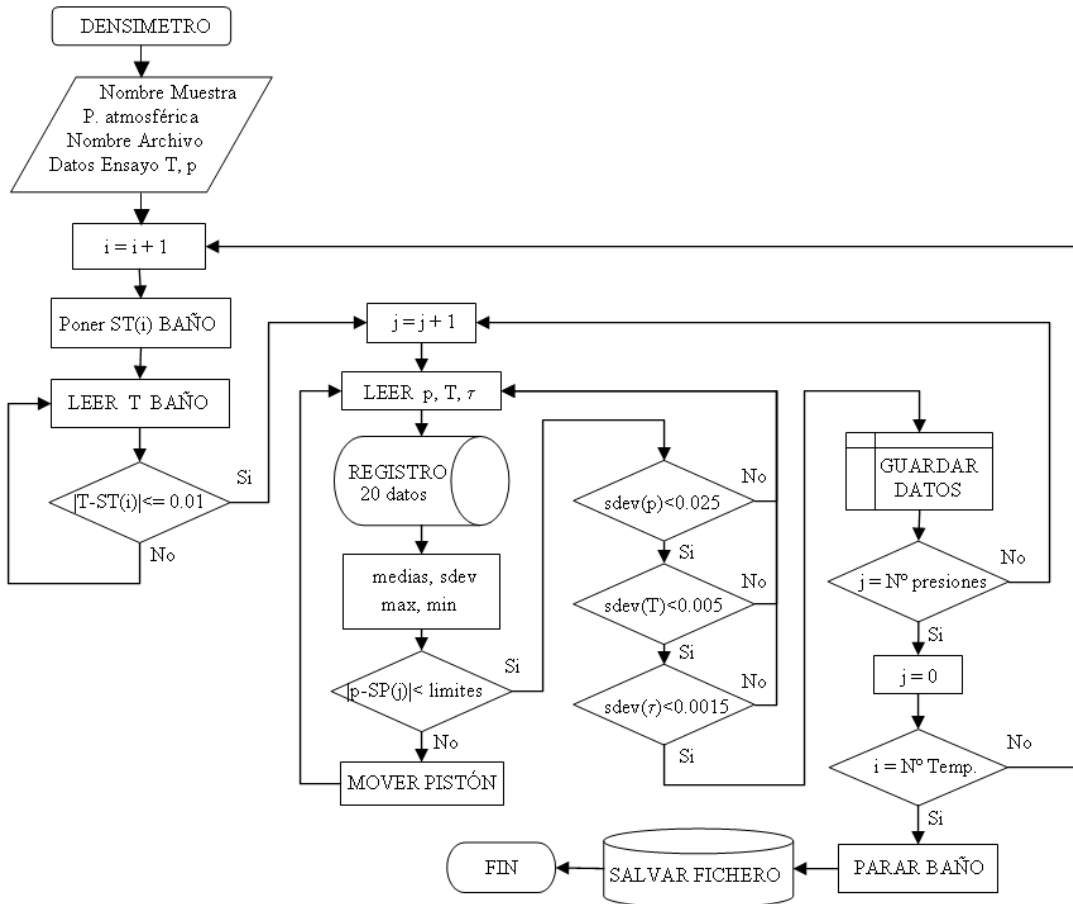
El llenado con la muestra del circuito de presión se realiza mediante succión, por lo que en primer lugar es necesario evacuar cualquier resto de fluido anterior existente en el sistema mediante la línea de vacío, conforme se explica al final de la sección. El tiempo empleado en la evacuación del sistema 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 isotermas 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 3.7.



**Figura 3.7.** 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  $\pm 0.01$  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  $1.5 \cdot 10^{-3}$   $\mu$ 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 et al. 1986).

## b- Precisión de las medidas

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 (3.4), 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 (3.5) y (3.8).

$$\rho(T, p) = \rho_{agua}(T, p) + \frac{\rho_{agua}(T, 0.1)}{\Lambda_{agua}^2(T, 0.1) - \Lambda_0^2(T)} [\Lambda^2(T, p) - \Lambda_{agua}^2(T, p)] \quad (3.4)$$

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:

$$A(T) = \frac{\rho_{agua}(T, 0.1 \text{ MPa})}{\Lambda_{agua}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \Lambda_0^2(T)} \quad (3.5)$$

La incertidumbre expandida (k=2) es

$$U(A(T)) = 2 \left[ \left( \frac{\partial A(T)}{\partial \rho_{agua}} \right)^2 u(\rho_{agua})^2 + \left( \frac{\partial A(T)}{\partial \Lambda_{agua}} \right)^2 u(\Lambda_{agua})^2 + \left( \frac{\partial A(T)}{\partial \Lambda_0} \right)^2 u(\Lambda_0)^2 \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

$$U(A(T)) = 2 \left[ \left( \frac{A(T)}{\rho_{agua}} \right)^2 u(\rho_{agua})^2 + \left( \frac{-2A^2(T)\Lambda_{agua}}{\rho_{agua}} \right)^2 u(\Lambda_{agua})^2 + \left( \frac{2A^2(T)\Lambda_0}{\rho_{agua}} \right)^2 u(\Lambda_0)^2 \right]^{1/2} \quad (3.7)$$

En donde  $\rho_{agua}$  y  $\Lambda_{agua}$  están evaluados en  $(T, 0.1 \text{ MPa})$ .

$$B(T, p) = \frac{\rho_{agua}(T, 0.1 \text{ MPa})}{\Lambda_{agua}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \Lambda_0^2(T)} \Lambda_{agua}^2(T, p) - \rho_{agua}(T, p) \quad (3.8)$$

La incertidumbre expandida (k = 2) es:

$$U(B(T, p)) = 2 \left[ \left( \frac{\partial B(T, p)}{\partial \rho_{agua}} \right)^2 u(\rho_{agua})^2 + \left( \frac{\partial B(T, p)}{\partial \Lambda_{agua}} \right)^2 u(\Lambda_{agua})^2 + \left( \frac{\partial B(T, p)}{\partial \Lambda_0} \right)^2 u(\Lambda_0)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.9)$$

en donde:

$$\frac{\partial B(T, p)}{\partial \rho_{agua}} = \frac{A(T)\Lambda_{agua}^2(T, p)}{\rho_{agua}(T, 0.1MPa)} - 1 \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial B(T, p)}{\partial \Lambda_{agua}} = 2A(T)\Lambda_{agua}(T, p) \left[ 1 - A(T) \frac{\Lambda_{agua}(T, 0.1MPa)\Lambda_{agua}(T, p)}{\rho_{agua}(T, 0.1MPa)} \right] \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial B(T, p)}{\partial \Lambda_0} = 2 \frac{\Lambda_0(T)A^2(T)}{\rho_{agua}(T, 0.1MPa)} \Lambda_{agua}^2(T, p) \quad (3.12)$$

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

$$U(\rho(T, p)) = 2 \left[ \left( \frac{\partial \rho(T, p)}{\partial A(T)} \right)^2 u^2(A(T)) + \left( \frac{\partial \rho(T, p)}{\partial \Lambda(T, p)} \right)^2 u^2(\Lambda(T, p)) + \left( \frac{\partial \rho(T, p)}{\partial B(T, p)} \right)^2 u^2(B(T, p)) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

$$U(\rho(T, p)) = 2 \left[ (\Lambda^2(T, p))^2 u^2(A(T)) + (2A(T)\Lambda(T, p))^2 u^2(\Lambda(T, p)) + u^2(B(T, p)) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

En base de los cálculos de la incertidumbre, en la Tabla 3.2 pueden estudiarse las incertidumbres asociadas a las constantes de calibración del equipo del L. I. E. de Burgos. En la Tabla 3.3 se refleja la incertidumbre asociada con la medida de la densidad realizada por el mismo equipo. 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 kg·m<sup>-3</sup>. 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 et al. 2006).

**Tabla 3.2** Cálculo de la incertidumbre asociada a las dos constantes de calibración. Usando EA-4/02 (1999) en el intervalo de temperaturas 283.15 - 343.15 K y presiones 0.1 - 70 MPa.

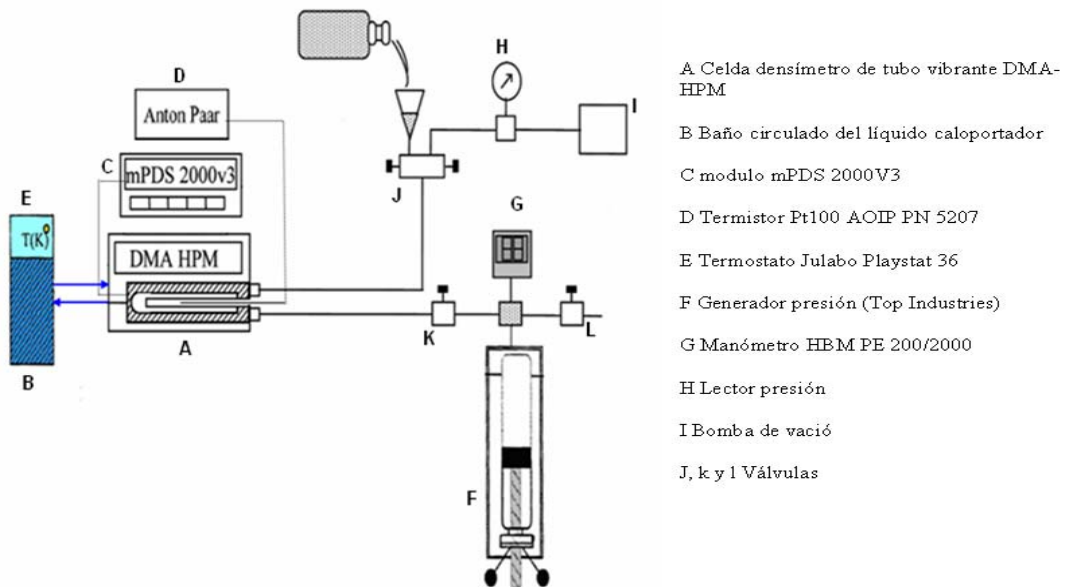
		Unidad	Estimación	Divisor	u(x)
					kg/m <sup>3</sup>
u( $\rho_{agua}$ )	Referencia material	kg/m <sup>3</sup>	0.01	$\sqrt{3}$	0.006
u(T)	Calibración	°C	0.020	2	0.0025
	Resolución		0.010	$2\sqrt{3}$	
	Repetibilidad		0.005	1	
u(p)	Calibración	MPa	0.02	2	0.014
	Resolución		0.01	$2\sqrt{3}$	
	Repetibilidad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

**Tabla 3.3** Cálculo de la incertidumbre asociada a la densidad experimental usando EA-4/02 (1999) y en el intervalo de temperaturas 283.15 - 343.15 K y presiones 0.1 - 70 MPa

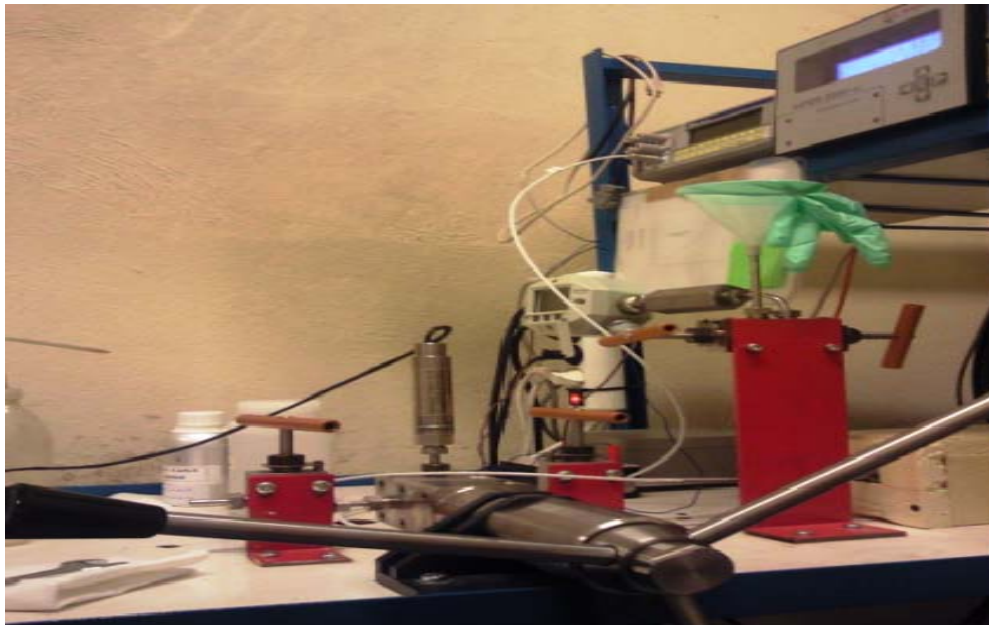
		Unidad	Estimación	Divisor	u(x)
					kg/m <sup>3</sup>
u(A)	Repetibilidad	$\mu\text{s}$	$5 \cdot 10^{-4}$	1	$7.5 \cdot 10^{-3}$
	Resolución		$1 \cdot 10^{-3}$	$2\sqrt{3}$	
u(T)	Calibración	°C	0.020	2	0.0025
	Resolución		0.010	$2\sqrt{3}$	
	Repetibilidad		0.005	1	
u(p)	Calibración	MPa	0.02	2	0.014
	Resolución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

### 3.2.2 Descripción del densímetro del laboratorio de fluidos Complejos de la Universidad de Pau

En la Figura 3.8 se muestra de forma esquemática del aparato experimental utilizado para la determinación de la densidad y en la Figura 3.9 se muestra una imagen general del sistema de medida y sus elementos.



*Figura 3.8: Esquema del sistema de medida  $\rho(p,T)$  automático.*



*Figura 3.9 Fotografía del equipo  $\rho(p,T,x)$  en su actual ubicación en el Laboratorio de Fluidos complejos de la Universidad de Pau.*

En este dispositivo, la unidad está termostada con un baño de circulación de aceite modelo Julabo Plystat 36 (Fisher Scientific), permitiendo la regulación de la temperatura con una estabilidad mayor que  $\pm 0.01$  K.

La medición de la temperatura  $T$  se hace por un termistor Pt 100 (AOIP PN 5207) colocado dentro de la cámara de alta presión con un incertidumbre  $\pm 0.05$  K.

El sistema de control de presión está compuesto por un sistema de medida de presión y un generador manual de la presión (Top Industries) con un volumen máximo de 12 ml y una presión máxima de trabajo de 200 MPa.

Las medidas de la presión  $p$  son efectuadas por un manómetro (HBM PE 200/2000) en contacto con el fluido estudiado con una incertidumbre conjunta de  $\pm 0.2$  MPa =  $\pm 0.1$  % del rango de medida. La presión se mantiene constante cuando la lectura no cambia durante el tiempo de la medición. La lectura de la presión se hace con una aplicación de LABview instalada en el ordenador.

Todos los conductos del circuito de presión, de aproximadamente 48 cm de longitud, han sido construidos con un tubo HiP de 1/4" de alta presión, hasta 400 MPa de presión máxima.

Las válvulas montadas en el sistema para las funciones del llenado y conexión a vacío, son de la marca Top Industries para altas presiones, hasta 200 MPa.

Las características de los diversos equipos e instrumentos de regulación y control del densímetro automático se recogen en la Tabla 3.4

**Tabla 3.4** Características de la instrumentación de control del densímetro automático.

Densímetro Anton Paar DMA HPM	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumen de muestra en la celda: 2 ml.</li> <li>• Rango temperatura: -10°C - 200°C</li> <li>• Rango presión: 0 – 1400 bar</li> <li>• Rango de medida: 0 – 3 g/cm<sup>3</sup></li> <li>• Resolución: <math>1 \cdot 10^{-5}</math> g/cm<sup>3</sup></li> <li>• Repetibilidad: <math>1 \cdot 10^{-5}</math> g/cm<sup>3</sup></li> <li>• Incertidumbre: aprox. <math>\pm 1 \cdot 10^{-4}</math> g/cm<sup>3</sup></li> <li>• Incertidumbre a alta presión: <math>\pm 1 \cdot 10^{-3}</math> g/cm<sup>3</sup></li> </ul>
Baño termostático JULABO Fisher Scientific Plystat 36	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidad: 4</li> <li>• Rango operación: -25 °C – 150 °C</li> <li>• Resolución: 0.1°C</li> <li>• Estabilidad en temperatura: <math>\pm 0.03</math>°C</li> </ul>

Medidor presión : manómetro (HBM PE 200/2000)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rango de medida: 0 - 1500 bar</li> <li>• Método de medida: manométrico</li> <li>• Incertidumbre: <math>\pm 0.2 \text{ MPa} = \pm 0,1\%</math></li> </ul>
Vacuómetro Trivac D4B Leybold	Vacio: $< 2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$
Balanza Sartorius	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resolución: 0.001 gr.</li> <li>• Exactitud: 0.001 gr.</li> </ul>

### a- Procedimiento experimental de medida

El llenado de la célula DMA requiere la aplicación del procedimiento siguiente. Mediante una bomba a vacío conectada a la válvula (J), se crea el vacío en todo el sistema, estando la válvula (K) abierta y la válvula (L) cerrada. El pistón del generador de presión está en posición de volumen mínimo del sistema. Una vez efectuado el vacío, se cierra la válvula (J), se separa la bomba a vacío y se instala en su lugar el embudo. Se dan golpecitos con cuidado al embudo para hacer vibrar el líquido estudiado y evitar las burbujas del aire. A continuación se abre la válvula (J), y se aspira el fluido en todo el sistema gracias al vacío. Se purgan algunas gotas del fluido por la válvula (L), siempre para evitar la inclusión de burbujas del aire en el líquido, lo que tendría como consecuencia perturbar la medida posterior y privarle de toda fiabilidad. Después, se continúa llenando el sistema con el líquido moviendo el pistón de la bomba desde la posición del volumen mínimo a la posición del volumen máximo del sistema. Al cambiar la muestra, se purga el sistema del anterior líquido y se llena de la misma forma el sistema con un disolvente (éter de petróleo). Esta limpieza es realizada al menos en dos rellenos sucesivos de disolvente en caliente y a presión. Se comprueba a continuación la limpieza del sistema mediante la lectura del valor del período medido una vez alcanzado el vacío.

### b Precisión de las medidas

Respecto de la medida de esta temperatura, con un termómetro PHP602 AOIP la incertidumbre es  $\pm 0.05 \text{ K}$  por encima de  $353.15 \text{ K}$ , y con un termómetro Anton-Paar CKT100 la incertidumbre es  $\pm 0.01 \text{ K}$  entre  $293.15 \text{ K}$  y  $353.15 \text{ K}$ . Por encima de la presión atmosférica, la presión se mide con un transmisor de presión digital (Presens



Precise Gold Plus) con una incertidumbre de  $\pm 0.015$  MPa (1/10000 de la escala completa).

Teniendo en cuenta la incertidumbre de la temperatura, la presión, el período de oscilación de medición de agua, vacío y los sistemas estudiados, y la exactitud de la densidad del agua, la incertidumbre experimental total de los valores de densidad obtenidos se estima en  $\pm 0.5$  kg·m<sup>-3</sup>.

Esta incertidumbre es similar a la citada en varios estudios (*Watson et al. 2006*, *Comuñas et al. 2008*, *Zéberg-Mikkelsen et al. 2005*, *Milhet et al. 2005*, *Miyake et al. 2008*).

En las condiciones de  $p$  y  $T$  estudiados, los valores de la densidad del agua (se utiliza para la calibración) tienen una incertidumbre de  $\pm 0.003$  %.

Sin embargo, para las medidas a la presión atmosférica a  $T = 373.15, 383.15, 393.15$  y  $403.15$  K, utilizamos el decano como líquido de referencia. La incertidumbre de los datos de la densidad del decano reportada en TRC (Thermodynamic Tables, 1999) (del orden de  $0.0001$  g·cm<sup>-3</sup>) es mayor que la del agua y por lo tanto para los 2 puntos de referencia a  $373.15$  K y  $383.15$  K, a  $p = 0.1$  MPa la incertidumbre total se estima menor de  $0.5$  %.

Las mezclas fueron preparadas justo antes de llenar la celda pesando a la presión atmosférica y temperatura ambiente con una balanza Sartorius de precisión  $\pm 0.001$  g. Para cada mezcla, se prepara una muestra de  $50$  g con una incertidumbre menor de  $\pm 6 \cdot 10^{-5}$  en la fracción molar.

### 3.3 Calibración del densímetro

El principio de la medida consiste en deducir la densidad de la muestra líquida a partir de la medida del período de oscilación del tubo de acero con forma de U que lo contiene. El tubo tiene un volumen interno  $V_{\text{int}}(p, T)$  desconocido y una masa desconocida  $M_0$  pero fija. Este diapason se llena con el líquido cuya densidad  $\rho$  (a  $p, T$  dadas) debe estudiarse y después el conjunto se excita de manera no amortiguada. El fenómeno puede ser modelizado como un cuerpo de masa  $M$  al que se hace oscilar sin fricción en la extremidad de un resorte cuyo coeficiente de rigidez  $C$ , constante, es el del diapason.

La frecuencia del oscilador con un grado de libertad se define como:

$$f = \frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M_0 + \rho V_{\text{int}}}} \quad (3.15)$$

El período de las oscilaciones  $\Lambda$  se puede expresar por:

$$\rho = A(p, T)\Lambda^2 + B(p, T) \quad (3.16)$$

Con 
$$A(p, T) = \frac{C(p, T)}{4\pi^2 V_{\text{int}}(p, T)} \quad (3.17)$$

$$B(p, T) = \frac{-M_0}{V_{\text{int}}(p, T)} \quad (3.18)$$

A y B son constantes del aparato que en teoría se pueden determinar mediante la medición de los períodos de dos productos de densidad conocida y para cada  $(p, T)$ . Sin embargo, es muy difícil encontrar para todos los pares  $(p, T)$  de nuestros rangos experimentales (En L.I.E.B:  $1 \leq p \leq 70$  MPa y  $283.15 \leq T \leq 343.15$  K y en L.F.C.P:  $1 \leq p \leq 140$  MPa y  $293.15 \leq T \leq 403.15$  K) valores precisos medidos de la densidad de dos fluidos de referencia.

Según nuestro conocimiento, solamente la densidad del agua (*Wagner et al., 2002*) se da cada 10 K y cada 5 MPa en los intervalos que nos interesan, con una incertidumbre del 0.003 %. Para otros fluidos como el benceno y el ciclohexano los valores de la densidad son dados por la literatura (*Sun et al., 1987*) con una precisión ligeramente menor, y a algunas temperaturas y presiones solamente. Estos datos básicos son insuficientes para proceder a la calibración completa, es decir, a la evaluación de A y B para todo el par  $(p, T)$  dentro de los intervalos indicados arriba.

Para el método de calibración, se admite que solamente el coeficiente B presenta variaciones significativas con la presión, dado que el factor A se trata como una función de la temperatura solamente. En estas condiciones, basta conocer el comportamiento volumétrico en  $p$  y  $T$  de un único fluido de referencia (y elegimos para referencia el agua obviamente).

Sin embargo, es necesario medir el período de oscilación de un segundo fluido conocido sólo como función de la temperatura. Se eligió medir a todas las temperatura el período del diapasón después de haber realizado un alto vacío ( $< 1.10^{-4}$  MPa, obtenido con una

bomba del vacío). La densidad del aire a  $p = 0.1 \text{ MPa}$  es del orden de  $1.10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$ . Su valor a una presión inferior de  $1.10^{-4} \text{ MPa}$ , es inferior a  $1.10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ . Además, el volumen interno se puede escribir en una primera aproximación:

$$V_{\text{int}}(p, T) \approx V_{\text{int}}(T)(1 + ep) \quad (3.19)$$

Donde  $e$  es el coeficiente de expansión de la celda. Se admite que:

$B(0, T) = B(0.1 \text{ MPa}, T)$ , porque  $e$  es muy pequeño.

Mediante la aplicación de la ecuación 3.16 al agua y al vacío, llegamos a la Ecuación 3.20 utilizada para el cálculo de las densidades ( $\rho$ ):

$$\rho(p, T) = \frac{\rho_{\text{agua}}(0.1 \text{ MPa}, T)}{\Lambda_{\text{agua}}^2(0.1 \text{ MPa}, T) - \Lambda_{\text{vacío}}^2(T)} \left[ \Lambda^2(p, T) - \Lambda_{\text{vacío}}^2(T) \right] + \Delta(p, T) \quad (3.20)$$

Con:

$$\Delta(p, T) = \rho_{\text{agua}}(p, T) - \frac{\rho_{\text{agua}}(0.1 \text{ MPa}, T)}{\Lambda_{\text{agua}}^2(0.1 \text{ MPa}, T) - \Lambda_{\text{vacío}}^2(T)} \left[ \Lambda_{\text{agua}}^2(p, T) - \Lambda_{\text{vacío}}^2(T) \right] \quad (3.21)$$

El uso práctico de esta fórmula requiere el conocimiento de  $\rho_{\text{agua}}(p, T)$ . Como ya se indicó, hemos utilizado los valores propuestos por Wagner (*Wagner et al. 2002*).

Para los dos equipos, la calibración del densímetro se realizó según el nuevo procedimiento descrito por Comuñas (*Comuñas et al. 2008*), que es la modificación del procedimiento propuesto anteriormente por Lagourette (*Lagourette et al. 1992*).

a) Entre  $0.1 \leq p \leq 140 \text{ MPa}$  y  $283.15 \leq T \leq 363.15 \text{ K}$ . La calibración del densímetro sobre estos intervalos de la temperatura y de la presión ha sido realizada usando el procedimiento propuesto previamente por Lagourette (*Lagourette et al. 1992*). El par de sustancias de calibrado utilizadas son: agua y vacío. Los valores de densidad del agua se han tomado de la ecuación de estado (EoS) reportada por Wagner y Pruss (2002).

La incertidumbre en la densidad de esta EoS es de 0.0001 % a 0.1 MPa en la fase líquida, 0.001 % en otros estados líquido en las presiones hasta 10 MPa y temperaturas

de 423 K, y 0.003 % en las presiones en el intervalo de 10 a 100 MPa y la temperatura hasta 423 K. La incertidumbre es del orden de 0.02 % a 1000 MPa.

b) A  $p = 0.1$  MPa y  $T \geq 373.15$  K. La limitación de este procedimiento aparece cuando las medidas se realizan a 0.1 MPa y en las temperaturas mayores o iguales al punto de ebullición del agua (373.15 K). Este es el caso de las medidas del L. F.C.P ya que el estudio se realiza a temperaturas superiores a 373.15 K. Así pues, en este caso se ha seleccionado el decano como sustancia de referencia en las condiciones  $p = 0.1$  MPa y  $T \geq 373.15$  K, porque su densidad es bien conocida a la presión atmosférica sobre los intervalos amplios de la temperatura (Thermodynamic Tables, 1999).

c) A  $p > 0.1$  MPa y  $T \geq 373.15$  K. El coeficiente de presión de expansión de la celda es muy bajo y el volumen de la celda no cambia con la presión. Tras el nuevo procedimiento propuesto por Comuñas (*Comuñas et al. 2008*) la presión de referencia para la densidad del agua es de 1 MPa en lugar de 0.1 MPa. Es necesario conocer el período de oscilación de la celda evacuada en todo el intervalo de temperatura y el período de la celda llena de agua y la densidad del agua (para  $p > 0.1$  MPa y para  $T \geq 373.15$  K). Para los intervalos de temperatura  $T$  y de presión  $p$  citados anteriormente, solamente un líquido de referencia es necesario (agua) junto con el período de la celda evacuada.

Después de que el densímetro se ha llenado de la muestra a estudiar, como se describe en Watson (*Watson et al. 2006*), la muestra se lleva a la temperatura y presión deseadas y se mide el periodo cuando el equilibrio térmico y mecánico se ha alcanzado. La temperatura de la celda de alta presión del tubo vibrante del densímetro se controla con un fluido externo que circula a temperatura controlada, que se mide en el interior de la celda de alta presión.

### 3.4 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 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 et al. 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:

$$\frac{V^0 - V}{V^0} = \frac{A}{B + p} \quad (3.22)$$

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:

$$\frac{V - V^0}{V^0} = C \ln(B + p) / B \quad (3.23)$$

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 (*Cibulka et al. 1994; Cibulka and Hnedkovsky 1996; Cibulka and Takagi 1999*) tiene la siguiente expresión:

$$\rho(T, p, \bar{c}, \bar{b}) = \frac{\rho(T, p_{ref}(T))}{1 - C(T, \bar{c}) \ln \left( \frac{B(T, \bar{b}) + p}{B(T, \bar{b}) + p_{ref}(T)} \right)} \quad (3.24)$$

donde  $\rho$  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:

$$\rho(T, p_{atmosférica}) = \sum_{i=0}^{N_A} A_i T^i \quad (3.25)$$

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. (3.24) 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:

$$B(T, \bar{b}) = \sum_{i=0}^{N_B} B_i T^i \quad (3.26)$$

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.

### 3.5 Propiedades derivadas

Los valores experimentales de la densidad se pueden derivar para obtener magnitudes importantes como la compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ )

$$\kappa_T(p, T) = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (3.27)$$

o la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ):

$$\alpha_p(p, T) = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (3.28)$$

Mediante la derivación analítica de la densidad ( $\rho$ ), estimada con la correlación de *Tait*, obtenemos las siguientes expresiones para  $\kappa_T$  y  $\alpha_p$ .

$$\kappa_T(p, T) = \frac{C}{\left( 1 - C \ln \left( \frac{B(T) + p}{B(T) + p_{ref}} \right) \right) (B(T) + p)} \quad (3.29)$$

$$\alpha_p(p, T) = -\frac{\dot{\rho}_0(T)}{\rho_0(T)} + \frac{CB \left( \frac{1}{(B(T) + p_{ref})} - \frac{1}{(B(T) + p)} \right)}{1 - C \ln \left( \frac{B(T) + p}{B(T) + p_{ref}} \right)} \quad (3.30)$$

con

$$\dot{\rho}_0(T) = d\rho_0(T)/dT \quad (3.31)$$

y

$$\dot{B}(T) = dB(T)/dT \quad (3.32)$$

fácilmente obtenidos de manera analítica con la ecuación (3.25) ecuación (3.26).

Indiquemos aquí que Cerdeiriña (*Cerdeiriña et al. 2001*) y Troncoso (*Troncoso et al. 2003*) mencionan que la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) depende en algunos casos de las funciones  $B(T)$  y  $\rho_0(T)$  utilizados. Debido a esta sensibilidad, proponen no calcular  $\alpha_p$ , por derivación analítica de la densidad ( $\rho$ ) considerada a partir de la correlación de *Tait*, sino por derivación de la densidad ( $\rho$ ) medida a presión constante. Así, a cada presión, se supone que la densidad depende de la temperatura según la función:

$$\rho_P(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \quad (3.33)$$

Y, en consecuencia,

$$(\partial\rho/\partial T)_p = a_1 + 2a_2T + 3a_3T^2 \quad (3.34)$$

Para cada presión se obtiene un conjunto de valores  $(a_0, a_1, a_2, a_3)$  mediante un ajuste por mínimos cuadrados. Mediante la inserción de la densidad diferenciada y la densidad calculada  $\rho_p(T)$  en la Ecuación (3.28), el coeficiente de la expansión térmica isobárica a diferentes condiciones de  $T$  y  $p$  para cada mezcla se obtiene como:

$$\alpha_p = -\frac{a_1 + 2a_2T + 3a_3T^2}{a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3} \quad (3.35)$$

El método utilizado para evaluar el coeficiente de expansión térmica isobárica puede afectar la precisión de los valores. Jacquemin (*Jacquemin et al. 2007*) señaló que las diferencias encontradas a veces para los valores de la literatura de este coeficiente son debidas no sólo a las diferencias en valores de densidad, sino también a las ecuaciones de ajuste.

El coeficiente de la expansión térmica isobárica,  $\alpha_p$ , y el de la compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$ , se calcula a partir de los procedimientos anteriores. Como se ha señalado recientemente en similares estudios de densidades a alta presión (*Boned et al. 2008, Comuñas et al. 2008, Miyake et al. 2008, Watson et al. 2006*), estimamos en  $\pm 1\%$  y  $\pm 3\%$  las incertidumbres de nuestros valores de  $\kappa_T$  y  $\alpha_p$ .



### 3.6 Referencias

Anton Paar Company, private communication.

Battino R., Volume changes on mixing for binary mixtures of liquids. *Chem. Rev.*, (1971) 71, 5-45.

Bauer N., Lewin S., Interscience, Vol. I, New York (1971).

Boned C., Baylaucq A., Bazile J. P., Liquid density of 1-pentanol at pressures up to 140 MPa and from 293.15 to 403.15K, *Fluid Phase Equilib.* (2008) 270, 69-74.

Cibulka I., Ziková, M. Liquid Densities at Elevated Pressures of 1-Alkanols from C1 to C10: A Critical Evaluation of Experimental Data, *J. Chem. Eng. Data* (1994) 39 (4), 876–886.

Cibulka I. and Hnedkovsky L., Liquid densities at elevated pressures of n-alkanes from C5 to C16: A critical evaluation of experimental data, *J. Chem. Eng. Data* (1996) 41(4), 657-668.

Cibulka I. and Takagi T., ppT Data of Liquids: Summarization and Evaluation. 5. Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* (1999) 44, 411-429.

Comuñas M.J.P., Bazile J.P., Baylaucq A., Boned C., Density of Diethyl Adipate using a New Vibrating Tube Densimeter from (293.15 to 403.15) K and up to 140 MPa. Calibration and Measurements *J. Chem. Eng. Data* (2008) 53, 986–994.

Cerdeiriña C. A., Tovar C. A., Gonzalez-Salgado D., Carballo E., Romani. Isobaric thermal expansivity and thermophysical characterization of liquids and liquid mixtures, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2001) 3, 5230-5236.

Dickinson E., McLure I. A., Excess volumes of mixing of nearly spherical molecules 1. Mixtures containing dodecafluorocyclohexane, *J. Chem. Thermodynamics* (1975) 7, 725-730.

Duncan W. A., Sheridan J. P., Switon F. L., Thermodynamic properties of binary systems containing hexafluorobenzene. Part 2. Excess volumes of mixing and dipole moments. *Trans. Faraday Soc.* (1966) 62, 1090-1096.

Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, European co-operation for Accreditation, EA4-02 (1999).

- Fehlauer, H. and Wolf. H., Compressibility measurements using an oscillation-type density meter, *Meas. Sci. Technol.* (2006) 17, 2593-2596.
- Handa Y. D., Benson G. C., Volume changes on mixing two liquids: A review of the experimental techniques and the literature data *Fluid Phase Equilibria* (1979) 3, 185.
- Handa Y. D., Benson G. C., Thermodynamics of aqueous mixtures of nonelectrolytes. IV. Excess volumes of water-acetonitrile mixtures from 15 to 35°C. *J. Sol. Chem.* (1981) 10, 291-300.
- Hayward A. T. J., Compressibility equations for liquids: a comparative study. *J. Appl. Phys.* (1967) 18, 965.
- Henning G., Hieke E.. *Fresenius Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 1973, 265, 97-J.
- Jacquemin J, Husson P., Majer V., Cibulka I., High-Pressure Volumetric Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of the Anion *J. Chem. Eng. Data*, (2007) 52, 2204-2211.
- Jiménez E., *Acta Científica Compostelana* (1971) 8, 153-169.
- Kratky O., Leopold H., Stabinger H. *Augew Z., Phys.* (1969) 27, 273-277.
- Kratky O., Leopold H., Stabinger H., In: C.H.W. Hirs and S.N. Timmasheff, Editors, *Methods in enzymology Vol. XXVII (a)*, Academic Press, New York and London (1973) 104-105.
- Kumarán M. K., McGlashan M. L., An improved dilution dilatometer for measurements of excess volumes, *J. Chem. Thermodynamics* (1977) 9, 259-267.
- Kumarán M. K., Halpin C. J., Benson G. C., A tilting dilatometer for measurements of excess molar volumes in the very dilute regions of binary liquid mixtures, *J. Chem. Thermodynamics* (1982) 14, 1099-1101.
- Kumarán M. K., Halpin C. J., Benson G. C., *J. Chem. Thermodynamics*, Limiting partial molar volumes of ethanol, propan-1-01, butan-1-01, pentan-1-01, and hexan-1 -01 in n-heptane at 298.15 K (1983) 15, 245-248.
- Lagourette, B., C. Boned, et al. Densimeter calibration method versus temperature and pressure, *Meas. Sci. Technol.* (1992) 3, 699-703.

- Lugo L., Comuñas M.J.P., López E.R., Fernández J., ( $p$ ,  $V_m$ ,  $T$ ,  $x$ ) measurements of Dimethyl Carbonate + Octane binary mixtures I. Experimental results, isothermal compressibilities, isobaric expansivities and internal pressures Fluid Phase Equilibria (2001) 186, 235-255.
- Marcudy L. B., Treatise Anal.Chem. 7 Patr. L. Interscience, New York (1971).
- Milhet M., Baylaucq A., Boned C., Volumetric Properties of 1-Phenyldecane and 1-Phenylundecane at Pressures to 65 MPa and Temperature between 293.15 and 353.15 K, J. Chem. Eng. Data (2005) 50, 1430–1433.
- Miyake Y., Baylaucq A., Plantier F., Bessieres D., Ushiki H., Boned C., High-pressure (up to 140 MPa) density and derivative properties of some (pentyl-, hexyl-, and heptyl-) amines between (293.15 and 353.15) K, J. Chem. Therm. (2008) 40, 836–845.
- Nanda, V. S. and R. Simha, Equation of State of Polymer Liquids and Glasses at Elevated Pressures, J. Chem.Phys. (1964) 41, 3870.
- Neindre B. L. and Osugi J.. CODATA Bull (1987) No. 66.
- Orwoll R. A., Flory P. J., Thermodynamic properties of binary mixtures of n-alkanes, J. Am. Chem. Soc. (1967) 89, 6814-6822.
- Picker P., Tremblay E., Jolicoeur C., A high-precision digital readout flow densimeter for liquids, C. J. Sol. Chem. (1974) 3, 377-384.
- Prigogine, I. The Molecular Theory of Solutions. Amsterdam, North-Holland, (1957).
- Riddick, J. A., W. B. Bunger, et al.. 4th ed., Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, Techniques of Chemistry, vol. II. W. Interscience. New York (1986).
- Stokes R. H., Levien B. J., Marsh K. N., A continuous dilution dilatometer: The excess volume for the system cyclohexane + benzene, J. Chem. Thermodynamics (1970) 2, 43-52.
- Sun T. F., Kortbeek P. J., Biswas S. N., Acoustic and Thermodynamic Properties of Benzene and Cyclohexane as a Function of Pressure and Temperature, Physics and Chemistry of Liquids (1987) 16, 163-178.

- Tait, P. G.. Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger. Londres, Parte IV.HMSO (1888).
- Tanaka R., D'Arcy P. I., Benson G. C., Application of a flow microcalorimeter to determine the excess enthalpies of binary mixtures of non-electrolytes, *Thermochim. Acta* (1975) 11, 163-175.
- Takenaka M., Tanaka R., Murakami S., Determination of the excess volumes of (cyclohexane + benzene) between 293.15 and 303.15 K by use of a vibrating densimeter, *J. Chem. Thermodynamics* (1980) 12, 849-855.
- Tammann, G., Z., *Phys. Chem.* (1895) 17, 620.
- TRC, Thermodynamic Tables Non-hydrocarbons, Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, College Station, USA (1996, 1999).
- Troncoso, J., D. Bessieres, et al., Automated measuring device of  $(p, \rho, T)$  data: Application to the 1- hexanol+n -hexane system. *Fluid Phase Equilib.* (2003) 208 (1-2), 141-154.
- Wagner, W. and Pruss A.. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (2002) 31, 387-535.
- Watson G., Zéberg-Mikkelsen C.K, Baylaucq A., Boned C., *J. Chem. Eng. Data* (2006) 51,112–118.
- Wohl, A., *Z. Phys. Chem.* (1921)1(99), 234.
- Zéberg-Mikkelsen C.K., Andersen S.I., Density Measurements under Pressure for the Binary System 1-Propanol + Toluene, *J. Chem. Eng. Data* (2005) 50, 524–528.

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

4.1 Introducción

4.2 Medidas del Laboratorio de Ingeniería Energética de Burgos

4.2.1 Compuestos puros

4.2.2 Medidas de sistemas Binarios

4.3 Medidas del Laboratorio de Fluidos Complejos de Pau (Francia)

4.3.1 Compuestos puros

4.3.2 Medidas de sistemas Binarios

4.4 Discusión de los resultados obtenidos

4.4.1 Densidades de los compuestos puros

4.4.2 Densidades y volúmenes molares de exceso de sistemas binarios

4.4.3 Propiedades derivadas

4.5 Referencias



## 4.1 Introducción

En este trabajo se han medido diversos sistemas con dos equipos  $\rho pTx$ : (i) un densímetro de tubo vibrante automatizado en el laboratorio de Ingeniería Energética de la Universidad de Burgos y (ii) un densímetro de tubo vibrante en el laboratorio de Fluidos Complejos de la Universidad de Pau, descritos en el capítulo 3. Se han medido las densidades de compuestos puros y mezclas binarias en diferentes rangos de temperatura y presión, siempre en la región líquida.

El densímetro de tubo vibrante permite traducir el periodo de resonancia mecánica en densidad utilizando los fluidos patrón y un método de calibración. Estos fluidos patrón han sido agua y vacío para el equipo del laboratorio de Burgos y agua, vacío y decano para el equipo del laboratorio de Pau. Para la calibración se ha utilizado el método 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  $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  para el densímetro del laboratorio de Burgos y  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  para el del laboratorio de Pau.

Los fluidos puros medidos corresponden con los compuestos oxigenados, éteres y alcoholes, como posibles componentes que elevan el índice de octano de las mezclas de gasolinas y bio-gasolinas. Los alcoholes son el 1-Butanol, 1-Propanol, 1-Hexanol y 2-Propanol y los éteres elegidos son el Dibutyl éter y el Diisopropil 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: 1-Butanol

Compuesto puro P02: 1-Propanol

Compuesto puro P03: 1-Hexanol

Compuesto puro P04: 2-Propanol

Compuesto puro P05: Dibutyl éter

## Compuesto puro P06: Diisopropil éter

Los sistemas binarios medidos son los siguientes:

Binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2)

Binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2)

Binario B03: Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2)

Binario B04: Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2)

Binario B05: Diisopropil éter (1) + 1-Propanol (2)

En el Laboratorio de Ingeniería Energética de Burgos han sido medidas las densidades de cuatros compuestos puros y tres mezclas binarias con el densímetro descrito en cinco isothermas (283.15, 298.15, 313.15, 328.15 y 343.15 K) y dieciséis presiones entre 0.1 y 70 MPa (cada 5 MPa). En el Laboratorio de Fluidos Complejos de Pau, se han medido las densidades de cinco compuestos puros y cuatro mezclas binarias en seis isothermas (293.15, 313.15, 333.15, 353.15, 373.15, 393.15 K) y quince presiones entre 0.1 y 140 MPa (cada 10 MPa). Dos de estos compuestos puros han sido medidos en doce isothermas entre 293.15 K y 403.15 K (cada 10 K) y quince presiones entre 0.1 y 140 MPa.

Debe señalarse que el punto de ebullición del 1-Butanol se encuentra a 390.88 K, el del 1-Propanol a 370.30 K, el del 1-Hexanol a 353.88 K, el del 2-Propanol a 372.39 K y el del Diisopropil éter a 341.40 K. Al ser estado vapor, no se han medido las densidades a temperaturas iguales o superiores a los correspondientes puntos de ebullición a la presión de 0.1MPa.

La función de correlación elegida para los datos de densidad ha sido la ecuación de estado de Tamman-Tait modificada (*Cibulka y Zikova 1994; Cibulka y Hnedkovsky 1996; Cibulka y Takagi 1999*).

A partir de los valores de las densidades experimentales, se calcula el volumen de exceso de las mezclas binarias. También es posible evaluar el efecto de la presión y la temperatura en diferentes propiedades termofísicas como la compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$ , y el coeficiente de expansión térmica isobárica,  $\alpha_p$ . Estas propiedades han sido calculadas según las ecuaciones (3.29) y (3.35) respectivamente. Los valores



de  $\kappa_T$  y  $\alpha_p$  se muestran en forma tabulada para los componentes puros medidos en el Laboratorio de Fluidos Complejos de Pau. Los valores de las mismas propiedades para los compuestos puros medidos en el L. I. E.de Burgos y por el conjunto de sistemas binarios medidos en ambos laboratorios, se presentan en forma grafica.

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 en las medidas, obtenidas de sus certificados de análisis cromatográfico. En la Tabla 4.2 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 4.1** Características de los productos utilizados

<i>Sustancia</i>	<i>Marca comercial</i>	<i>Pureza (GC %)</i>	<i>Contenido Agua</i>
<b>Medidas del Laboratorio de Fluidos Complejos de Pau</b>			
1-Butanol	Sigma-Aldrich 71363	99.93	< 0.005 %
1-Propanol	Sigma-Aldrich 34871	99.9	< 0.007 %
1-Hexanol	Sigma-Aldrich 471402	99.9	< 0.002 %
2-Propanol	Sigma-Aldrich 34959	99.9	< 0.009 %
DBE	Sigma-Aldrich 142961	99.3	< 0.01%
<b>Medidas del Laboratorio de Ingeniería Energética de Burgos</b>			
1-Butanol	Sigma-Aldrich 66295 purum	99.7	< 0.005%
1-Propanol	Panreac 131086 Absoluto	99.9	<0.045%
DBE	Fluka 34460 puriss.p.a.	99.6	< 0.014%
DPIE	Sigma-Aldrich 66295 puriss	99	< 0.01%

**Tabla 4.2** Propiedades de los compuestos puros utilizados

<i>Sustancia</i>	<i>Masa Molecular (g mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>Punto de fusión (K)</i>	<i>Punto de ebullición (K)</i>	<i>Densidad a 298.15K (kg·m<sup>-3</sup>)</i>
1-Butanol	74.122	184.53	390.88	805.75
1-Propanol	60.096	146.95	370.30	799.60
1-Hexanol	84.161	226.30	353.88	773.89
2-Propanol	60.100	183.65	355.65	785.55
DBE	130.228	177.95	413.44	764.10
DPIE	102.180	187.26	341.40	725.00

### Comparación con la literatura

Es difícil comparar nuestras medidas con las de la literatura, porque las condiciones experimentales ( $p$ ,  $T$ ) en general no son exactamente iguales o porque la incertidumbre es alta. Por esta razón, las densidades reportadas en la literatura y las medidas hechas en el Laboratorio de Ingeniería Energética de Burgos fueron comparadas con las densidades calculadas con la ecuación de Tamman-Tait con los valores reportados en las tablas para las diferentes sustancias medidas en el Laboratorio de Fluidos Complejos de Pau, con excepción del DIPE y su mezcla con el 1-Propanol, que se midieron solamente en Burgos.

Los parámetros estadísticos para evaluar las correlaciones reportadas en este trabajo se calcularon de acuerdo a las ecuaciones siguientes:

$$AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \quad (4.1)$$

$$MD = \text{Max} \left( \left| 100 \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \right) \quad (4.2)$$

$$\text{Bias} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \quad (4.3)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}})^2}{N-m}} \quad (4.4)$$

La ecuación (4.1) es la desviación absoluta promedio (ADD) de un conjunto de datos. Valores altos de ADD indican diferencias ya sean grandes y / o sistemáticas entre los datos experimentales y calculados. La ecuación (4.3) representa la desviación promedio (Bias), valores grandes positivos o negativos de este valor indican diferencias sistemáticas entre el conjunto de datos experimentales y calculados. La ecuación (4.4) es la raíz cuadrada promedio de las desviaciones, este parámetro proporciona otra indicación de la dispersión sistemática o aleatoria de los datos con respecto a los valores calculados.

Las comparaciones se presentan en figuras que muestran las desviaciones relativas entre el valor experimental reportado en la literatura ( $\rho_{\text{exp}}$ ) y el valor calculado ( $\rho_{\text{cal}}$ ). Se define en estas figuras desviación como:

$$Dev_i = 100 \frac{\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}}}{\rho_{\text{exp}}} \quad (4.5)$$

Las referencias utilizadas se escogieron considerando el intervalo de temperatura medido. Se escogieron aquellas en las que el intervalo de temperatura era más amplio y similar al medido aquí.

Los datos determinados experimentalmente en el presente trabajo se han comparado con la ecuación de correlación propuesta por Cibulka y Zikova (*Cibulka y Zikova, 1994*). La ecuación propuesta por estos autores, basada sobre la ecuación de Tait, se ha obtenido usando los datos de la literatura de los compuestos que provienen de fuentes diferentes y es válida solamente a un intervalo de temperatura y presione determinadas y que se difieren de un componente a otro.

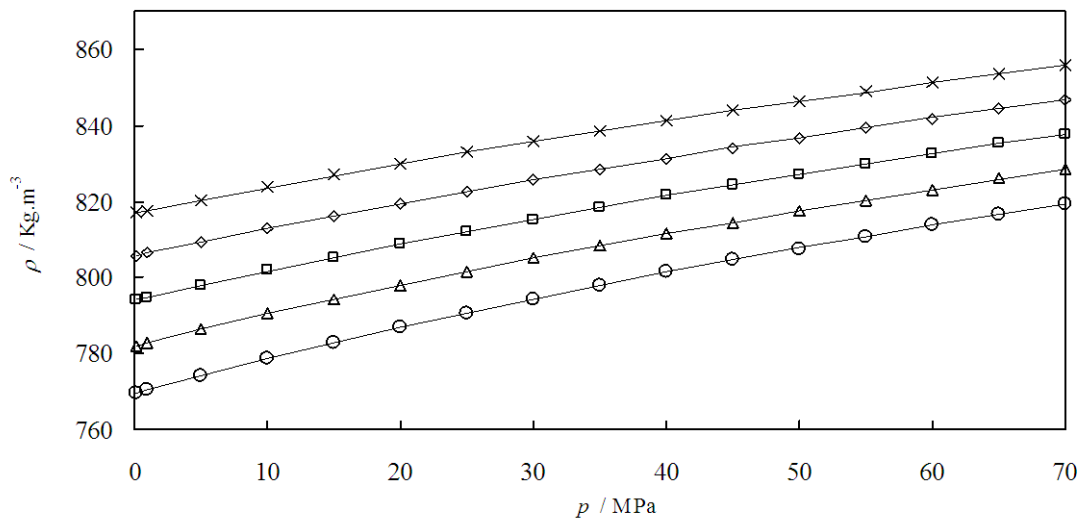
## 4.2 Medidas del Laboratorio de Ingeniería Energética de Burgos

### 4.2.1 Compuestos puros

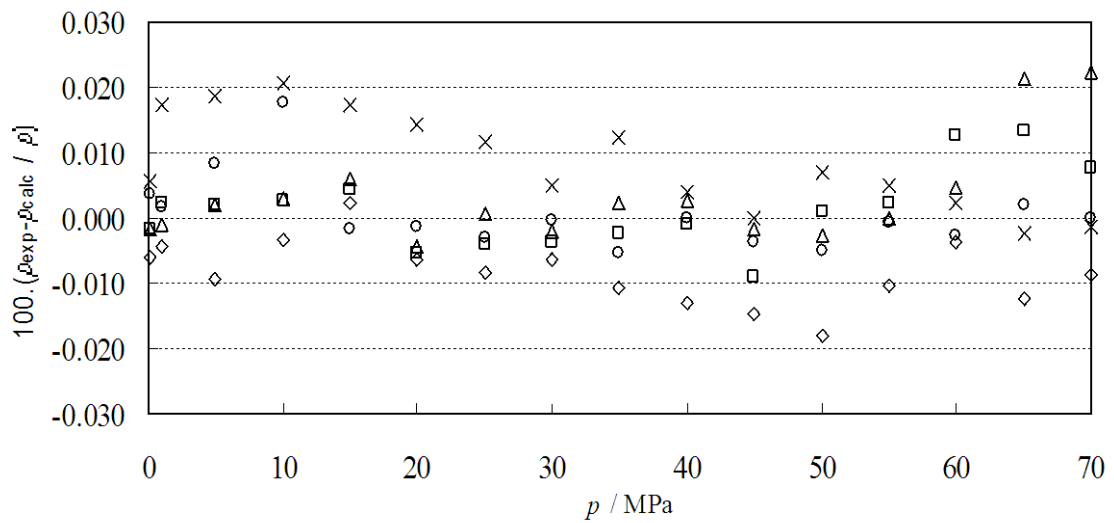
Compuesto puro P01: 1-Butanol

**Tabla 4.3** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 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				
	283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	817.0	805.6	794.0	782.0	769.6
1.0	817.7	806.3	794.8	782.8	770.5
5.0	820.5	809.2	798.0	786.3	774.3
10.0	823.8	812.8	801.8	790.4	778.8
15.0	826.9	816.3	805.4	794.3	782.9
20.0	830.0	819.4	808.8	798.0	786.9
25.0	832.9	822.6	812.2	801.6	790.8
30.0	835.7	825.6	815.4	805.0	794.5
35.0	838.6	828.5	818.5	808.3	797.9
40.0	841.2	831.3	821.5	811.5	801.4
45.0	843.8	834.1	824.3	814.5	804.6
50.0	846.4	836.7	827.2	817.5	807.7
55.0	848.8	839.3	830.0	820.4	810.8
60.0	851.2	841.9	832.7	823.2	813.7
65.0	853.5	844.3	835.2	826.0	816.5
70.0	855.8	846.7	837.7	828.6	819.3



**Figura 4.1** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para el 1-Butanol a diferentes temperaturas: ( $\times$ ) 283.15K; ( $\diamond$ ) 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

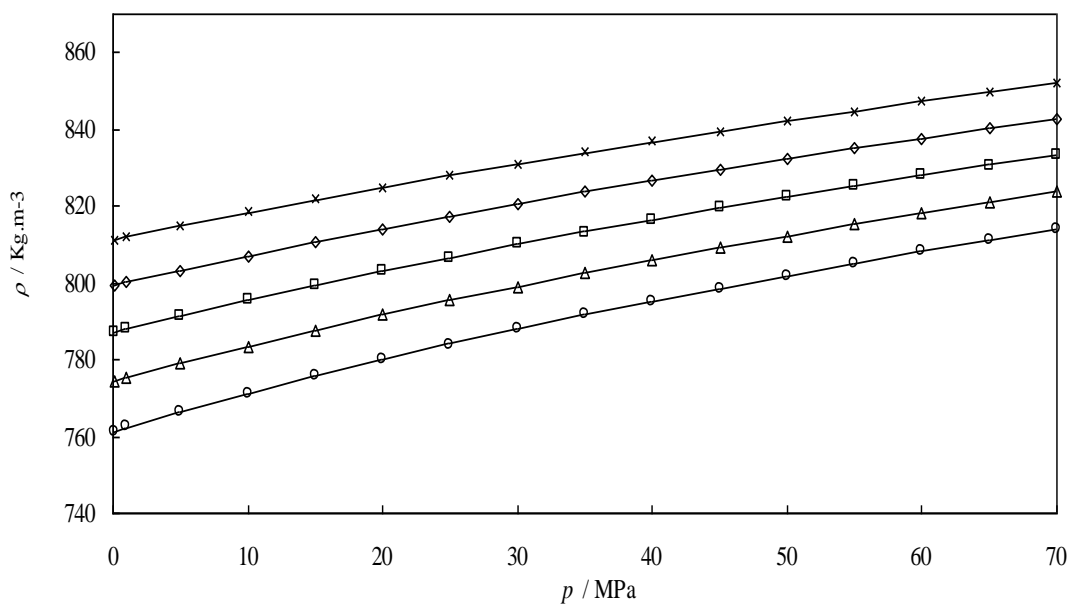


**Figura 4.2:** Compuesto puro P01: Comparación de las diferencias entre los valores experimentales de la densidad y los calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo a diferentes temperaturas: ( $\times$ ) 283.15K; ( $\diamond$ ) 298.15 K; ( $\square$ ) 313.15 K; ( $\triangle$ ) 328.15 K; ( $\circ$ ) 343.15 K

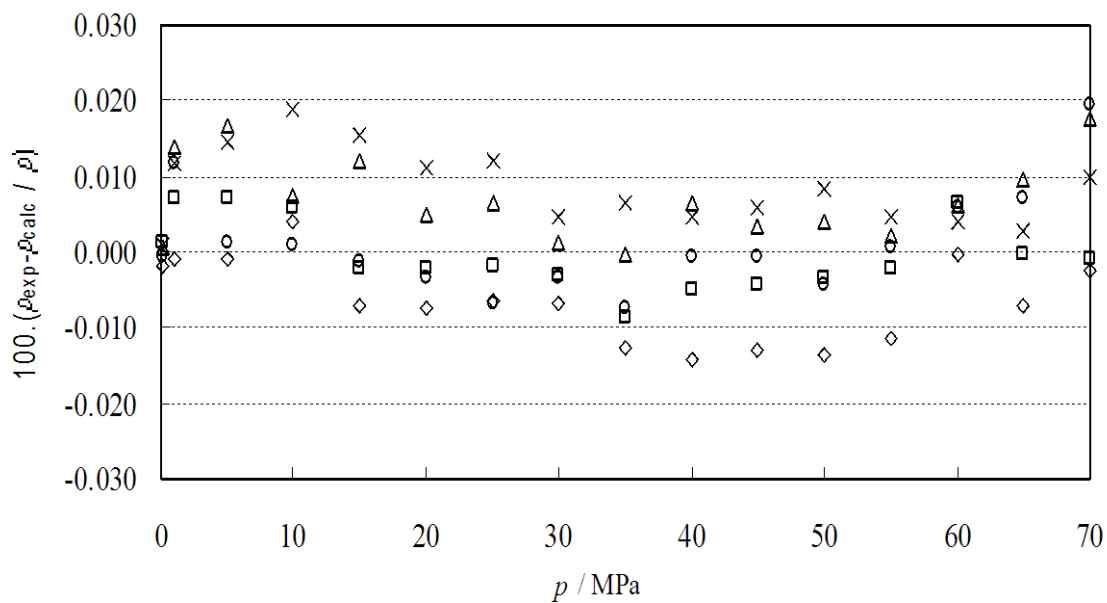
Compuesto puro P02: 1-Propanol

**Tabla 4.4** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) para el 1-Propanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
	283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	811.2	799.4	787.2	774.5	761.3
1.0	812.0	800.1	788.0	775.4	762.4
5.0	814.9	803.3	791.4	779.2	766.4
10.0	818.5	807.1	795.5	783.5	771.2
15.0	821.8	810.6	799.3	787.7	775.7
20.0	825.0	814.1	803.0	791.7	780.0
25.0	828.1	817.4	806.6	795.5	784.0
30.0	831.1	820.6	809.9	799.1	787.9
35.0	834.0	823.6	813.2	802.5	791.6
40.0	836.8	826.6	816.4	805.9	795.2
45.0	839.5	829.5	819.4	809.1	798.6
50.0	842.2	832.3	822.4	812.3	801.9
55.0	844.7	835.0	825.2	815.2	805.1
60.0	847.2	837.7	828.0	818.2	808.2
65.0	849.7	840.2	830.7	821.0	811.1
70.0	852.1	842.7	833.3	823.8	814.1



**Figura 4.3:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para el 1-Propanol a diferentes temperaturas: ( $\times$ ) 283.15K; ( $\diamond$ ) 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.



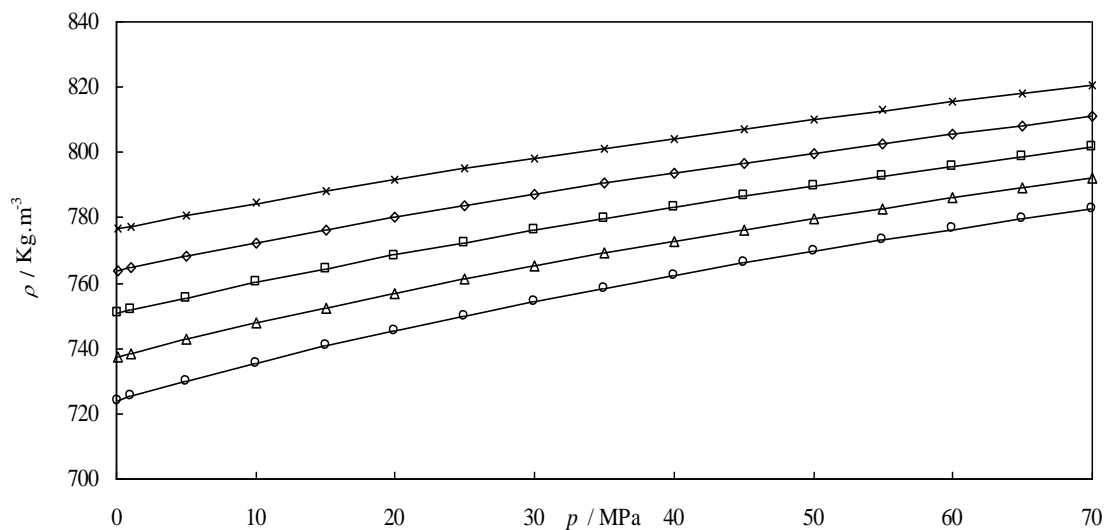
**Figura 4.4:** Compuesto puro P02: Comparación de las diferencias entre los valores experimentales de la densidad y los calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo a diferentes temperaturas: ( $\times$ ) 283.15K; ( $\diamond$ ) 298.15 K; ( $\square$ ) 313.15 K; ( $\triangle$ ) 328.15 K; ( $\circ$ ) 343.15 K

Compuesto puro P03: Dibutil éter

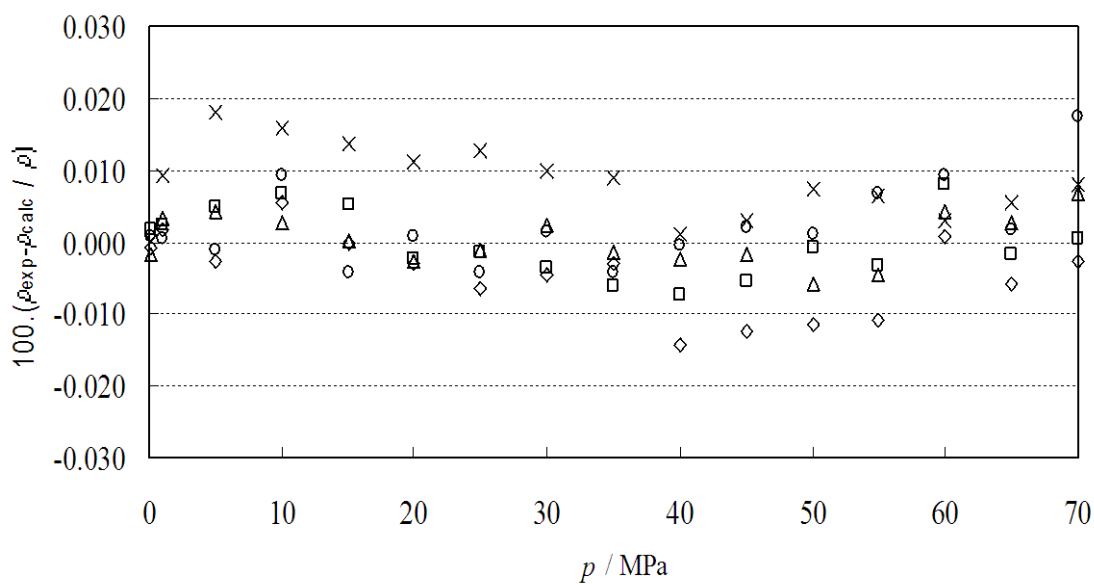
**Tabla 4.5:** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) para el Dibutil éter a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

$p$ / MPa	$T$ / K				
	283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	776.6	763.7	750.7	737.5	724.2
1.0	777.4	764.5	751.6	738.5	725.3
5.0	780.7	768.0	755.5	742.8	730.0
10.0	784.5	772.3	760.1	747.8	735.6
15.0	788.2	776.2	764.4	752.5	740.6
20.0	791.7	780.0	768.5	757.0	745.5
25.0	795.0	783.6	772.4	761.2	750.0
30.0	798.3	787.1	776.2	765.3	754.4
35.0	801.4	790.5	779.7	769.1	758.5
40.0	804.3	793.6	783.2	772.7	762.4
45.0	807.3	796.7	786.5	776.3	766.2
50.0	810.1	799.8	789.7	779.6	769.7
55.0	812.9	802.7	792.8	782.9	773.2
60.0	815.5	805.6	795.8	786.1	776.5
65.0	818.1	808.2	798.6	789.1	779.7
70.0	820.6	810.9	801.4	792.1	782.9





**Figura 4.5:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para el Dibutil éter a diferentes temperaturas: (X) 283.15K; (◊) 298.15 K; (◻) 313.15 K; (△) 328.15 K; (○) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.

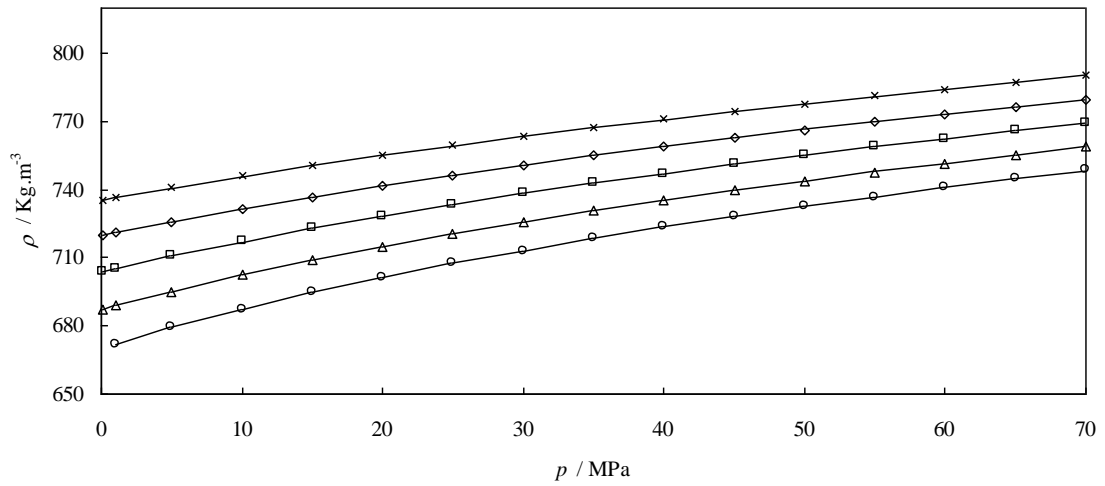


**Figura 4.6:** Compuesto puro P03: Comparación de las diferencias entre los valores experimentales de la densidad y los calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo a diferentes temperaturas: (X) 283.15K; (◊) 298.15 K; (◻) 313.15 K; (△) 328.15 K; (○) 343.15 K.

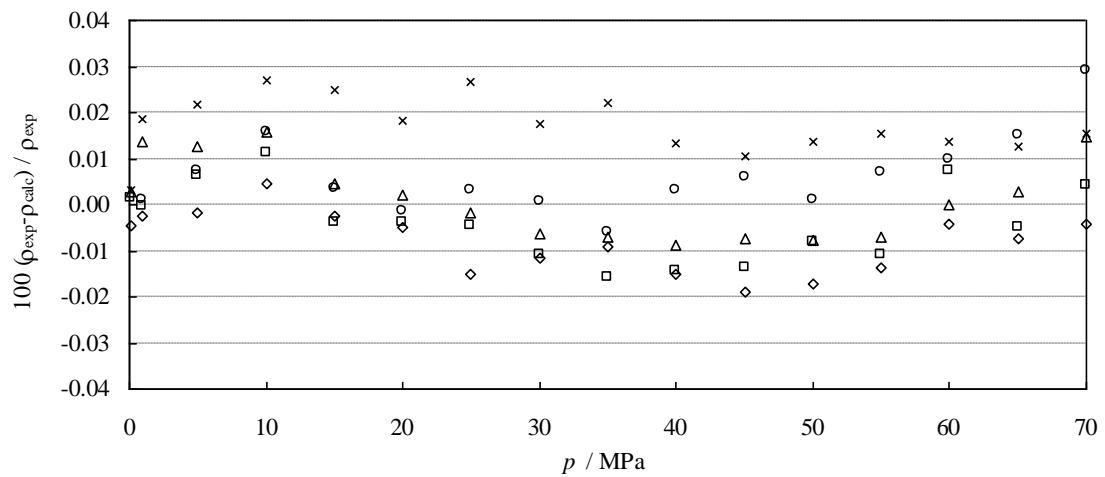
Compuesto puro P04: Diisopropil éter

**Tabla 4.6:** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) para el DIPE a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

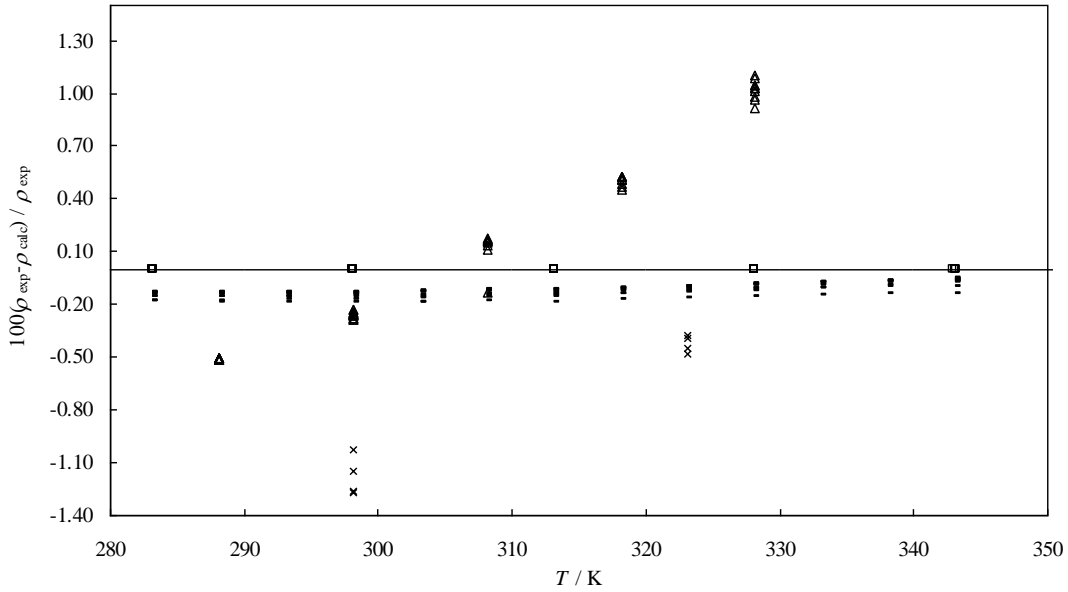
$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
	283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	735.3	719.8	703.8	687.3	
1.0	736.5	720.9	705.1	688.9	672.1
5.0	740.8	725.8	710.7	695.2	679.3
10.0	745.9	731.5	717.1	702.4	687.5
15.0	750.7	736.8	722.9	708.9	694.7
20.0	755.1	741.7	728.3	714.9	701.3
25.0	759.5	746.3	733.5	720.5	707.5
30.0	763.4	750.8	738.2	725.7	713.2
35.0	767.4	755.0	742.7	730.6	718.4
40.0	771.0	758.9	747.0	735.2	723.5
45.0	774.5	762.7	751.1	739.6	728.2
50.0	777.9	766.4	755.1	743.8	732.6
55.0	781.2	769.9	758.8	747.8	736.9
60.0	784.4	773.3	762.5	751.7	741.0
65.0	787.4	776.5	765.9	755.3	744.9
70.0	790.4	779.7	769.3	758.9	748.7



**Figura 4.7:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para el diisopropil éter a diferentes temperaturas: ( $\times$ ) 283.15K; ( $\diamond$ ) 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.



**Figura 4.8:** Compuesto puro P04: 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: ( $\times$ ) 283.15K; ( $\diamond$ ) 298.15 K; ( $\square$ ) 313.15 K; ( $\triangle$ ) 328.15 K; ( $\circ$ ) 343.15 K.



**Figura 4.9** Desviaciones,  $100 (\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}}) / \rho_{\text{exp}}$ , de las densidades experimentales,  $\rho_{\text{exp}}$ , del DIPE en respecto de los valores de los valores calculados,  $\rho_{\text{cal}}$ , con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo: (□) este trabajo; (Δ) Govender et al. 1996; (×) Ulbig et al. 1997; (-) Ihmels y Gmehling 2002.

En la figura 4.9 se muestra las desviaciones relativas para el caso de DIPE.

En este caso se observa débil consistencia con los datos reportados por Govender U. P (Govender et al. 1996), Ulbig P. (Ulbig et al. 1997) y Ihmels E. C. y Gmehling J. (Ihmels y Gmehling 2002), los ADD muestran mayor desviación llegado a ser en unos casos de 0.61% con Ulbig et al. 1997.

**Tabla 4.7** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada para los compuestos puros y los resultados de dichos ajustes.

	<i>P01:</i>	<i>P02:</i>	<i>P03:</i>	<i>P04:</i>
	<i>1-Butanol</i>	<i>1-Propanol</i>	<i>Dibutil éter</i>	<i>Diisopropil éter</i>
$A_0 / \text{g.cm}^{-3}$	0.9555	0.9529	0.989	0.9344
$A_1 / \text{g.cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	$-2.4249 \cdot 10^{-4}$	$-2.2714 \cdot 10^{-4}$	$-6.4829 \cdot 10^{-4}$	$-3.8975 \cdot 10^{-4}$
$A_2 / \text{g.cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-2}$	$-8.7253 \cdot 10^{-7}$	$-9.6490 \cdot 10^{-7}$	$-3.6033 \cdot 10^{-7}$	$-1.1071 \cdot 10^{-6}$
$B_0 / \text{MPa}$	278.15	319.30	367.79	338.71
$B_1 / \text{MPa} \cdot \text{K}^{-1}$	-0.7202	-1.0422	-1.4313	-1.4522
$B_2 / \text{MPa} \cdot \text{K}^{-2}$	$3.0538 \cdot 10^{-4}$	$8.4213 \cdot 10^{-4}$	$1.4743 \cdot 10^{-3}$	$1.6072 \cdot 10^{-3}$
$C$	0.0849	0.0845	0.0860	0.0863
$\sigma / \text{g.cm}^{-3}$	$6.6812 \cdot 10^{-5}$	$5.8874 \cdot 10^{-5}$	$5.073 \cdot 10^{-5}$	$8.2648 \cdot 10^{-5}$
AAD / %	0.006	0.006	0.005	0.009
MD / %	0.021	0.019	0.018	0.027
Bias / %	0.001	0.002	0.001	0.002

#### 4.2.2 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 283.15, 298.15, 313.15, 328.15 y 343.15 K, para los sistemas binarios:

Binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2)

Binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2)

Binario B03: Diisopropil éter (1) + 1-Propanol (2)

Binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2)

**Tabla 4.8** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B01: Dibutil éter + 1-Butanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1017	0.1	810.9	799.3	787.4	775.1	762.3
	1.0	811.6	800.0	788.2	776.0	763.2
	5.0	814.4	803.0	791.4	779.5	767.1
	10.0	817.8	806.7	795.4	783.8	771.8
	15.0	821.1	810.1	799.1	787.8	776.1
	20.0	824.2	813.5	802.7	791.7	780.3
	25.0	827.2	816.6	806.2	795.4	784.3
	30.0	830.1	819.8	809.4	798.8	788.0
	35.0	832.9	822.7	812.6	802.2	791.6
	40.0	835.6	825.6	815.6	805.5	795.1
	45.0	838.2	828.4	818.6	808.6	798.5
	50.0	840.8	831.1	821.5	811.6	801.6
	55.0	843.3	833.7	824.3	814.6	804.7
	60.0	845.8	836.4	827.0	817.5	807.8
	65.0	848.1	838.9	829.6	820.2	810.7
70.0	850.4	841.3	832.2	822.9	813.5	
0.2007	0.1	805.6	793.8	781.5	768.9	755.8
	1.0	806.3	794.5	782.4	769.8	756.8
	5.0	809.3	797.6	785.7	773.5	760.9
	10.0	812.7	801.3	789.8	777.9	765.8
	15.0	816.0	804.9	793.6	782.1	770.2
	20.0	819.2	808.3	797.2	786.0	774.5
	25.0	822.2	811.5	800.8	789.8	778.5
	30.0	825.2	814.7	804.1	793.3	782.4
	35.0	828.1	817.7	807.3	796.8	786.1
	40.0	830.8	820.6	810.4	800.1	789.7
	45.0	833.5	823.5	813.5	803.3	793.1
	50.0	836.1	826.2	816.5	806.4	796.3
	55.0	838.6	828.9	819.3	809.4	799.5
	60.0	841.1	831.6	822.1	812.3	802.5
	65.0	843.5	834.1	824.7	815.1	805.5
70.0	845.9	836.5	827.3	817.8	808.4	
0.3023	0.1	800.6	788.5	776.1	763.2	750.0
	1.0	801.3	789.2	776.9	764.2	750.9
	5.0	804.3	792.4	780.3	767.9	755.1
	10.0	807.8	796.2	784.5	772.4	760.1
	15.0	811.2	799.8	788.4	776.7	764.7
	20.0	814.4	803.3	792.1	780.7	769.1
	25.0	817.6	806.6	795.7	784.6	773.2
	30.0	820.5	809.8	799.1	788.2	777.2
	35.0	823.4	812.9	802.4	791.8	780.9
	40.0	826.2	815.9	805.6	795.2	784.6
	45.0	829.0	818.8	808.7	798.4	788.1
	50.0	831.6	821.5	811.6	801.6	791.4
	55.0	834.2	824.3	814.5	804.6	794.6
	60.0	836.6	827.0	817.4	807.6	797.7
	65.0	839.1	829.5	820.0	810.4	800.7
70.0	841.5	832.0	822.7	813.2	803.6	

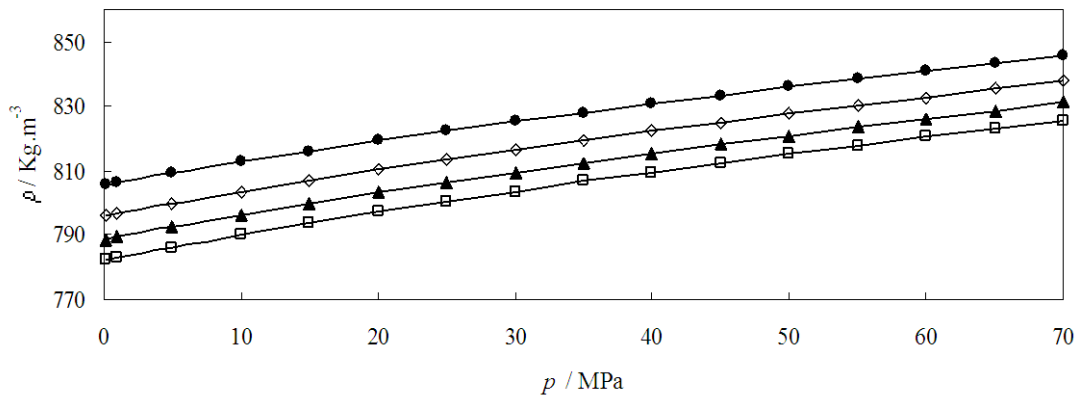
**Tabla 4.8** (continuación) Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B01: Dibutil éter + 1-Butanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

$x_1$	$p$ / MPa	$T$ / K				
		283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.4025	0.1	796.2	783.9	771.3	758.4	744.9
	1.0	797.0	784.6	772.1	759.3	745.9
	5.0	800.0	787.9	775.7	763.2	750.2
	10.0	803.6	791.8	779.9	767.8	755.4
	15.0	807.0	795.4	783.9	772.1	760.0
	20.0	810.3	799.0	787.7	776.2	764.6
	25.0	813.5	802.4	791.3	780.2	768.8
	30.0	816.4	805.6	794.8	783.9	772.8
	35.0	819.4	808.7	798.2	787.5	776.6
	40.0	822.2	811.7	801.4	790.9	780.3
	45.0	825.0	814.7	804.5	794.2	783.8
	50.0	827.7	817.5	807.6	797.4	787.2
	55.0	830.3	820.3	810.4	800.5	790.5
	60.0	832.8	823.0	813.4	803.5	793.7
	65.0	835.3	825.6	816.1	806.4	796.7
70.0	837.7	828.1	818.7	809.3	799.7	
0.5037	0.1	792.2	779.6	767.0	753.8	740.3
	1.0	793.0	780.4	767.8	754.8	741.3
	5.0	796.0	783.7	771.4	758.8	745.7
	10.0	799.7	787.7	775.8	763.4	751.0
	15.0	803.1	791.4	779.8	767.9	755.7
	20.0	806.5	795.0	783.6	772.1	760.2
	25.0	809.6	798.5	787.4	776.1	764.6
	30.0	812.7	801.8	790.9	779.9	768.7
	35.0	815.7	804.9	794.3	783.5	772.6
	40.0	818.6	808.0	797.6	787.0	776.3
	45.0	821.4	811.0	800.7	790.4	779.9
	50.0	824.1	813.8	803.8	793.6	783.3
	55.0	826.7	816.6	806.8	796.7	786.7
	60.0	829.2	819.4	809.7	799.7	789.9
	65.0	831.7	822.0	812.4	802.7	793.0
70.0	834.2	824.5	815.1	805.6	796.0	
0.6015	0.1	788.6	776.1	763.3	750.1	736.5
	1.0	789.4	776.9	764.1	751.0	737.5
	5.0	792.5	780.3	767.8	755.1	742.0
	10.0	796.3	784.3	772.2	759.8	747.3
	15.0	799.7	788.1	776.3	764.3	752.2
	20.0	803.1	791.7	780.2	768.6	756.8
	25.0	806.3	795.2	784.0	772.7	761.2
	30.0	809.4	798.5	787.6	776.5	765.4
	35.0	812.4	801.7	791.0	780.2	769.3
	40.0	815.3	804.8	794.3	783.7	773.2
	45.0	818.1	807.8	797.5	787.1	776.7
	50.0	820.9	810.7	800.6	790.4	780.2
	55.0	823.6	813.5	803.6	793.5	783.6
	60.0	826.1	816.4	806.6	796.6	786.8
	65.0	828.7	818.9	809.3	799.7	789.8
70.0	831.2	821.5	812.0	802.5	792.8	

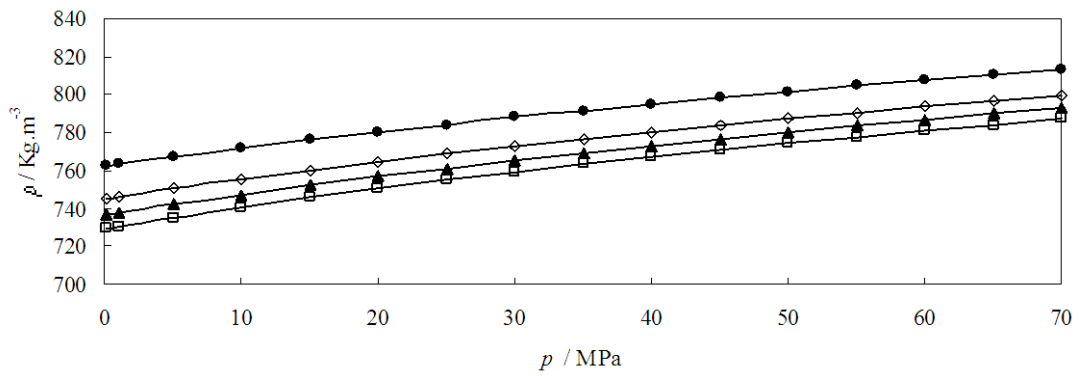
**Tabla 4.8** (continuación) Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B01: Dibutil éter + 1-Butanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.6969	0.1	785.5	772.8	759.9	746.5	732.9
	1.0	786.3	773.6	760.8	747.5	734.0
	5.0	789.4	777.0	764.5	751.7	738.6
	10.0	793.2	781.1	769.0	756.5	743.9
	15.0	796.7	784.9	773.1	761.1	748.8
	20.0	800.1	788.6	777.0	765.4	753.5
	25.0	803.4	792.1	780.9	769.5	758.0
	30.0	806.5	795.5	784.5	773.4	762.2
	35.0	809.6	798.7	788.0	777.1	766.2
	40.0	812.5	801.8	791.3	780.7	770.0
	45.0	815.3	804.9	794.6	784.2	773.7
	50.0	818.2	807.8	797.7	787.4	777.2
	55.0	820.8	810.6	800.7	790.6	780.6
	60.0	823.4	813.5	803.7	793.7	783.8
65.0	825.9	816.1	806.4	796.7	787.0	
70.0	828.4	818.7	809.2	799.7	790.1	
0.8007	0.1	782.4	769.6	756.5	743.2	729.5
	1.0	783.2	770.4	757.4	744.2	730.6
	5.0	786.4	773.9	761.2	748.4	735.3
	10.0	790.1	777.9	765.7	753.3	740.7
	15.0	793.7	781.9	769.9	757.9	745.7
	20.0	797.2	785.6	773.9	762.2	750.5
	25.0	800.5	789.1	777.8	766.4	755.0
	30.0	803.6	792.6	781.4	770.4	759.2
	35.0	806.7	795.8	785.0	774.1	763.3
	40.0	809.6	799.0	788.3	777.7	767.1
	45.0	812.5	802.0	791.6	781.2	770.8
	50.0	815.3	805	794.7	784.5	774.3
	55.0	818.0	807.9	797.8	787.7	777.8
	60.0	820.6	810.7	800.8	790.9	781.1
65.0	823.1	813.3	803.5	793.9	784.3	
70.0	825.6	816.0	806.3	796.8	787.4	
0.8987	0.1	779.3	766.6	753.5	740.2	726.6
	1.0	780.4	767.4	754.5	741.2	727.7
	5.0	783.6	770.9	758.3	745.5	732.5
	10.0	787.4	775.1	762.8	750.4	738.0
	15.0	791.0	779.0	767.2	755.1	743.0
	20.0	794.5	782.7	771.2	759.5	747.8
	25.0	797.8	786.4	775.1	763.7	752.4
	30.0	801.0	789.8	778.8	767.7	756.6
	35.0	804.1	793.1	782.3	771.5	760.7
	40.0	807.0	796.2	785.7	775.2	764.6
	45.0	809.9	799.3	789.0	778.6	768.4
	50.0	812.8	802.4	792.2	782.0	771.9
	55.0	815.5	805.2	795.2	785.2	775.4
	60.0	818.1	808.1	798.3	788.4	778.7
65.0	820.7	810.7	801.1	791.4	781.9	
70.0	823.2	813.4	803.9	794.4	785.0	

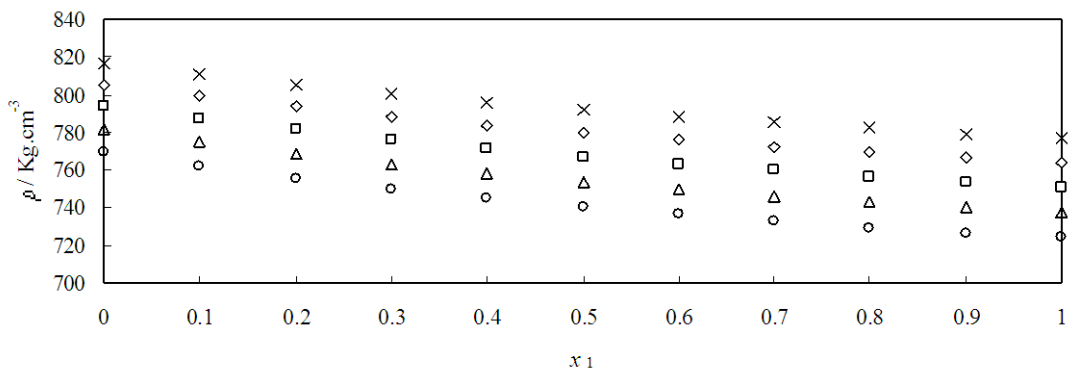




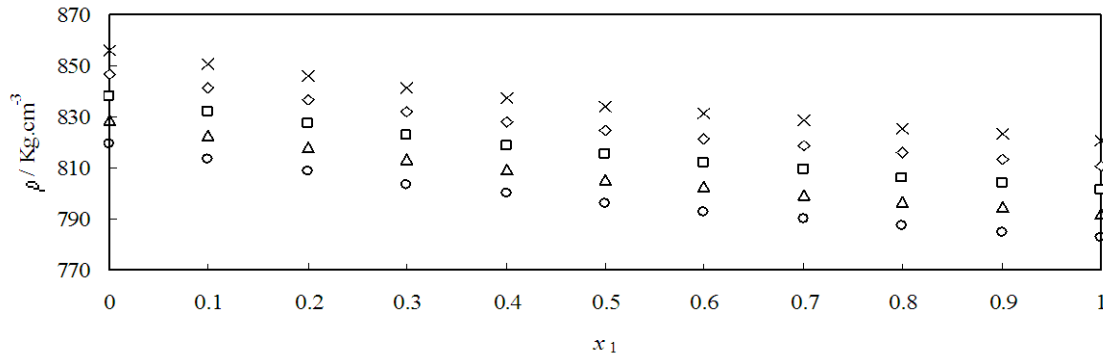
**Figura 4.10** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a 283.15 K: (●)  $x_1=0.2007$ ; (◇)  $x_1=0.4025$ ; (▲)  $x_1=0.6015$ ; (□)  $x_1=0.8007$ , (-) línea de tendencia.



**Figura 4.11** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a 343.15 K: (●)  $x_1=0.2007$ ; (◇)  $x_1=0.4025$ ; (▲)  $x_1=0.6015$ ; (□)  $x_1=0.8007$ , (-) línea de tendencia.



**Figura 4.12:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a 0.1 MPa a diferentes temperaturas: (×) 283.15K; (◇) 298.15 K; (□) 313.15 K; (△) 328.15 K; (○) 343.15 K.



**Figura 4.13:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a 70 MPa a diferentes temperaturas: ( $\times$ ) 283.15K; ( $\emptyset$ ) 298.15 K; ( $\square$ ) 313.15 K; ( $\triangle$ ) 328.15 K; ( $\circ$ ) 343.15 K.

**Tabla 4.9** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada) para las diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter + 1-Butanol y los resultados de dichos ajustes.

	$x_1$				
	0.1017	0.2007	0.3023	0.4025	0.5037
$A_0 / \text{g.cm}^{-3}$	0.9543	0.9468	0.9454	0.9433	0.9415
$A_1 / \text{g.cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	$-2.569 \cdot 10^{-4}$	$-2.268 \cdot 10^{-4}$	$-2.376 \cdot 10^{-4}$	$-2.445 \cdot 10^{-4}$	$-2.514 \cdot 10^{-4}$
$A_2 / \text{g.cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-2}$	$-8.815 \cdot 10^{-7}$	$-9.610 \cdot 10^{-7}$	$-9.678 \cdot 10^{-7}$	$-9.721 \cdot 10^{-7}$	$-9.765 \cdot 10^{-7}$
$B_0 / \text{MPa}$	328.04	292.86	293.27	291.59	289.38
$B_1 / \text{MPa} \cdot \text{K}^{-1}$	-1.0564	-0.8613	-0.8682	-0.8731	-0.8786
$B_2 / \text{MPa} \cdot \text{K}^{-2}$	$8.328 \cdot 10^{-4}$	$5.311 \cdot 10^{-4}$	$5.343 \cdot 10^{-4}$	$5.477 \cdot 10^{-4}$	$5.666 \cdot 10^{-4}$
$C$	0.0848	0.0840	0.0848	0.0851	0.0849
$\sigma / \text{g.cm}^{-3}$	$6.114 \cdot 10^{-5}$	$5.693 \cdot 10^{-5}$	$6.804 \cdot 10^{-5}$	$7.904 \cdot 10^{-5}$	$8.411 \cdot 10^{-5}$
AAD / %	0.006	0.006	0.007	0.008	0.008
MD / %	0.017	0.021	0.019	0.026	0.034
Bias / %	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

	$x_1$			
	0.6015	0.6969	0.8007	0.8987
$A_0 / \text{g.cm}^{-3}$	0.9391	0.9384	0.9706	0.9634
$A_1 / \text{g.cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	$-2.547 \cdot 10^{-4}$	$-2.621 \cdot 10^{-4}$	$-4.881 \cdot 10^{-4}$	$-4.627 \cdot 10^{-4}$
$A_2 / \text{g.cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-2}$	$-9.79 \cdot 10^{-7}$	$-9.83 \cdot 10^{-7}$	$-6.248 \cdot 10^{-7}$	$-6.619 \cdot 10^{-7}$
$B_0 / \text{MPa}$	287.87	287.77	352.77	297.41
$B_1 / \text{MPa} \cdot \text{K}^{-1}$	-0.8820	-0.8855	-1.3127	-0.9913
$B_2 / \text{MPa} \cdot \text{K}^{-2}$	$5.791 \cdot 10^{-4}$	$5.780 \cdot 10^{-4}$	$1.269 \cdot 10^{-3}$	$7.887 \cdot 10^{-4}$
$C$	0.0851	0.0852	0.0857	0.085
$\sigma / \text{g.cm}^{-3}$	$7.626 \cdot 10^{-5}$	$8.867 \cdot 10^{-5}$	$5.068 \cdot 10^{-5}$	$9.575 \cdot 10^{-5}$
AAD / %	0.007	0.009	0.005	0.008
MD / %	0.033	0.027	0.021	0.047
Bias / %	0.001	0.001	0.001	0.002

**Tabla 4.10** Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

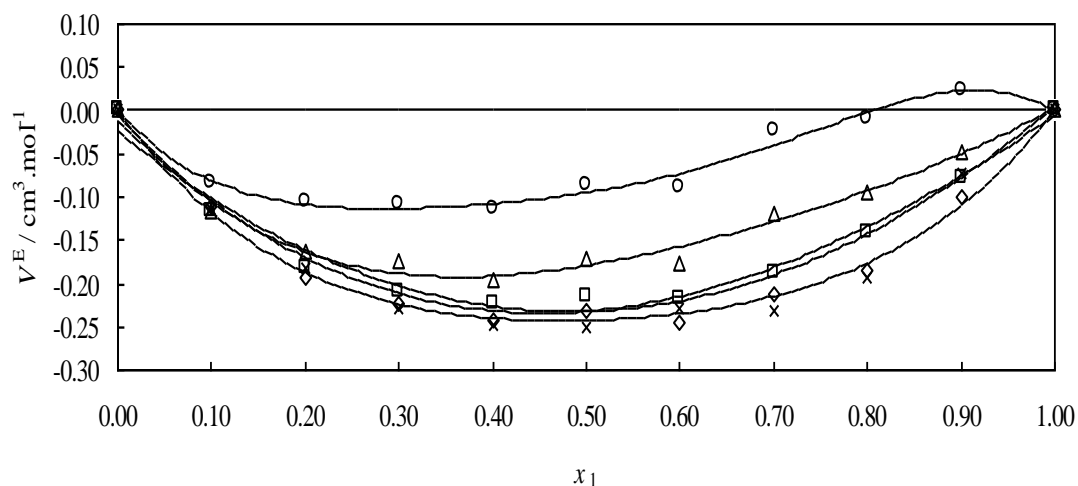
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1017	0.1	-0.114	-0.112	-0.117	-0.117	-0.084
	1.0	-0.107	-0.112	-0.115	-0.115	-0.084
	5.0	-0.102	-0.113	-0.109	-0.109	-0.075
	10.0	-0.099	-0.108	-0.107	-0.100	-0.071
	15.0	-0.099	-0.099	-0.103	-0.098	-0.070
	20.0	-0.099	-0.101	-0.109	-0.103	-0.074
	25.0	-0.094	-0.094	-0.107	-0.096	-0.072
	30.0	-0.092	-0.093	-0.096	-0.089	-0.064
	35.0	-0.085	-0.090	-0.097	-0.086	-0.062
	40.0	-0.089	-0.094	-0.086	-0.089	-0.061
	45.0	-0.084	-0.088	-0.092	-0.088	-0.065
	50.0	-0.080	-0.089	-0.086	-0.085	-0.059
	55.0	-0.079	-0.082	-0.084	-0.081	-0.057
	60.0	-0.078	-0.085	-0.083	-0.082	-0.062
	65.0	-0.074	-0.089	-0.080	-0.066	-0.059
70.0	-0.074	-0.083	-0.084	-0.072	-0.061	
0.2007	0.1	-0.183	-0.194	-0.182	-0.162	-0.106
	1.0	-0.186	-0.194	-0.182	-0.165	-0.115
	5.0	-0.184	-0.195	-0.176	-0.159	-0.107
	10.0	-0.173	-0.181	-0.170	-0.148	-0.103
	15.0	-0.168	-0.173	-0.158	-0.142	-0.104
	20.0	-0.167	-0.169	-0.163	-0.142	-0.098
	25.0	-0.163	-0.163	-0.157	-0.138	-0.094
	30.0	-0.161	-0.158	-0.153	-0.128	-0.091
	35.0	-0.156	-0.157	-0.147	-0.124	-0.091
	40.0	-0.156	-0.154	-0.139	-0.120	-0.089
	45.0	-0.148	-0.152	-0.142	-0.122	-0.094
	50.0	-0.145	-0.150	-0.140	-0.118	-0.083
	55.0	-0.141	-0.144	-0.134	-0.120	-0.080
	60.0	-0.137	-0.138	-0.130	-0.115	-0.083
	65.0	-0.140	-0.143	-0.130	-0.097	-0.081
70.0	-0.139	-0.133	-0.128	-0.097	-0.080	
0.3023	0.1	-0.229	-0.222	-0.209	-0.175	-0.110
	1.0	-0.223	-0.218	-0.202	-0.176	-0.108
	5.0	-0.215	-0.215	-0.193	-0.166	-0.098
	10.0	-0.210	-0.207	-0.185	-0.155	-0.095
	15.0	-0.204	-0.191	-0.176	-0.155	-0.092
	20.0	-0.204	-0.192	-0.182	-0.153	-0.093
	25.0	-0.200	-0.187	-0.174	-0.150	-0.094
	30.0	-0.185	-0.180	-0.166	-0.130	-0.08
	35.0	-0.180	-0.174	-0.157	-0.131	-0.081
	40.0	-0.186	-0.173	-0.156	-0.130	-0.079
	45.0	-0.180	-0.170	-0.157	-0.130	-0.082
	50.0	-0.174	-0.166	-0.149	-0.129	-0.078
	55.0	-0.171	-0.163	-0.146	-0.121	-0.074
	60.0	-0.160	-0.158	-0.143	-0.120	-0.078
	65.0	-0.163	-0.159	-0.139	-0.109	-0.068
70.0	-0.162	-0.158	-0.143	-0.113	-0.070	

**Tabla 4.10** (continuación) Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

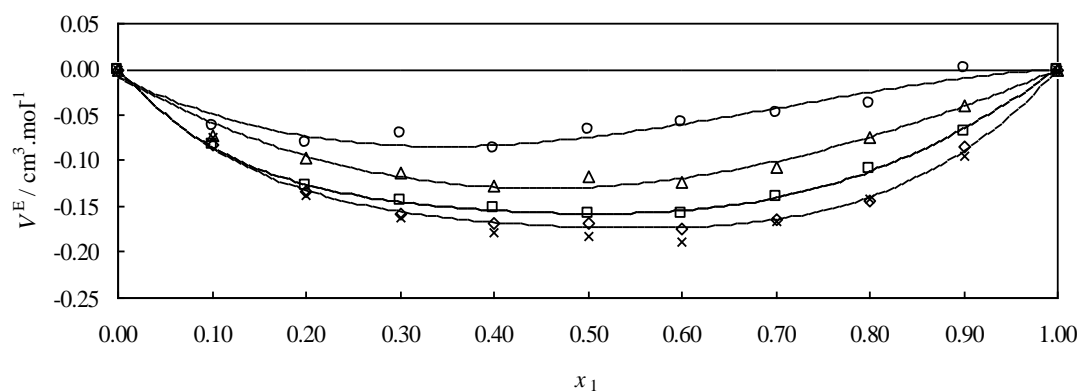
$x_1$	$p$ / MPa	$T$ / K				
		283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.4025	0.1	-0.247	-0.243	-0.223	-0.196	-0.114
	1.0	-0.248	-0.234	-0.221	-0.191	-0.112
	5.0	-0.240	-0.237	-0.207	-0.178	-0.104
	10.0	-0.232	-0.222	-0.200	-0.170	-0.105
	15.0	-0.228	-0.206	-0.197	-0.166	-0.103
	20.0	-0.222	-0.213	-0.190	-0.160	-0.105
	25.0	-0.220	-0.207	-0.187	-0.157	-0.100
	30.0	-0.209	-0.201	-0.180	-0.151	-0.091
	35.0	-0.201	-0.188	-0.179	-0.145	-0.093
	40.0	-0.207	-0.187	-0.176	-0.141	-0.083
	45.0	-0.198	-0.188	-0.175	-0.137	-0.089
	50.0	-0.198	-0.187	-0.171	-0.140	-0.085
	55.0	-0.189	-0.173	-0.160	-0.135	-0.080
	60.0	-0.184	-0.172	-0.159	-0.127	-0.090
	65.0	-0.186	-0.175	-0.158	-0.122	-0.089
70.0	-0.179	-0.168	-0.153	-0.127	-0.087	
0.5037	0.1	-0.250	-0.230	-0.216	-0.172	-0.087
	1.0	-0.251	-0.234	-0.217	-0.169	-0.082
	5.0	-0.236	-0.231	-0.205	-0.162	-0.079
	10.0	-0.243	-0.226	-0.202	-0.152	-0.073
	15.0	-0.227	-0.211	-0.188	-0.149	-0.082
	20.0	-0.229	-0.207	-0.186	-0.152	-0.065
	25.0	-0.219	-0.206	-0.187	-0.140	-0.072
	30.0	-0.206	-0.199	-0.179	-0.130	-0.067
	35.0	-0.207	-0.183	-0.172	-0.131	-0.067
	40.0	-0.209	-0.188	-0.168	-0.129	-0.066
	45.0	-0.204	-0.187	-0.172	-0.126	-0.066
	50.0	-0.198	-0.184	-0.163	-0.126	-0.057
	55.0	-0.192	-0.180	-0.161	-0.125	-0.064
	60.0	-0.186	-0.174	-0.157	-0.113	-0.063
	65.0	-0.180	-0.171	-0.149	-0.109	-0.072
70.0	-0.183	-0.168	-0.158	-0.117	-0.067	
0.6015	0.1	-0.228	-0.244	-0.217	-0.176	-0.089
	1.0	-0.240	-0.244	-0.218	-0.171	-0.084
	5.0	-0.235	-0.245	-0.207	-0.161	-0.087
	10.0	-0.234	-0.228	-0.204	-0.153	-0.077
	15.0	-0.220	-0.222	-0.194	-0.150	-0.080
	20.0	-0.218	-0.216	-0.198	-0.142	-0.078
	25.0	-0.211	-0.213	-0.189	-0.146	-0.086
	30.0	-0.207	-0.210	-0.187	-0.133	-0.084
	35.0	-0.196	-0.198	-0.176	-0.137	-0.083
	40.0	-0.193	-0.200	-0.177	-0.127	-0.086
	45.0	-0.192	-0.202	-0.171	-0.133	-0.078
	50.0	-0.193	-0.193	-0.165	-0.130	-0.073
	55.0	-0.186	-0.191	-0.165	-0.123	-0.075
	60.0	-0.182	-0.187	-0.166	-0.127	-0.076
	65.0	-0.186	-0.174	-0.164	-0.132	-0.070
70.0	-0.188	-0.174	-0.158	-0.124	-0.058	

**Tabla 4.10** (continuación) Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3\text{-mol}^{-1}$ ) del sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

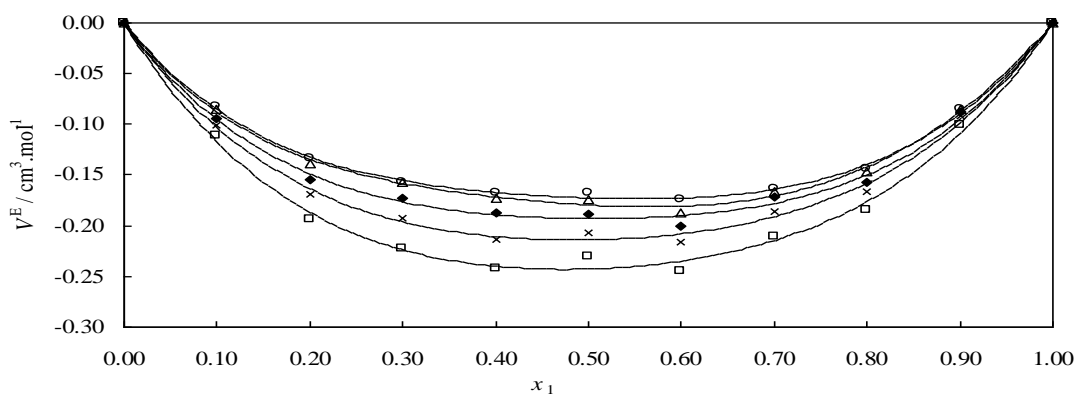
$x_1$	$p$ / MPa	$T$ / K				
		293.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.6969	0.1	-0.233	-0.212	-0.188	-0.118	-0.024
	1.0	-0.231	-0.216	-0.188	-0.125	-0.035
	5.0	-0.215	-0.214	-0.188	-0.129	-0.048
	10.0	-0.216	-0.197	-0.178	-0.123	-0.030
	15.0	-0.211	-0.195	-0.162	-0.121	-0.037
	20.0	-0.208	-0.185	-0.161	-0.117	-0.032
	25.0	-0.201	-0.181	-0.160	-0.114	-0.043
	30.0	-0.189	-0.187	-0.152	-0.104	-0.034
	35.0	-0.183	-0.171	-0.155	-0.103	-0.044
	40.0	-0.188	-0.171	-0.152	-0.110	-0.041
	45.0	-0.185	-0.175	-0.151	-0.112	-0.045
	50.0	-0.185	-0.169	-0.144	-0.102	-0.040
	55.0	-0.180	-0.163	-0.139	-0.097	-0.042
	60.0	-0.180	-0.166	-0.147	-0.091	-0.038
	65.0	-0.172	-0.162	-0.142	-0.100	-0.050
70.0	-0.167	-0.164	-0.139	-0.107	-0.048	
0.8007	0.1	-0.194	-0.184	-0.141	-0.094	-0.009
	1.0	-0.189	-0.185	-0.142	-0.090	-0.015
	5.0	-0.183	-0.192	-0.131	-0.094	-0.016
	10.0	-0.186	-0.166	-0.134	-0.094	-0.007
	15.0	-0.177	-0.174	-0.125	-0.082	-0.018
	20.0	-0.177	-0.166	-0.125	-0.083	-0.015
	25.0	-0.171	-0.159	-0.125	-0.079	-0.028
	30.0	-0.160	-0.166	-0.121	-0.073	-0.016
	35.0	-0.156	-0.147	-0.122	-0.073	-0.029
	40.0	-0.159	-0.157	-0.113	-0.078	-0.022
	45.0	-0.159	-0.147	-0.113	-0.079	-0.015
	50.0	-0.150	-0.150	-0.109	-0.075	-0.021
	55.0	-0.145	-0.150	-0.116	-0.076	-0.024
	60.0	-0.148	-0.147	-0.111	-0.071	-0.024
	65.0	-0.147	-0.147	-0.104	-0.072	-0.039
70.0	-0.141	-0.144	-0.109	-0.075	-0.037	
0.8987	0.1	-0.073	-0.101	-0.079	-0.047	0.023
	1.0	-0.133	-0.099	-0.082	-0.038	0.020
	5.0	-0.129	-0.107	-0.075	-0.038	0.008
	10.0	-0.130	-0.100	-0.075	-0.035	0.020
	15.0	-0.120	-0.097	-0.080	-0.042	0.003
	20.0	-0.125	-0.092	-0.076	-0.036	0.011
	25.0	-0.122	-0.098	-0.073	-0.034	0.001
	30.0	-0.111	-0.089	-0.072	-0.034	0.009
	35.0	-0.115	-0.084	-0.074	-0.033	0.003
	40.0	-0.110	-0.088	-0.069	-0.037	-0.002
	45.0	-0.107	-0.086	-0.068	-0.035	0.003
	50.0	-0.109	-0.090	-0.066	-0.038	-0.000
	55.0	-0.099	-0.086	-0.068	-0.036	0.003
	60.0	-0.101	-0.085	-0.064	-0.032	-0.000
	65.0	-0.100	-0.078	-0.065	-0.031	-0.016
70.0	-0.094	-0.085	-0.068	-0.040	0.001	



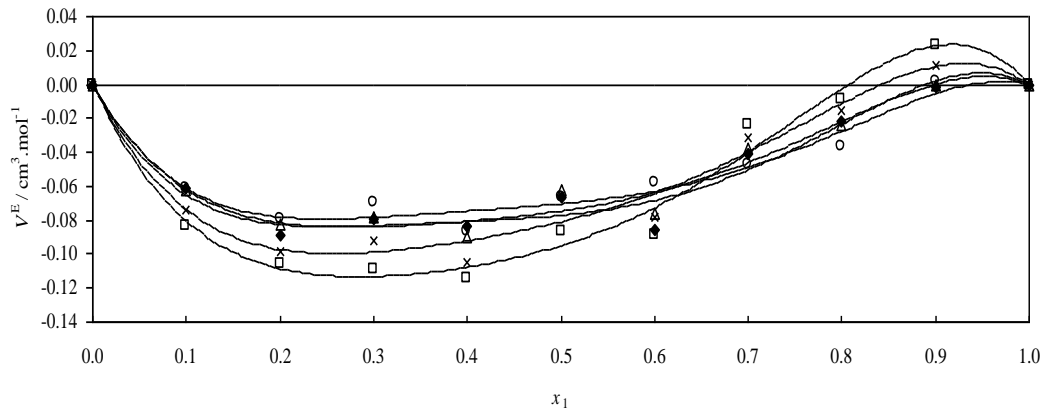
**Figura 4.14:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la presión de 0.1 MPa para el sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a diferentes temperaturas: (×) 283.15K; (◊) 298.15 K; (◻) 313.15 K; (△) 328.15 K; (○) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.15:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la presión de 70 MPa para el sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a diferentes temperaturas: (×) 283.15K; (◊) 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 4.16:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 298.15K para el sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a diferentes presiones: (◻) 0.1MPa; (×) 20MPa; (◆) 40MPa; (△) 60MPa; (○) 70MPa. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.17:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 343.15K para el sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a diferentes presiones:( $\square$ ) 0.1MPa; ( $\times$ ) 20MPa; ( $\blacklozenge$ ) 40MPa; ( $\blacktriangle$ ) 60MPa; ( $\circ$ ) 70MPa. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

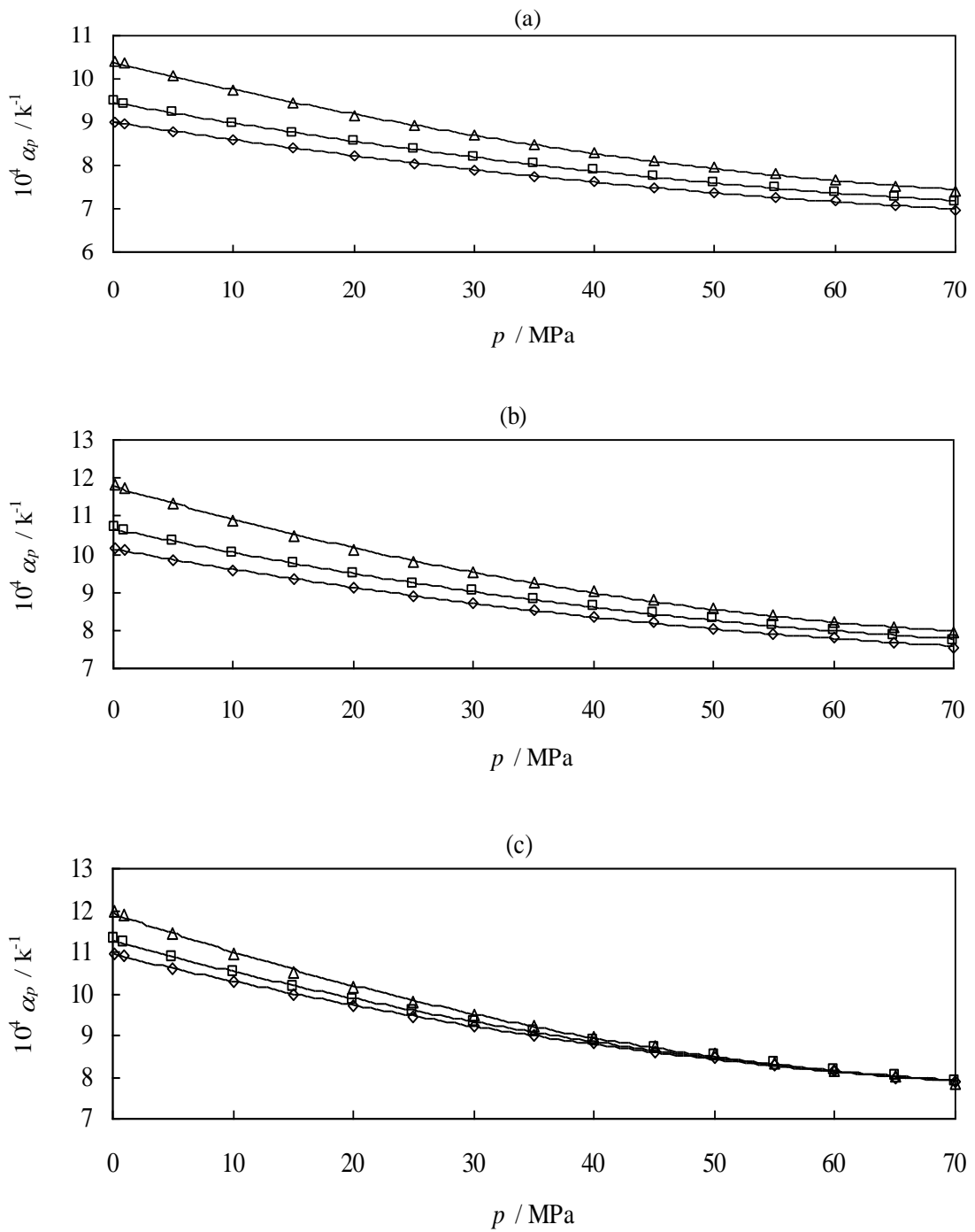
**Tabla 4.11** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de  $V^E$  a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) para las diferentes temperaturas y presiones, y resultados de dichos ajustes.

$T / K$	$p / MPa$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
283.15	0.1	-1.0108	0.0528	-0.2831	0.018
	1.0	-0.9980	-0.0538	-0.5027	0.008
	5.0	-0.8090	0.1016	-0.7512	0.035
	10.0	-0.8225	0.2653	-0.6766	0.045
	15.0	-0.7472	0.1494	-0.6879	0.041
	20.0	-0.6900	0.1909	-0.6962	0.055
	25.0	-0.6464	0.1845	-0.7386	0.057
	30.0	-0.6091	0.1101	-0.6419	0.054
	35.0	-0.5843	0.1920	-0.7964	0.054
	40.0	-0.5702	0.0832	-0.7146	0.058
	50.0	-0.7960	-0.0699	-0.3744	0.007
	55.0	-0.4876	0.0788	-0.5944	0.066
	60.0	-0.5447	0.1330	-0.5770	0.051
65.0	-0.4963	0.0939	-0.6642	0.057	
70.0	-0.7421	-0.0543	-0.3277	0.006	
298.15	0.1	-0.9709	0.0540	-0.4551	0.010
	1.0	-0.9664	0.0323	0.0323	0.010
	5.0	-0.9582	0.0097	-0.5408	0.010
	10.0	-0.9125	0.0522	-0.4134	0.005
	15.0	-0.8618	-0.0215	-0.4655	0.009
	20.0	-0.8559	0.0297	-0.4159	0.008
	25.0	-0.8388	0.0065	-0.3915	0.007
	30.0	-0.8239	-0.0323	-0.3976	0.008
	35.0	-0.7684	0.0260	-0.4029	0.009
	40.0	-0.7720	-0.0064	-0.4505	0.008
	50.0	-0.7550	-0.0128	-0.4227	0.006
	55.0	-0.7313	-0.0359	-0.4028	0.008
	60.0	-0.7180	-0.0467	-0.4069	0.006
65.0	-0.7016	0.0057	-0.4468	0.007	
70.0	-0.6901	-0.0439	-0.4434	0.004	

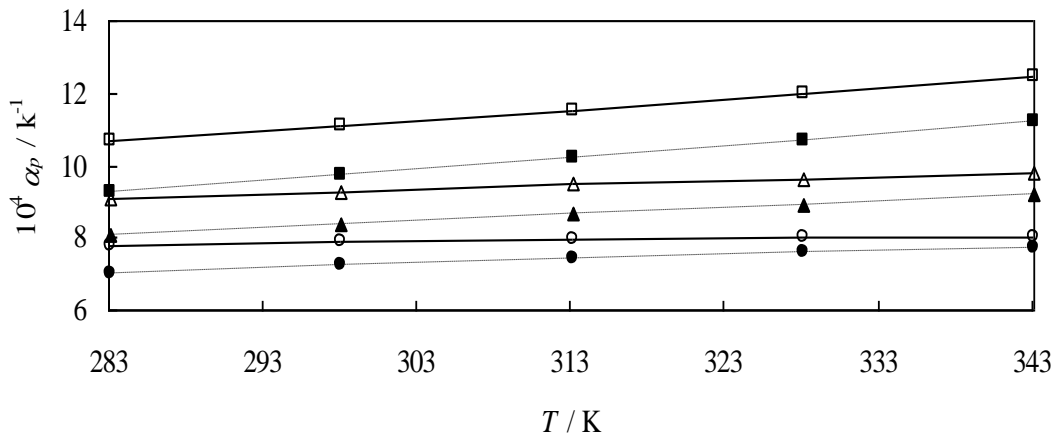
**Tabla 4.11** (continuación) Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de  $V^E$  a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) para las diferentes temperaturas y presiones, y resultados de dichos ajustes.

$T / \text{K}$	$p / \text{MPa}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
313.15	0.1	-0.8902	0.1827	-0.3267	0.008
	1.0	-0.8849	0.1573	-0.3312	0.008
	5.0	-0.8442	0.1517	-0.3105	0.011
	10.0	-0.8199	0.1314	-0.3247	0.009
	15.0	-0.7745	0.1290	-0.3291	0.008
	20.0	-0.7697	0.1558	-0.3779	0.010
	25.0	-0.7542	0.1390	-0.3560	0.008
	30.0	-0.7314	0.1163	-0.3102	0.009
	35.0	-0.7041	0.0914	-0.3686	0.008
	40.0	-0.7036	0.0849	-0.2420	0.007
	50.0	0.0056	-0.0022	-0.0104	0.001
	55.0	-0.6692	0.1066	-0.2768	0.007
	60.0	-0.6502	0.0670	-0.3140	0.006
	65.0	-0.6512	0.0535	-0.2754	0.008
	70.0	-0.6335	0.0606	-0.2691	0.009
328.15	0.1	-0.7168	0.3654	-0.2271	0.014
	1.0	-0.7105	0.3781	-0.2118	0.012
	5.0	-0.6751	0.3236	-0.2593	0.012
	10.0	-0.6403	0.2827	-0.2363	0.012
	15.0	-0.6269	0.2805	-0.2217	0.009
	20.0	-0.6112	0.3041	-0.2428	0.010
	25.0	-0.5990	0.2890	-0.2088	0.011
	30.0	-0.5517	0.2580	-0.1953	0.011
	35.0	-0.5519	0.2413	-0.1597	0.011
	40.0	-0.5356	0.2123	-0.2442	0.009
	50.0	-0.5302	0.2149	-0.2135	0.008
	55.0	-0.5097	0.2128	-0.2301	0.008
	60.0	-0.4879	0.2164	-0.2295	0.012
	65.0	-0.4913	0.1085	-0.0887	0.012
	70.0	-0.4974	0.1057	-0.1590	0.008
343.15	0.1	-0.3801	0.5348	0.0945	0.016
	1.0	-0.3693	0.5188	-0.0177	0.015
	5.0	-0.3618	0.4140	-0.0285	0.015
	10.0	-0.3404	0.4728	0.0588	0.014
	15.0	-0.3467	0.4054	-0.0318	0.012
	20.0	-0.3240	0.4329	-0.0421	0.015
	25.0	-0.3402	0.3464	-0.0845	0.014
	30.0	-0.3157	0.3483	0.0126	0.017
	35.0	-0.3203	0.2996	-0.0650	0.015
	40.0	-0.3085	0.2906	-0.0644	0.015
	50.0	-0.2846	0.2930	0.0000	0.012
	55.0	-0.2911	0.2651	-0.0450	0.012
	60.0	-0.2984	0.2975	-0.0685	0.013
	65.0	-0.2962	0.2013	-0.1679	0.010
	70.0	-0.2811	0.2492	-0.1381	0.011

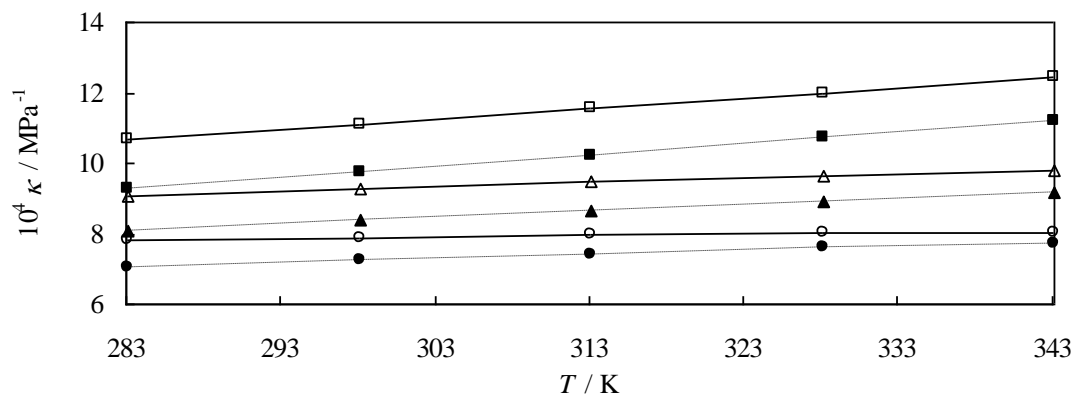




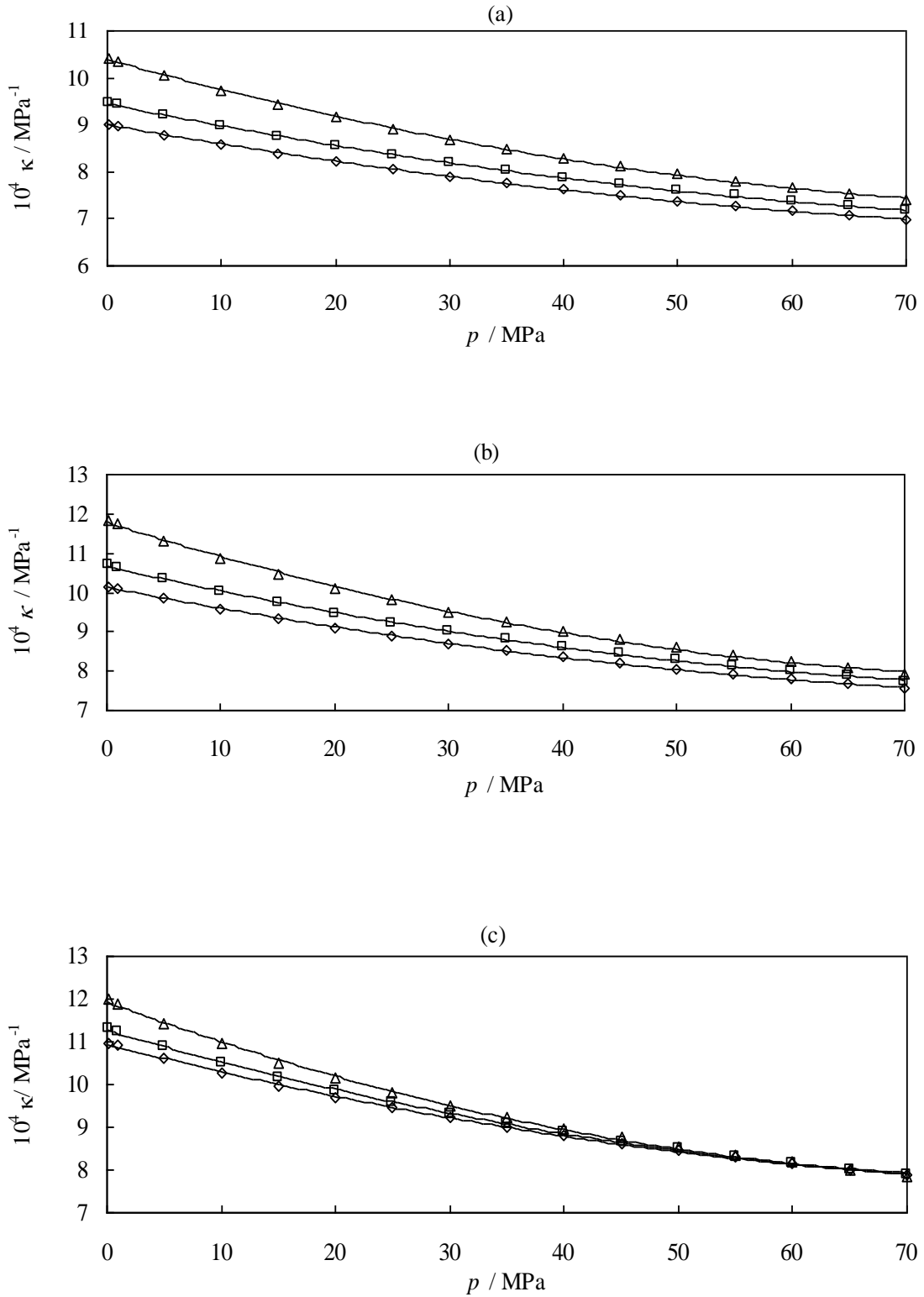
**Figura 4.18:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) en función de la presión ( $p$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter, (a)  $x_1 = 0$ ; (b)  $x_1 = 0.5037$  y (c)  $x_1 = 1$ : ( $\diamond$ ) 283.15 K; ( $\square$ ) 298.15 K; ( $\triangle$ ) 328.15 K.



**Figura 4.19:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) en función de la temperatura ( $T$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter ( $x_1$ ):  
 En  $x_1 = 0.1017$  (—); (■) 1 MPa; (▲) 30MPa; (●) 70 MPa.  
 En  $x_1 = 0.8007$  (-----); (□) 1MPa; (Δ) 30 MPa; (○) 70 MPa.



**Figura 4.20:** variación de la compresibilidad térmica ( $\kappa_T$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) en función de la temperatura ( $T$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter ( $x_1$ ):  
 En  $x_1 = 0.1017$  (—); (■) 1 MPa; (▲) 30MPa; (●) 70 MPa.  
 En  $x_1 = 0.8007$  (-----); (□) 1MPa; (Δ) 30 MPa; (○) 70 MPa.



**Figura 4.21:** variación de la compresión isotérmica ( $\kappa_T$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) en función de la presión ( $p$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter, (a)  $x_1 = 0$ ; (b)  $x_1 = 0.5037$  y (c)  $x_1 = 1$ : ( $\diamond$ ) 283.15 K; ( $\square$ ) 298.15 K; ( $\triangle$ ) 328.15 K.

**Binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2)**

**Tabla 4.12** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B02: DBE + 1-Propanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

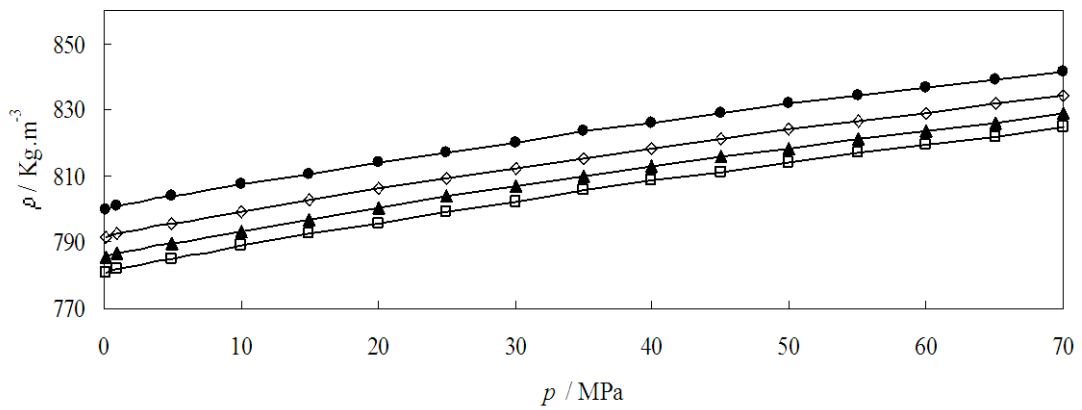
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1020	0.1	805.2	793.0	780.5	767.5	754.0
	1.0	805.9	793.7	781.4	768.4	755.0
	5.0	808.9	797.0	784.8	772.3	759.2
	10.0	812.5	800.8	789.0	776.8	764.2
	15.0	815.9	804.5	792.9	781.1	768.8
	20.0	819.1	807.9	796.7	785.1	773.2
	25.0	822.3	811.3	800.3	789.0	777.4
	30.0	825.3	814.6	803.7	792.7	781.4
	35.0	828.2	817.6	807.0	796.2	785.2
	40.0	831.1	820.6	810.2	799.7	788.8
	45.0	833.8	823.6	813.3	802.9	792.3
	50.0	836.5	826.4	816.4	806.1	795.7
	55.0	839.0	829.2	819.2	809.1	798.9
	60.0	841.6	831.9	822.1	812.2	802.1
65.0	844.1	834.4	824.8	815.0	805.1	
70.0	846.5	837.0	827.4	817.8	808.1	
0.2032	0.1	800.0	787.6	774.9	761.8	748.0
	1.0	800.7	788.4	775.7	762.7	749.0
	5.0	803.7	791.6	779.3	766.6	753.3
	10.0	807.4	795.6	783.6	771.3	758.5
	15.0	810.8	799.3	787.6	775.6	763.2
	20.0	814.1	802.8	791.4	779.7	767.7
	25.0	817.3	806.2	795.1	783.7	771.9
	30.0	820.3	809.5	798.5	787.5	776.0
	35.0	823.4	812.6	801.9	791.1	779.9
	40.0	826.2	815.7	805.2	794.6	783.6
	45.0	829.0	818.6	808.3	797.9	787.2
	50.0	831.7	821.5	811.4	801.0	790.5
	55.0	834.3	824.2	814.3	804.1	793.9
	60.0	836.8	827.1	817.2	807.2	797.0
65.0	839.3	829.6	819.9	810.1	800.1	
70.0	841.7	832.2	822.6	812.9	803.2	
0.3019	0.1	795.6	783.0	770.2	756.9	743.0
	1.0	796.4	783.8	771.0	757.8	744.0
	5.0	799.4	787.1	774.7	761.8	748.4
	10.0	803.1	791.1	779.0	766.5	753.7
	15.0	806.6	794.8	783.0	771.0	758.4
	20.0	809.9	798.5	786.9	775.1	763.1
	25.0	813.1	801.9	790.7	779.2	767.4
	30.0	816.2	805.2	794.2	783.0	771.5
	35.0	819.2	808.4	797.6	786.6	775.4
	40.0	822.1	811.5	800.9	790.2	779.2
	45.0	824.9	814.5	804.0	793.5	782.8
	50.0	827.7	817.3	807.1	796.8	786.2
	55.0	830.3	820.1	810.1	799.9	789.6
	60.0	832.8	823.0	813.0	803.0	792.8
65.0	835.3	825.5	815.8	805.9	795.9	
70.0	837.8	828.1	818.5	808.8	799.0	

**Tabla 4.12** (continuación) Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B02: DBE + 1-Propanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

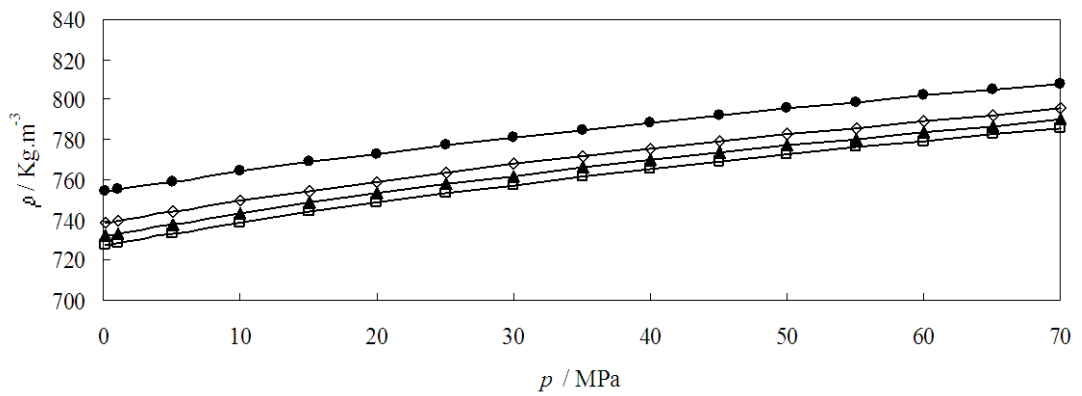
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.4036	0.1	791.6	779.1	766.1	752.6	738.7
	1.0	792.5	779.9	766.9	753.6	739.7
	5.0	795.6	783.3	770.6	757.6	744.2
	10.0	799.3	787.3	775.0	762.4	749.5
	15.0	802.8	791.1	779.1	767.0	754.4
	20.0	806.1	794.7	783.0	771.2	759.1
	25.0	809.4	798.2	786.8	775.3	763.5
	30.0	812.5	801.5	790.4	779.2	767.7
	35.0	815.5	804.7	793.8	782.8	771.6
	40.0	818.5	807.8	797.2	786.4	775.4
	45.0	821.3	810.8	800.4	789.8	779.1
	50.0	824.1	813.7	803.5	793.1	782.5
	55.0	826.7	816.6	806.5	796.2	785.9
	60.0	829.3	819.4	809.4	799.3	789.2
	65.0	831.8	822.0	812.2	802.3	792.3
70.0	834.3	824.6	814.8	805.2	795.4	
0.5031	0.1	788.5	775.7	762.6	749.1	735.1
	1.0	789.3	776.5	763.5	750.1	736.2
	5.0	792.4	779.9	767.2	754.2	740.8
	10.0	796.2	784.0	771.6	759.0	746.2
	15.0	799.7	787.8	775.8	763.6	751.1
	20.0	803.1	791.5	779.7	767.9	755.8
	25.0	806.4	795.0	783.6	772.0	760.3
	30.0	809.5	798.4	787.2	775.9	764.5
	35.0	812.6	801.6	790.7	779.7	768.4
	40.0	815.5	804.7	794.0	783.2	772.3
	45.0	818.3	807.8	797.3	786.7	776.0
	50.0	821.1	810.7	800.4	790.0	779.5
	55.0	823.8	813.6	803.4	793.2	782.9
	60.0	826.3	816.4	806.4	796.2	786.1
	65.0	828.9	819.0	809.2	799.3	789.3
70.0	831.4	821.6	812.0	802.2	792.4	
0.6026	0.1	785.7	772.8	759.7	746.2	732.2
	1.0	786.5	773.6	760.6	747.2	733.3
	5.0	789.7	777.1	764.4	751.3	737.9
	10.0	793.4	781.1	768.9	756.2	743.4
	15.0	797.0	785.0	773.0	760.9	748.4
	20.0	800.4	788.7	777.1	765.2	753.1
	25.0	803.7	792.3	780.9	769.4	757.6
	30.0	806.9	795.7	784.6	773.3	761.9
	35.0	809.9	798.9	788.1	777.1	765.9
	40.0	812.9	802.1	791.4	780.7	769.8
	45.0	815.7	805.2	794.7	784.1	773.5
	50.0	818.5	808.1	797.9	787.4	777.0
	55.0	821.2	810.9	800.8	790.6	780.4
	60.0	823.8	813.8	803.9	793.8	783.7
	65.0	826.3	816.4	806.7	796.8	786.9
70.0	828.8	819.1	809.4	799.7	790.0	

**Tabla 4.12** (continuación) Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B02: DBE + 1-Propanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

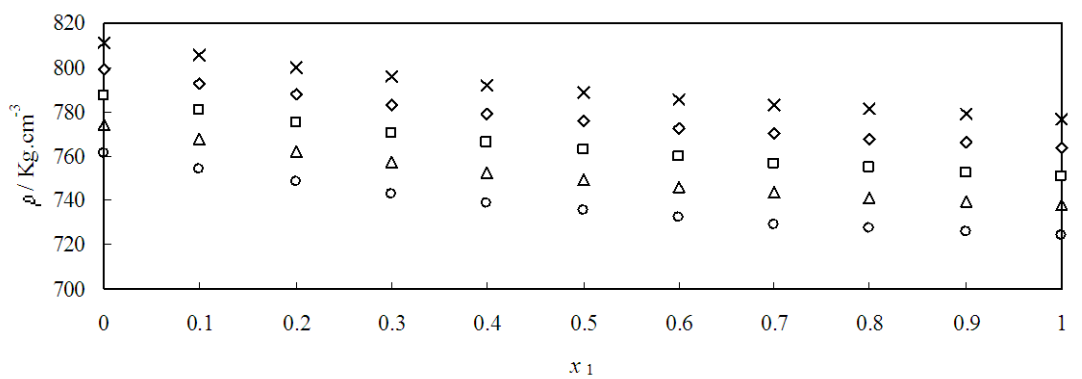
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.6990	0.1	782.6	769.8	756.6	743.1	729.2
	1.0	783.4	770.6	757.5	744.1	730.3
	5.0	786.6	774.0	761.3	748.4	735.0
	10.0	790.4	778.2	765.8	753.3	740.5
	15.0	794.0	782.1	770.1	757.9	745.6
	20.0	797.5	785.8	774.1	762.3	750.3
	25.0	800.8	789.4	778.0	766.5	754.9
	30.0	804.0	792.9	781.7	770.5	759.2
	35.0	807.1	796.1	785.2	774.3	763.2
	40.0	810.0	799.3	788.6	777.9	767.1
	45.0	812.9	802.3	791.9	781.4	770.8
	50.0	815.7	805.3	795.1	784.7	774.4
	55.0	818.4	808.2	798.1	788.0	777.8
	60.0	821.0	811.1	801.1	791.1	781.2
	65.0	823.6	813.7	804.0	794.1	784.4
70.0	826.1	816.4	806.7	797.1	787.4	
0.8004	0.1	781.0	768.1	754.9	741.4	727.4
	1.0	781.8	768.9	755.7	742.4	728.5
	5.0	785.0	772.4	759.6	746.6	733.3
	10.0	788.8	776.5	764.1	751.5	738.8
	15.0	792.4	780.5	768.4	756.2	743.8
	20.0	795.9	784.2	772.5	760.6	748.7
	25.0	799.2	787.8	776.3	764.9	753.2
	30.0	802.4	791.2	780.0	768.8	757.5
	35.0	805.5	794.5	783.6	772.6	761.6
	40.0	808.5	797.7	787.0	776.3	765.5
	45.0	811.3	800.8	790.3	779.8	769.2
	50.0	814.2	803.8	793.5	783.1	772.8
	55.0	816.9	806.6	796.5	786.4	776.3
	60.0	819.5	809.5	799.6	789.5	779.6
	65.0	822.1	812.1	802.4	792.5	782.8
70.0	824.5	814.8	805.1	795.6	785.9	
0.8983	0.1	778.8	765.9	752.7	739.4	725.7
	1.0	779.7	766.7	753.7	740.3	726.8
	5.0	782.9	770.2	757.5	744.6	731.5
	10.0	786.7	774.5	762.1	749.6	737.1
	15.0	790.4	778.4	766.4	754.3	742.2
	20.0	793.9	782.2	770.5	758.8	747.0
	25.0	797.2	785.7	774.4	763.0	751.6
	30.0	800.4	789.2	778.1	767.0	755.9
	35.0	803.5	792.5	781.7	770.8	760.0
	40.0	806.5	795.7	785.1	774.4	763.9
	45.0	809.4	798.8	788.4	778.0	767.6
	50.0	812.2	801.8	791.6	781.4	771.2
	55.0	814.9	804.7	794.7	784.6	774.7
	60.0	817.6	807.5	797.7	787.7	778.0
	65.0	820.1	810.2	800.5	790.8	781.2
70.0	822.7	812.9	803.3	793.8	784.4	



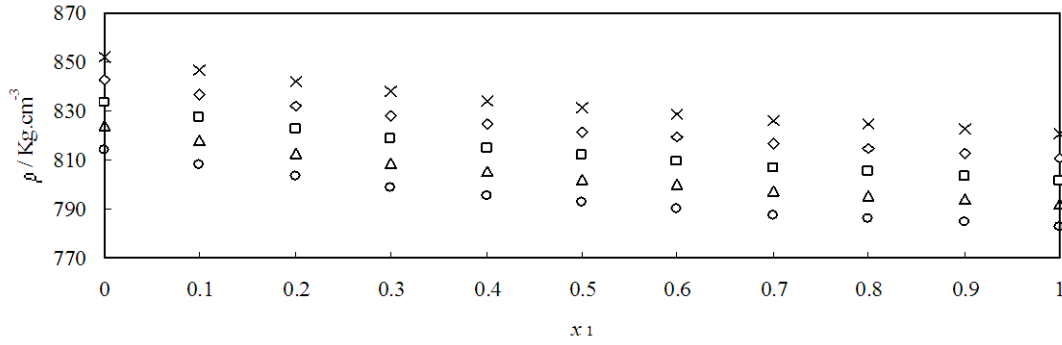
**Figura 4.22** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario DBE (1) + 1-Propanol (2) a 283.15 K: (●)  $x_1=0.2032$ ; (◇)  $x_1=0.4036$ ; (▲)  $x_1=0.6026$ ; (□)  $x_1=0.8004$ .



**Figura 4.23** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario DBE (1) + 1-Propanol (2) a 343.15 K: (●)  $x_1=0.2032$ ; (◇)  $x_1=0.4036$ ; (▲)  $x_1=0.6026$ ; (□)  $x_1=0.8004$ .



**Figura 4.24:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a 0.1 MPa a diferentes temperaturas: (×) 283.15K; (◇) 298.15 K; (□) 313.15 K; (△) 328.15 K; (○) 343.15 K.



**Figura 4.25:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a 70 MPa a diferentes temperaturas: ( $\times$ ) 283.15K; ( $\emptyset$ ) 298.15 K; ( $\square$ ) 313.15 K; ( $\triangle$ ) 328.15 K; ( $\circ$ ) 343.15 K.

**Tabla 4.13** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada para las diferentes fracciones molares del sistema binario DBE + 1-Propanol y los resultados de dichos ajustes.

	$x_1$				
	0.1020	0.2032	0.3019	0.4036	0.5031
$A_0 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.9480	0.9501	0.9483	0.9429	0.9412
$A_1 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$-2.178\cdot 10^{-4}$	$-2.534\cdot 10^{-4}$	$-2.610\cdot 10^{-4}$	$-2.464\cdot 10^{-4}$	$-2.509\cdot 10^{-4}$
$A_2 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	$-1.012\cdot 10^{-6}$	$-9.777\cdot 10^{-7}$	$-9.825\cdot 10^{-7}$	$-1.016\cdot 10^{-6}$	$-1.019\cdot 10^{-6}$
$B_0 / \text{MPa}$	323.67	338.98	334.77	325.09	298.74
$B_1 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$	-1.0707	-1.1766	-1.1532	-1.1119	-0.9508
$B_2 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-2}$	$8.679\cdot 10^{-4}$	$1.029\cdot 10^{-3}$	$9.870\cdot 10^{-4}$	$9.326\cdot 10^{-4}$	$6.786\cdot 10^{-4}$
$C$	0.0849	0.0851	0.0856	0.0852	0.0853
$\sigma / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$5.808\cdot 10^{-5}$	$6.073\cdot 10^{-5}$	$5.950\cdot 10^{-5}$	$5.980\cdot 10^{-5}$	$6.570\cdot 10^{-5}$
AAD / %	0.006	0.007	0.006	0.006	0.007
MD / %	0.020	0.018	0.018	0.024	0.025
Bias / %	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
	$x_1$				
	0.6026	0.76990	0.8004	0.8983	
$A_0 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.9385	0.9353	0.9342	0.9771	
$A_1 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$-2.515\cdot 10^{-4}$	$-2.512\cdot 10^{-4}$	$-2.528\cdot 10^{-4}$	$-5.478\cdot 10^{-4}$	
$A_2 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	$-1.020\cdot 10^{-6}$	$-1.019\cdot 10^{-6}$	$-1.020\cdot 10^{-6}$	$-5.388\cdot 10^{-7}$	
$B_0 / \text{MPa}$	297.93	296.95	296.80	355.75	
$B_1 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$	-0.9535	-0.9547	-0.9519	-1.3443	
$B_2 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-2}$	$6.860\cdot 10^{-4}$	$6.926\cdot 10^{-4}$	$6.847\cdot 10^{-4}$	$1.325\cdot 10^{-3}$	
$C$	0.0854	0.0858	0.0862	0.0859	
$\sigma / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$7.938\cdot 10^{-5}$	$8.817\cdot 10^{-5}$	$9.604\cdot 10^{-5}$	$4.920\cdot 10^{-5}$	
AAD / %	0.008	0.009	0.010	0.005	
MD / %	0.034	0.029	0.034	0.020	
Bias / %	0.001	0.001	0.001	0.001	



**Tabla 4.14** Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B02: Dibutil éter (1) + - Propanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

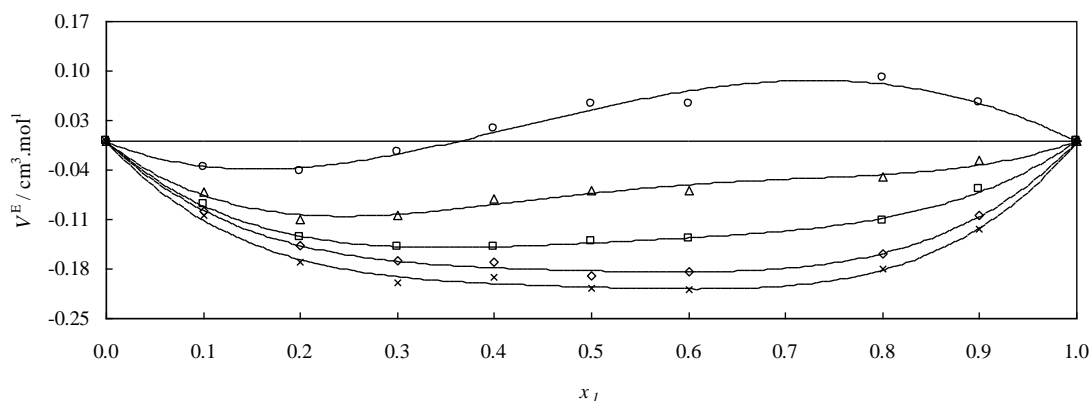
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1020	0.1	-0.104	-0.099	-0.090	-0.072	-0.037
	1.0	-0.102	-0.097	-0.090	-0.067	-0.029
	5.0	-0.098	-0.095	-0.087	-0.064	-0.036
	10.0	-0.097	-0.090	-0.082	-0.063	-0.040
	15.0	-0.093	-0.094	-0.081	-0.060	-0.038
	20.0	-0.092	-0.086	-0.078	-0.063	-0.031
	25.0	-0.088	-0.082	-0.078	-0.062	-0.034
	30.0	-0.087	-0.085	-0.070	-0.056	-0.034
	35.0	-0.083	-0.079	-0.071	-0.056	-0.036
	40.0	-0.085	-0.079	-0.067	-0.053	-0.035
	45.0	-0.081	-0.076	-0.062	-0.052	-0.035
	50.0	-0.080	-0.076	-0.070	-0.052	-0.038
	55.0	-0.076	-0.075	-0.065	-0.052	-0.034
	60.0	-0.076	-0.071	-0.063	-0.054	-0.036
	65.0	-0.079	-0.073	-0.065	-0.049	-0.037
70.0	-0.075	-0.072	-0.066	-0.050	-0.037	
0.2032	0.1	-0.170	-0.148	-0.134	-0.110	-0.042
	1.0	-0.158	-0.151	-0.132	-0.098	-0.031
	5.0	-0.153	-0.150	-0.128	-0.093	-0.041
	10.0	-0.152	-0.142	-0.129	-0.105	-0.048
	15.0	-0.148	-0.145	-0.123	-0.096	-0.050
	20.0	-0.143	-0.135	-0.118	-0.090	-0.045
	25.0	-0.140	-0.131	-0.117	-0.087	-0.046
	30.0	-0.137	-0.127	-0.112	-0.090	-0.045
	35.0	-0.139	-0.128	-0.110	-0.090	-0.048
	40.0	-0.136	-0.125	-0.109	-0.091	-0.050
	45.0	-0.170	-0.124	-0.105	-0.085	-0.053
	50.0	-0.130	-0.121	-0.106	-0.083	-0.050
	55.0	-0.125	-0.116	-0.104	-0.082	-0.051
	60.0	-0.126	-0.118	-0.102	-0.080	-0.051
	65.0	-0.123	-0.111	-0.106	-0.078	-0.055
70.0	-0.118	-0.116	-0.109	-0.082	-0.054	
0.3019	0.1	-0.199	-0.168	-0.148	-0.104	-0.016
	1.0	-0.189	-0.171	-0.144	-0.093	-0.007
	5.0	-0.179	-0.168	-0.140	-0.088	-0.018
	10.0	-0.179	-0.165	-0.135	-0.090	-0.020
	15.0	-0.176	-0.157	-0.133	-0.090	-0.019
	20.0	-0.171	-0.157	-0.124	-0.084	-0.024
	25.0	-0.165	-0.149	-0.129	-0.088	-0.026
	30.0	-0.159	-0.147	-0.123	-0.080	-0.026
	35.0	-0.162	-0.143	-0.124	-0.082	-0.028
	40.0	-0.162	-0.144	-0.115	-0.081	-0.030
	45.0	-0.153	-0.142	-0.112	-0.080	-0.033
	50.0	-0.152	-0.136	-0.115	-0.081	-0.033
	55.0	-0.151	-0.135	-0.109	-0.079	-0.036
	60.0	-0.145	-0.134	-0.109	-0.083	-0.030
	65.0	-0.147	-0.132	-0.114	-0.082	-0.042
70.0	-0.142	-0.132	-0.112	-0.084	-0.037	

**Tabla 4.14** (continuación) Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

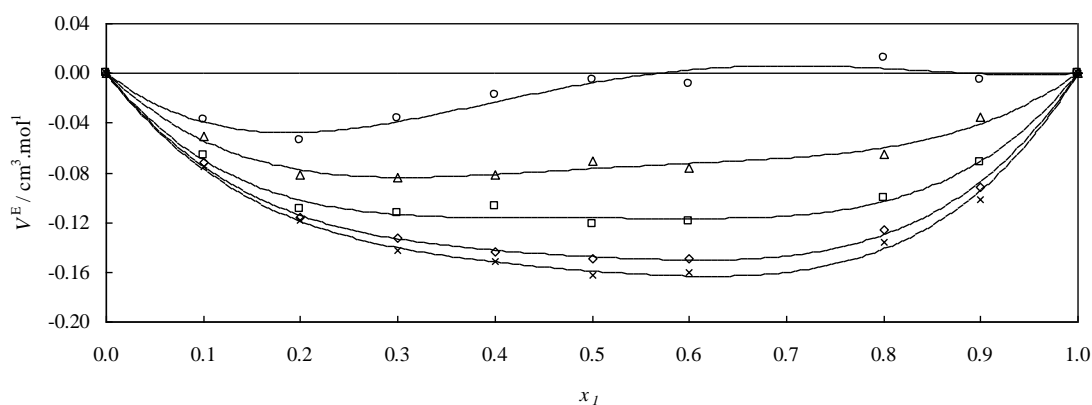
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.4036	0.1	-0.191	-0.171	-0.150	-0.081	0.019
	1.0	-0.200	-0.189	-0.145	-0.082	0.025
	5.0	-0.196	-0.189	-0.139	-0.076	0.014
	10.0	-0.188	-0.175	-0.140	-0.079	0.009
	15.0	-0.187	-0.177	-0.134	-0.080	0.001
	20.0	-0.175	-0.170	-0.130	-0.085	0.002
	25.0	-0.178	-0.166	-0.133	-0.079	-0.005
	30.0	-0.173	-0.161	-0.122	-0.077	-0.010
	35.0	-0.166	-0.157	-0.122	-0.075	-0.013
	40.0	-0.172	-0.154	-0.123	-0.074	-0.008
	45.0	-0.162	-0.152	-0.121	-0.078	-0.013
	50.0	-0.159	-0.149	-0.119	-0.076	-0.015
	55.0	-0.155	-0.148	-0.119	-0.078	-0.015
	60.0	-0.153	-0.149	-0.113	-0.077	-0.023
	65.0	-0.153	-0.146	-0.121	-0.079	-0.027
70.0	-0.151	-0.143	-0.108	-0.082	-0.018	
0.5031	0.1	-0.208	-0.189	-0.140	-0.070	0.054
	1.0	-0.213	-0.179	-0.136	-0.063	0.057
	5.0	-0.206	-0.184	-0.130	-0.060	0.037
	10.0	-0.200	-0.174	-0.127	-0.063	0.031
	15.0	-0.198	-0.174	-0.129	-0.067	0.026
	20.0	-0.193	-0.168	-0.121	-0.065	0.028
	25.0	-0.188	-0.164	-0.122	-0.065	0.015
	30.0	-0.184	-0.163	-0.123	-0.059	0.017
	35.0	-0.179	-0.154	-0.121	-0.064	0.012
	40.0	-0.181	-0.161	-0.118	-0.062	0.015
	45.0	-0.177	-0.158	-0.116	-0.070	0.011
	50.0	-0.169	-0.150	-0.114	-0.064	0.008
	55.0	-0.167	-0.154	-0.106	-0.066	0.005
	60.0	-0.164	-0.148	-0.116	-0.057	0.003
	65.0	-0.165	-0.149	-0.113	-0.064	-0.009
70.0	-0.163	-0.149	-0.122	-0.070	-0.005	
0.6026	0.1	-0.209	-0.184	-0.137	-0.069	0.053
	1.0	-0.211	-0.176	-0.139	-0.062	0.058
	5.0	-0.210	-0.183	-0.136	-0.062	0.047
	10.0	-0.201	-0.164	-0.136	-0.064	0.033
	15.0	-0.196	-0.169	-0.129	-0.071	0.026
	20.0	-0.187	-0.167	-0.135	-0.065	0.025
	25.0	-0.191	-0.167	-0.132	-0.071	0.017
	30.0	-0.184	-0.162	-0.134	-0.063	0.017
	35.0	-0.180	-0.154	-0.127	-0.072	0.001
	40.0	-0.184	-0.162	-0.126	-0.069	0.005
	45.0	-0.177	-0.160	-0.125	-0.067	-0.003
	50.0	-0.173	-0.151	-0.129	-0.069	-0.001
	55.0	-0.166	-0.150	-0.120	-0.071	-0.006
	60.0	-0.167	-0.146	-0.125	-0.070	-0.006
	65.0	-0.157	-0.146	-0.126	-0.070	-0.020
70.0	-0.160	-0.149	-0.119	-0.076	-0.008	

**Tabla 4.14** (continuación) Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3\text{-mol}^{-1}$ ) del sistema binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

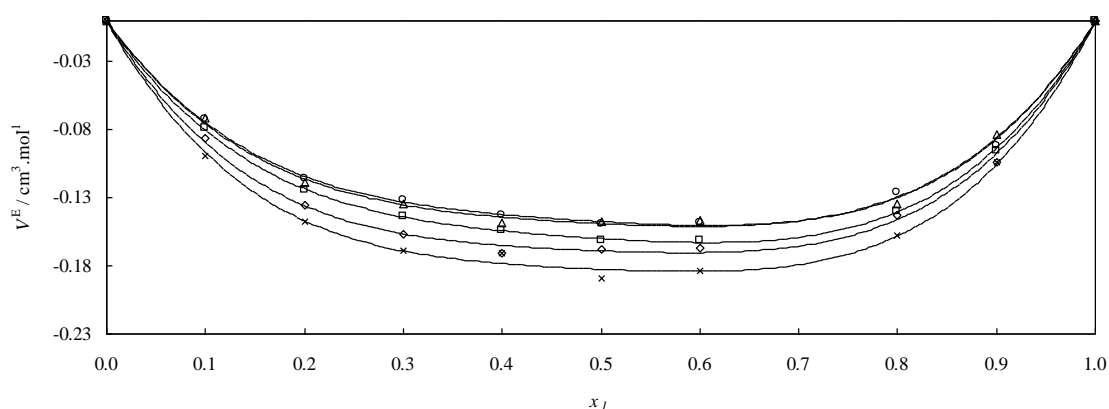
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		293.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.8004	0.1	-0.181	-0.158	-0.112	-0.049	0.090
	1.0	-0.183	-0.161	-0.110	-0.039	0.090
	5.0	-0.175	-0.162	-0.108	-0.049	0.068
	10.0	-0.177	-0.146	-0.105	-0.039	0.065
	15.0	-0.171	-0.153	-0.100	-0.041	0.054
	20.0	-0.171	-0.143	-0.104	-0.041	0.049
	25.0	-0.162	-0.145	-0.098	-0.051	0.038
	30.0	-0.152	-0.136	-0.102	-0.034	0.044
	35.0	-0.161	-0.127	-0.098	-0.041	0.033
	40.0	-0.162	-0.140	-0.097	-0.040	0.030
	45.0	-0.152	-0.138	-0.093	-0.044	0.029
	50.0	-0.156	-0.140	-0.105	-0.051	0.026
	55.0	-0.142	-0.136	-0.095	-0.047	0.021
	60.0	-0.147	-0.134	-0.098	-0.044	0.016
	65.0	-0.143	-0.122	-0.101	-0.049	0.005
70.0	-0.136	-0.126	-0.100	-0.065	0.013	
0.8983	0.1	-0.124	-0.104	-0.067	-0.026	0.055
	1.0	-0.126	-0.102	-0.071	-0.017	0.051
	5.0	-0.118	-0.106	-0.070	-0.012	0.036
	10.0	-0.114	-0.106	-0.069	-0.020	0.037
	15.0	-0.123	-0.102	-0.064	-0.023	0.026
	20.0	-0.119	-0.104	-0.068	-0.028	0.036
	25.0	-0.114	-0.096	-0.068	-0.030	0.015
	30.0	-0.109	-0.099	-0.070	-0.016	0.023
	35.0	-0.108	-0.093	-0.067	-0.027	0.015
	40.0	-0.109	-0.095	-0.064	-0.023	0.009
	45.0	-0.104	-0.095	-0.070	-0.026	0.014
	50.0	-0.108	-0.100	-0.067	-0.037	0.008
	55.0	-0.103	-0.094	-0.071	-0.037	0.008
	60.0	-0.111	-0.084	-0.059	-0.019	0.003
	65.0	-0.097	-0.088	-0.066	-0.029	-0.014
70.0	-0.102	-0.092	-0.072	-0.035	-0.005	



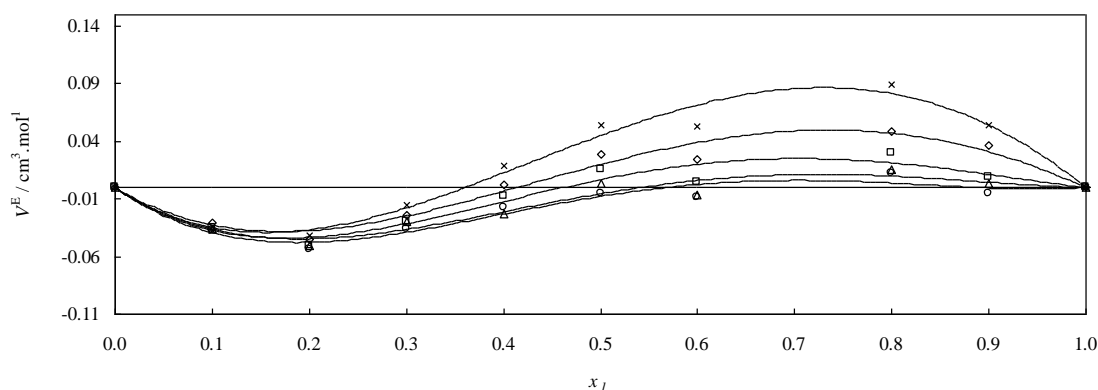
**Figura 4.26:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la presión de 0.1 MPa para el sistema binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a diferentes temperaturas: ( $\times$ ) 283.15K; ( $\diamond$ ) 298.15 K; ( $\square$ ) 313.15 K; ( $\Delta$ ) 328.15 K; ( $\circ$ ) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.27:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la presión de 70 MPa para el sistema binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a diferentes temperaturas: ( $\times$ ) 283.15K; ( $\diamond$ ) 298.15 K; ( $\square$ ) 313.15 K; ( $\Delta$ ) 328.15 K; ( $\circ$ ) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.28:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 298.15K para el sistema binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a diferentes presiones: ( $\times$ ) 0.1MPa; ( $\diamond$ ) 20MPa; ( $\square$ ) 40MPa; ( $\Delta$ ) 60MPa; ( $\circ$ ) 70MPa. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



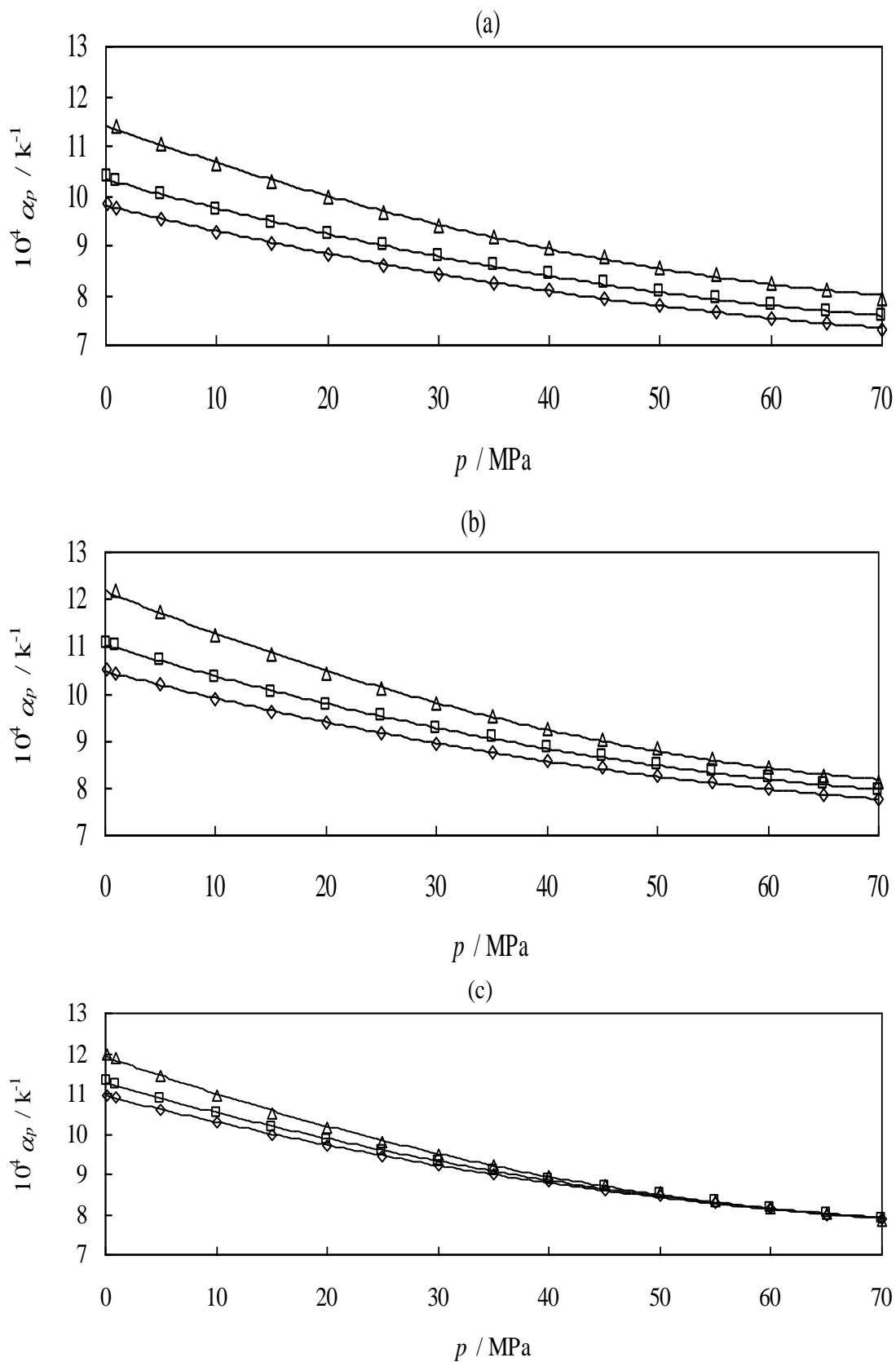
**Figura 4.29** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 343.15K para el sistema binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a diferentes presiones: (x) 0.1MPa; (◊) 20MPa; (◻) 40MPa; (Δ) 60MPa; (○) 70MPa. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

**Tabla 4.15** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de  $V^E$  a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) para las diferentes temperaturas y presiones, y resultados de dichos ajustes.

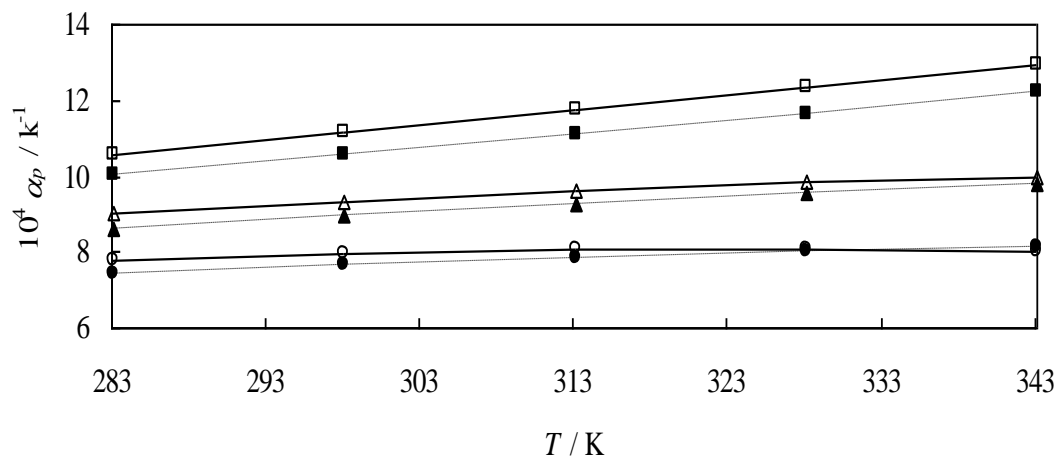
$T / K$	$p / MPa$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
283.15	0.1	-0.8222	-0.0785	-0.7364	0.007
	1.0	-0.8385	-0.1329	-0.6511	0.002
	5.0	-0.8223	-0.1298	-0.5701	0.002
	10.0	-0.7952	-0.1216	-0.6223	0.002
	15.0	-0.7810	-0.1397	-0.6315	0.004
	20.0	-0.7474	-0.1434	-0.6552	0.004
	25.0	-0.7466	-0.1373	-0.5680	0.003
	30.0	-0.7243	-0.1105	-0.5309	0.003
	35.0	-0.7091	-0.1283	-0.5935	0.004
	40.0	-0.7225	-0.1374	-0.5765	0.002
	45.0	0.0050	0.0074	0.0152	0.000
	50.0	-0.6740	-0.1491	-0.5949	0.003
	55.0	-0.6592	-0.1116	-0.5151	0.004
	60.0	-0.6493	-0.1512	-0.5892	0.005
65.0	-0.6388	-0.0983	-0.5347	0.004	
70.0	-0.6362	-0.1179	-0.4919	0.004	
298.15	0.1	-0.7301	-0.0607	-0.6179	0.004
	1.0	-0.7291	-0.0255	-0.6343	0.006
	5.0	-0.7435	-0.7435	-0.7435	0.004
	10.0	-0.6880	-0.0248	-0.6065	0.006
	15.0	-0.6910	-0.0447	-0.6355	0.004
	20.0	-0.6757	-0.0544	-0.5679	0.004
	25.0	-0.6666	-0.0771	-0.5181	0.003
	30.0	-0.6472	-0.0592	-0.5364	0.003
	35.0	-0.6208	-0.0290	-0.5013	0.004
	40.0	-0.6398	-0.0902	-0.5121	0.001
	45.0	0.0047	-0.0018	-0.0041	0.000
	50.0	-0.6008	-0.1122	-0.5924	0.003
	55.0	-0.6053	-0.1028	-0.5080	0.003
	60.0	-0.5957	-0.0708	-0.4746	0.004
65.0	-0.5901	-0.0666	-0.4275	0.003	
70.0	-0.5898	-0.0827	-0.4799	0.003	

**Tabla 4.15** (continuación) Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de  $V^E$  a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) para las diferentes temperaturas y presiones, y resultados de dichos ajustes.

$T / K$	$p / MPa$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
313.15	0.1	-0.5726	0.1309	-0.5072	0.003
	1.0	-0.5592	0.1118	-0.5392	0.003
	5.0	-0.5407	0.0979	-0.5365	0.003
	10.0	-0.5372	0.0971	-0.5033	0.005
	15.0	-0.5242	0.1043	-0.4546	0.002
	20.0	-0.5122	0.0456	-0.4833	0.005
	25.0	-0.5148	0.0778	-0.4511	0.005
	30.0	-0.5082	0.0124	-0.4389	0.005
	35.0	-0.4959	0.0413	-0.4342	0.004
	40.0	-0.4891	0.0275	-0.3985	0.004
	45.0	0.0111	-0.0049	-0.0126	0.000
	50.0	-0.4839	-0.0095	-0.4624	0.005
	55.0	-0.4556	0.0064	-0.4700	0.006
	60.0	-0.4746	-0.0057	-0.3650	0.005
	65.0	-0.4825	0.0011	-0.4247	0.005
70.0	-0.4654	-0.0073	-0.4882	0.005	
328.15	0.1	-0.2931	0.2941	-0.4841	0.007
	1.0	-0.2755	0.3010	-0.3568	0.005
	5.0	-0.2654	0.2560	-0.3698	0.008
	10.0	-0.2733	0.2933	-0.3837	0.007
	15.0	-0.2891	0.2454	-0.3265	0.006
	20.0	-0.2796	0.2303	-0.3470	0.004
	25.0	-0.2852	0.1824	-0.3804	0.004
	30.0	-0.2619	0.2534	-0.2762	0.007
	35.0	-0.2790	0.2008	-0.3191	0.007
	40.0	-0.2719	0.2095	-0.3062	0.007
	45.0	0.0150	-0.0012	-0.0161	0.000
	50.0	-0.2753	0.1327	-0.3765	0.004
	55.0	-0.2833	0.1354	-0.3301	0.005
	60.0	-0.2743	0.1878	-0.2641	0.007
	65.0	-0.2870	0.1397	-0.2719	0.004
70.0	-0.3066	0.0920	-0.3422	0.005	
343.15	0.1	0.1800	0.6169	-0.1093	0.010
	1.0	0.1988	0.5608	-0.0859	0.009
	5.0	0.1428	0.5131	-0.1906	0.006
	10.0	0.1115	0.5100	-0.1761	0.009
	15.0	0.0865	0.4514	-0.2090	0.009
	20.0	0.0798	0.4406	-0.1361	0.008
	25.0	0.0466	0.3709	-0.2166	0.006
	30.0	0.0412	0.4094	-0.1363	0.007
	35.0	0.0134	0.3516	-0.1851	0.009
	40.0	0.0271	0.3369	-0.2643	0.009
	45.0	0.0233	0.0015	-0.0330	0.001
	50.0	0.0011	0.3320	-0.2344	0.008
	55.0	-0.0216	0.3096	-0.1956	0.008
	60.0	-0.0217	0.2835	-0.2400	0.008
	65.0	-0.0642	0.2293	-0.3036	0.008
70.0	-0.0309	0.2688	-0.2935	0.007	



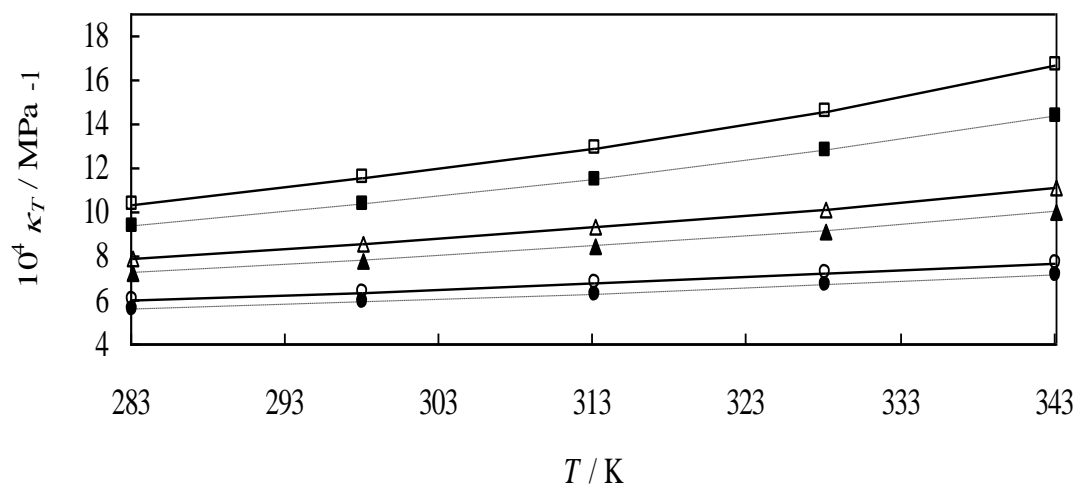
**Figura 4.30:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) en función de la presión ( $p$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter, (a)  $x_1 = 0$ ; (b)  $x_1 = 0.5031$  y (c)  $x_1 = 1$ : ( $\diamond$ ) 283.15 K; ( $\square$ ) 298.15 K; ( $\Delta$ ) 328.15 K.



**Figura 4.31:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) en función de la temperatura (T), por diversas fracciones molares en Dibutil éter ( $x_1$ ):

En  $x_1 = 0.1020$  (—); (■) 1 MPa; (▲) 30 MPa; (●) 70 MPa.

En  $x_1 = 0.8004$  (-----); (□) 1 MPa; (Δ) 30 MPa; (○) 70 MPa.

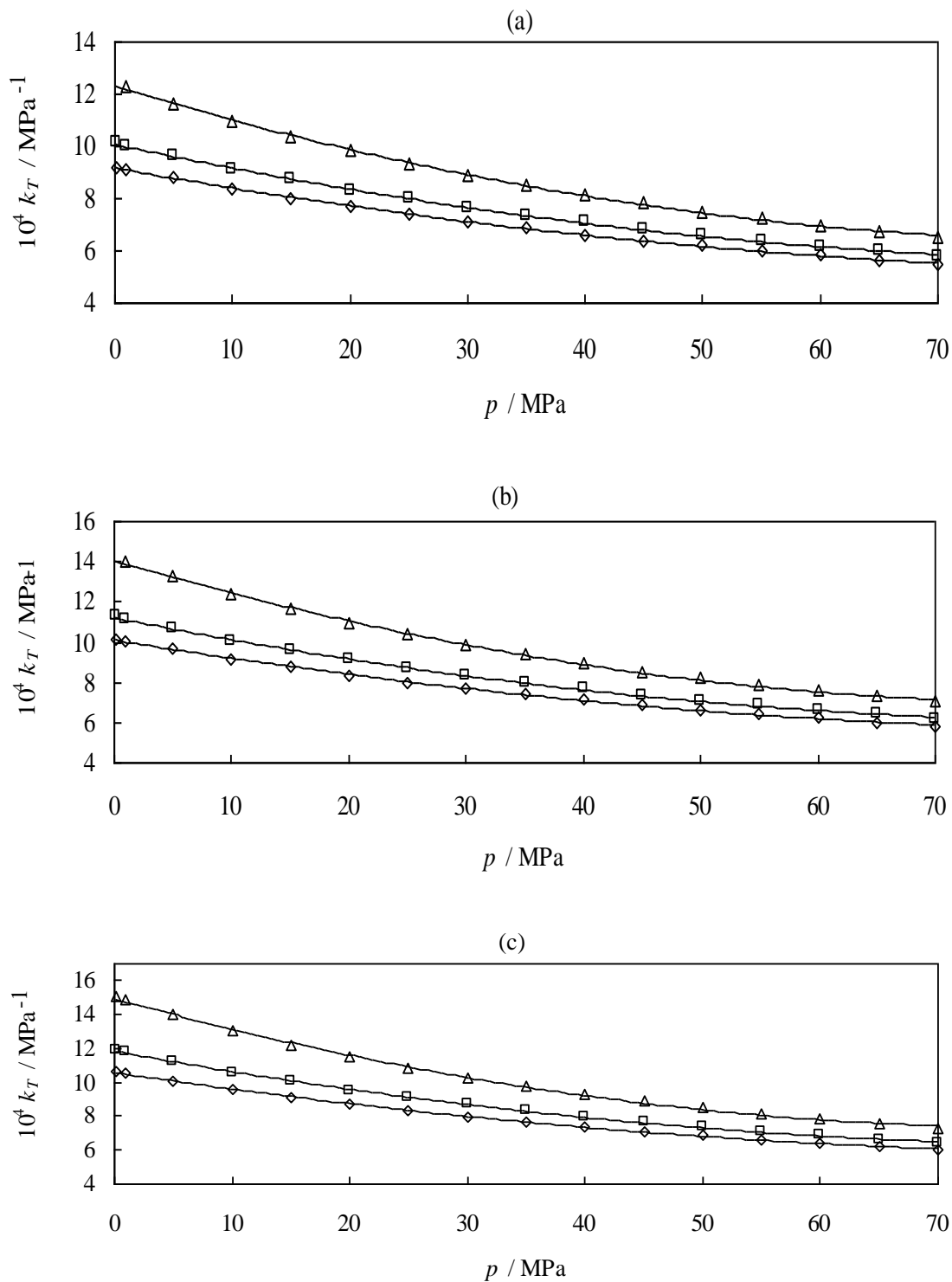


**Figura 4.32:** variación de la compresibilidad térmica ( $\kappa_T$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) en función de la temperatura (T), por diversas fracciones molares en Dibutil éter ( $x_1$ ):

En  $x_1 = 0.1020$  (—); (■) 1 MPa; (▲) 30 MPa; (●) 70 MPa.

En  $x_1 = 0.8004$  (-----); (□) 1 MPa; (Δ) 30 MPa; (○) 70 MPa.





**Figura 4.33:** variación de la compresión isotérmica ( $\kappa_T$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) en función de la presión ( $p$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter, (a)  $x_1 = 0$ ; (b)  $x_1 = 0.5031$  y (c)  $x_1 = 1$ : ( $\diamond$ ) 283.15 K; ( $\square$ ) 298.15 K; ( $\Delta$ ) 328.15 K.

**Binario B03: Diisopropil éter (1) + 1-Propanol (2)**

**Tabla 4.16** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B03: DIPE + 1-Propanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

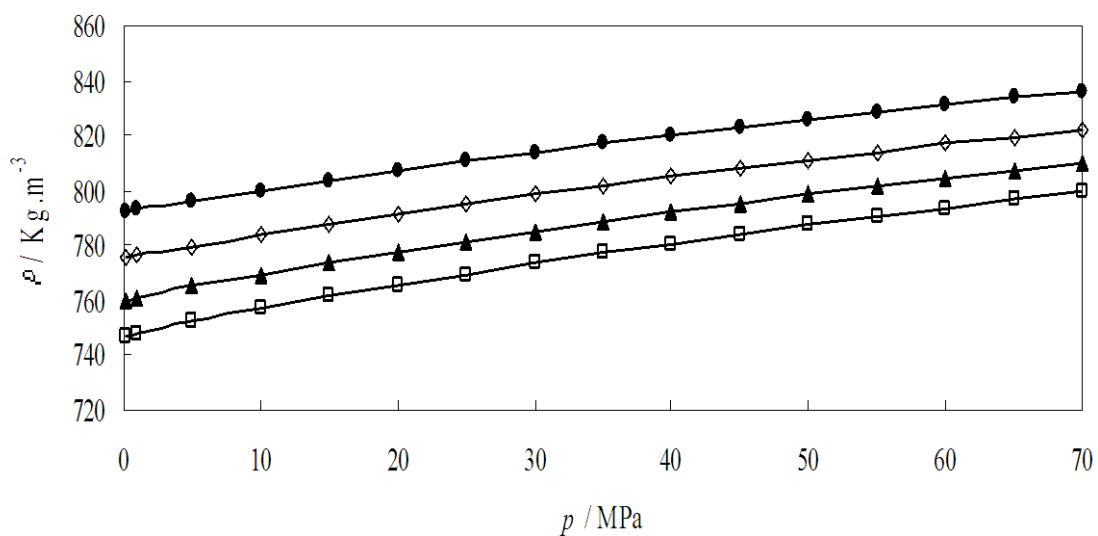
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1006	0.1	801.6	789.2	776.6	763.2	
	1.0	802.5	790.0	777.3	764.2	750.4
	5.0	805.6	793.3	781.0	768.2	754.8
	10.0	809.2	797.3	785.3	772.8	760.0
	15.0	812.7	801.1	789.3	777.3	764.8
	20.0	816.1	804.7	793.2	781.4	769.4
	25.0	819.3	808.1	796.9	785.5	773.7
	30.0	822.4	811.5	800.4	789.2	777.8
	35.0	825.4	814.6	803.9	792.9	781.7
	40.0	828.3	817.7	807.1	796.4	785.4
	45.0	831.1	820.7	810.3	799.8	789.0
	50.0	833.9	823.6	813.4	803.0	792.4
	55.0	836.5	826.4	816.4	806.1	795.8
	60.0	839.1	829.2	819.3	809.2	799.0
65.0	841.6	831.7	822.0	812.1	802.1	
70.0	844.1	834.3	824.8	815.0	805.1	
0.2016	0.1	792.2	779.2	766.0	752.3	
	1.0	793.0	780.0	766.9	753.3	739.0
	5.0	796.3	783.5	770.8	757.6	743.8
	10.0	800.1	787.8	775.4	762.6	749.4
	15.0	803.8	791.7	779.6	767.2	754.4
	20.0	807.3	795.4	783.7	771.7	759.2
	25.0	810.7	799.0	787.6	775.9	763.8
	30.0	813.8	802.6	791.3	779.9	768.1
	35.0	817.0	805.8	794.9	783.7	772.2
	40.0	819.9	809.0	798.2	787.3	776.2
	45.0	822.9	812.1	801.5	790.8	779.9
	50.0	825.7	815.1	804.8	794.2	783.5
	55.0	828.4	818.0	807.8	797.4	786.8
	60.0	831.1	820.9	810.9	800.6	790.2
65.0	833.7	823.6	813.6	803.7	793.4	
70.0	836.2	826.3	816.5	806.6	796.6	
0.3017	0.1	783.3	770.0	756.4	742.2	
	1.0	784.2	770.9	757.4	743.3	728.5
	5.0	787.6	774.6	761.5	747.8	733.6
	10.0	791.6	779.0	766.3	753.1	739.5
	15.0	795.4	783.2	770.8	758.0	744.9
	20.0	799.0	787.1	775.0	762.6	749.9
	25.0	802.6	790.8	779.1	767.1	754.7
	30.0	805.9	794.5	783.0	771.2	759.2
	35.0	809.0	797.8	786.6	775.2	763.5
	40.0	812.2	801.1	790.2	779.0	767.6
	45.0	815.2	804.3	793.5	782.6	771.5
	50.0	818.2	807.4	796.9	786.1	775.2
	55.0	820.9	810.4	800.0	789.5	778.8
	60.0	823.6	813.3	803.1	792.7	782.2
65.0	826.2	816.1	806.1	795.9	785.5	
70.0	828.8	818.8	808.9	798.9	788.8	

**Tabla 4.16** (continuación) Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B03: DIPE+ 1-Propanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

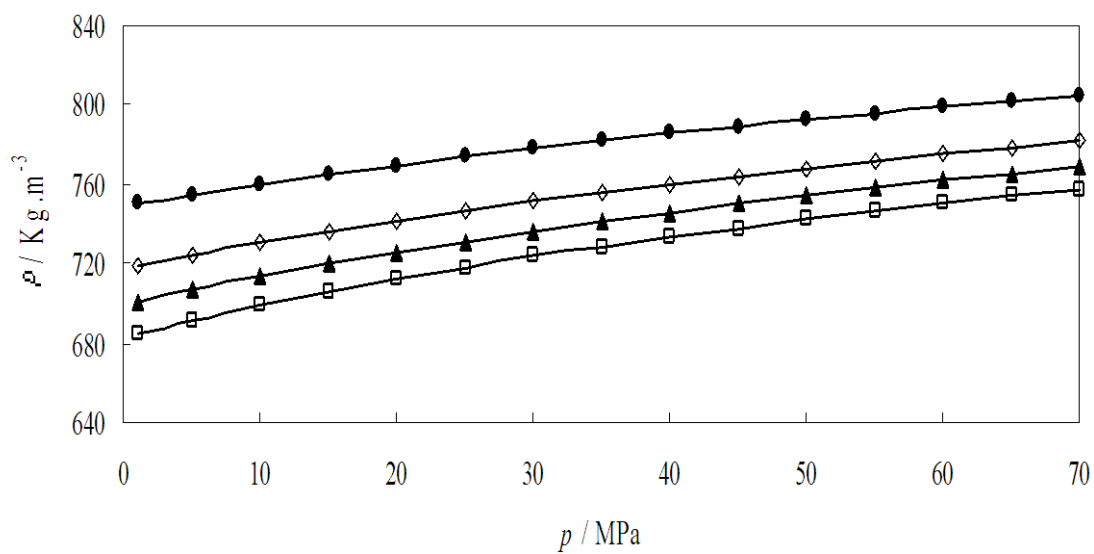
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		293.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.4016	0.1	775.3	761.6	747.5	732.9	
	1.0	776.2	762.6	748.6	734.0	718.8
	5.0	779.7	766.4	753.0	738.8	724.3
	10.0	783.9	771.0	757.9	744.4	730.5
	15.0	787.9	775.3	762.6	749.6	736.2
	20.0	791.7	779.4	767.0	754.4	741.5
	25.0	795.3	783.2	771.3	759.1	746.5
	30.0	798.6	787.0	775.3	763.3	751.2
	35.0	802.0	790.5	779.1	767.5	755.6
	40.0	805.2	793.9	782.8	771.4	759.9
	45.0	808.2	797.2	786.3	775.2	763.9
	50.0	811.3	800.4	789.7	778.8	767.8
	55.0	814.1	803.5	793.0	782.3	771.5
	60.0	816.9	806.5	796.2	785.6	775.0
	65.0	819.6	809.3	799.2	788.8	778.4
70.0	822.3	812.1	802.2	792.0	781.7	
0.5017	0.1	767.4	753.3	738.8	723.8	
	1.0	768.3	754.3	739.9	725.0	709.4
	5.0	772.0	758.3	744.5	730.1	715.2
	10.0	776.3	763.1	749.6	736.0	721.8
	15.0	780.4	767.6	754.7	741.4	727.8
	20.0	784.3	771.8	759.3	746.5	733.3
	25.0	788.1	775.8	763.7	751.3	738.5
	30.0	791.6	779.7	767.9	755.8	743.5
	35.0	795.1	783.4	771.8	760.0	748.1
	40.0	798.3	786.9	775.6	764.1	752.4
	45.0	801.5	790.3	779.2	768.0	756.6
	50.0	804.6	793.6	782.7	771.7	760.6
	55.0	807.5	796.7	786.1	775.3	764.4
	60.0	810.4	799.9	789.4	778.7	768.0
	65.0	813.2	802.8	792.5	782.1	771.6
70.0	815.9	805.6	795.5	785.3	775.0	
0.6023	0.1	760.2	745.7	730.9	715.5	
	1.0	761.1	746.7	732.1	716.9	700.9
	5.0	765.0	751.0	736.8	722.2	706.9
	10.0	769.5	756.0	742.3	728.3	713.8
	15.0	773.7	760.6	747.4	734.0	720.1
	20.0	777.7	765.0	752.2	739.2	725.9
	25.0	781.6	769.2	756.8	744.2	731.3
	30.0	785.2	773.2	761.1	748.8	736.4
	35.0	788.8	776.9	765.2	753.2	741.2
	40.0	792.1	780.5	769.0	757.5	745.7
	45.0	795.4	784.0	772.8	761.4	750.0
	50.0	798.5	787.3	776.4	765.3	754.1
	55.0	801.6	790.6	779.8	768.9	758.0
	60.0	804.5	793.8	783.2	772.5	761.8
	65.0	807.3	796.8	786.4	775.9	765.3
70.0	810.1	799.7	789.5	779.2	768.9	

**Tabla 4.16** (continuación) Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B03: DIPE+ 1-Propanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

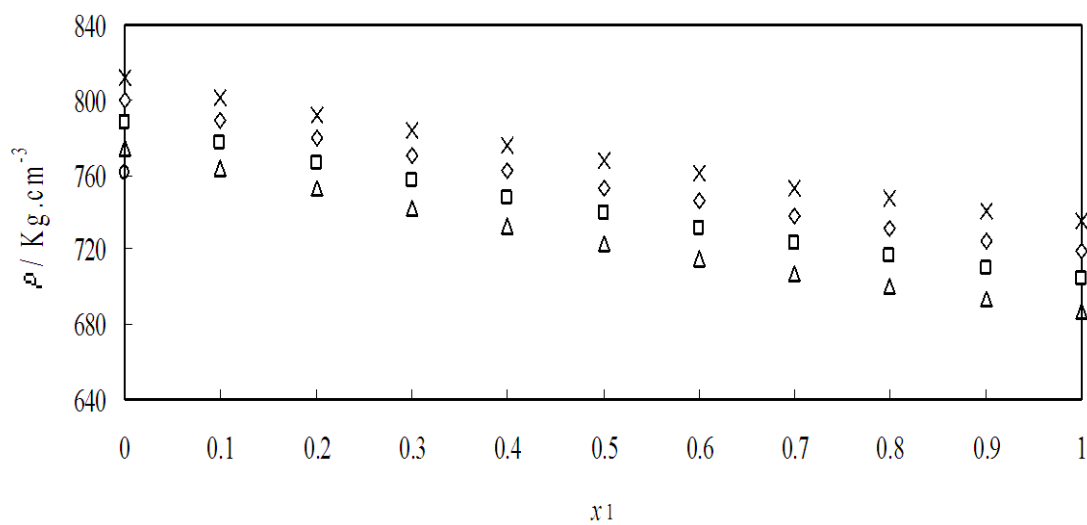
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.7023	0.1	753.4	738.6	723.6	707.8	
	1.0	754.4	739.7	724.8	709.1	692.8
	5.0	758.3	744.1	729.7	714.7	699.2
	10.0	763.0	749.3	735.5	721.1	706.5
	15.0	767.3	754.0	740.8	727.0	713.0
	20.0	771.5	758.6	745.7	732.4	719.0
	25.0	775.5	762.8	750.5	737.6	724.6
	30.0	779.2	767.0	754.9	742.4	729.9
	35.0	782.8	770.8	759.1	746.9	734.8
	40.0	786.3	774.5	763.1	751.2	739.4
	45.0	789.6	778.1	766.9	755.4	743.9
	50.0	792.9	781.6	770.6	759.3	748.0
	55.0	795.9	784.8	774.1	763.0	752.1
	60.0	798.9	788.1	777.6	766.7	755.9
65.0	801.8	791.2	780.8	770.1	759.6	
70.0	804.7	794.2	784.0	773.5	763.2	
0.8024	0.1	746.8	731.8	716.3	700.3	
	1.0	747.9	732.9	717.6	701.7	685.2
	5.0	752.0	737.4	722.7	707.6	691.9
	10.0	756.8	742.8	728.7	714.1	699.4
	15.0	761.3	747.7	734.2	720.3	706.2
	20.0	765.5	752.3	739.3	726.0	712.4
	25.0	769.6	756.8	744.1	731.3	718.2
	30.0	773.4	761.0	748.7	736.2	723.6
	35.0	777.2	765.0	753.0	740.9	728.7
	40.0	780.7	768.8	757.1	745.3	733.5
	45.0	784.1	772.5	761.0	749.5	738.0
	50.0	787.4	776.0	764.8	753.5	742.3
	55.0	790.5	779.4	768.4	757.4	746.4
	60.0	793.5	782.7	772.0	761.1	750.3
65.0	796.5	785.8	775.3	764.6	754.1	
70.0	799.4	788.8	778.4	768.1	757.7	
0.8990	0.1	740.5	725.2	709.5	693.2	
	1.0	741.6	726.4	710.8	694.7	678
	5.0	745.9	731.1	716.1	700.8	685
	10.0	750.8	736.7	722.3	707.7	692.9
	15.0	755.4	741.8	728	714.1	699.9
	20.0	759.8	746.6	733.3	719.9	706.3
	25.0	764	751.1	738.3	725.4	712.3
	30.0	768	755.4	743	730.4	717.9
	35.0	771.7	759.5	747.4	735.2	723.1
	40.0	775.3	763.4	751.6	739.8	728
	45.0	778.8	767.1	755.6	744.1	732.6
	50.0	782.2	770.7	759.5	748.2	737
	55.0	785.4	774.1	763.1	752.1	741.2
	60.0	788.5	777.6	766.8	755.9	745.2
65.0	791.5	780.7	770.1	759.5	749	
70.0	794.4	783.8	773.4	763	752.7	



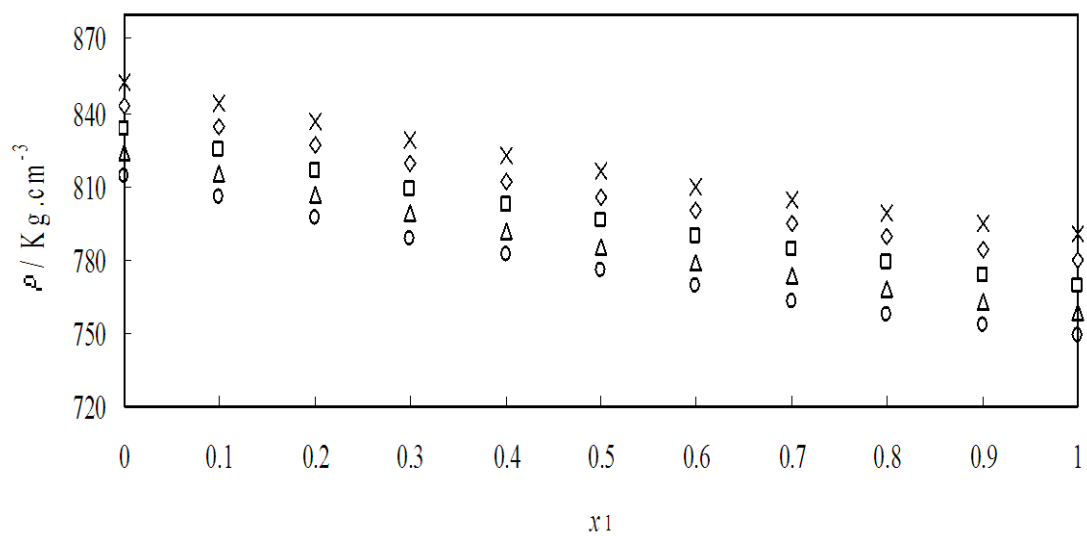
**Figura 4.34** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario DIPE (1) + 1-Propanol (2) a 283.15 K: (●)  $x_1=0.2016$ ; (◇)  $x_1=0.4016$ ; (▲)  $x_1=0.6023$ ; (□)  $x_1=0.8024$ .



**Figura 4.35** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario DIPE (1) + 1-Propanol (2) a 343.15 K: (●)  $x_1=0.2016$ ; (◇)  $x_1=0.4016$ ; (▲)  $x_1=0.6023$ ; (□)  $x_1=0.8024$ .



**Figura 4.36:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario DIPE (1) + 1-Propanol (2) a 0.1 MPa a diferentes temperaturas: (x) 283.15K; (◊) 298.15 K; (◻) 313.15 K; (△) 328.15 K.



**Figura 4.37:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario DIPE (1) + 1-Propanol (2) a 70 MPa a diferentes temperaturas: (x) 283.15K; (◊) 298.15 K; (◻) 313.15 K; (△) 328.15 K; (○) 343.15 K.

**Tabla 4.17** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada para las diferentes fracciones molares del sistema binario DIPE + 1-Propanol y los resultados de dichos ajustes.

	$x_1$				
	0.1006	0.2016	0.3017	0.4016	0.5017
$A_0 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.9457	0.9437	0.9397	0.9292	0.9275
$A_1 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$-2.110\cdot 10^{-4}$	$-2.338\cdot 10^{-4}$	$-2.401\cdot 10^{-4}$	$-1.996\cdot 10^{-4}$	$-2.177\cdot 10^{-4}$
$A_2 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	$-1.052\cdot 10^{-6}$	$-1.066\cdot 10^{-6}$	$-1.103\cdot 10^{-6}$	$-1.216\cdot 10^{-6}$	$-1.228\cdot 10^{-6}$
$B_0 / \text{MPa}$	320.85	315.01	311.41	308.76	328.86
$B_1 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$	-1.0758	-1.0920	-1.1053	-1.117	-1.2739
$B_2 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-2}$	$8.873\cdot 10^{-4}$	$9.357\cdot 10^{-4}$	$9.706\cdot 10^{-4}$	$9.953\cdot 10^{-4}$	$1.257\cdot 10^{-3}$
$C$	0.0854	0.0845	0.0846	0.0846	0.0849
$\sigma / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$8.202\cdot 10^{-5}$	$9.994\cdot 10^{-5}$	$8.122\cdot 10^{-5}$	$7.678\cdot 10^{-5}$	$7.530\cdot 10^{-5}$
AAD / %	0.008	0.011	0.009	0.008	0.008
MD / %	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
Bias / %	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002

	$x_1$			
	0.6023	0.7023	0.8024	0.8990
$A_0 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.9235	0.9128	0.9112	0.9085
$A_1 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$-2.186\cdot 10^{-4}$	$-1.757\cdot 10^{-4}$	$-1.906\cdot 10^{-4}$	$-2.016\cdot 10^{-4}$
$A_2 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	$-1.266\cdot 10^{-6}$	$-1.369\cdot 10^{-6}$	$-1.378\cdot 10^{-6}$	$-1.385\cdot 10^{-6}$
$B_0 / \text{MPa}$	325.92	323.60	321.09	300.23
$B_1 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$	-1.2821	-1.2892	-1.2950	-1.1892
$B_2 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-2}$	$1.283\cdot 10^{-3}$	$1.305\cdot 10^{-3}$	$1.326\cdot 10^{-3}$	$1.179\cdot 10^{-3}$
$C$	0.0851	0.0856	0.0859	0.0861
$\sigma / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$7.814\cdot 10^{-5}$	$9.619\cdot 10^{-5}$	$9.122\cdot 10^{-5}$	$8.781\cdot 10^{-5}$
AAD / %	0.009	0.010	0.010	0.009
MD / %	0.03	0.03	0.03	0.03
Bias / %	0.002	0.002	0.002	0.002

**Tabla 4.18** Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B03: DIPE (1) + 1-Propanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1006	0.1	-0.358	-0.387	-0.431	-0.450	
	1.0	-0.356	-0.381	-0.408	-0.440	-0.466
	5.0	-0.346	-0.362	-0.388	-0.409	-0.434
	10.0	-0.323	-0.340	-0.359	-0.378	-0.399
	15.0	-0.309	-0.327	-0.344	-0.352	-0.366
	20.0	-0.298	-0.310	-0.320	-0.328	-0.346
	25.0	-0.288	-0.293	-0.306	-0.312	-0.321
	30.0	-0.279	-0.283	-0.288	-0.296	-0.305
	35.0	-0.269	-0.273	-0.281	-0.286	-0.291
	40.0	-0.263	-0.260	-0.264	-0.270	-0.271
	45.0	-0.253	-0.252	-0.254	-0.261	-0.263
	50.0	-0.251	-0.248	-0.253	-0.248	-0.257
	55.0	-0.241	-0.238	-0.245	-0.241	-0.251
	60.0	-0.236	-0.233	-0.241	-0.238	-0.238
	65.0	-0.236	-0.225	-0.233	-0.230	-0.234
70.0	-0.227	-0.219	-0.230	-0.223	-0.219	
0.2016	0.1	-0.588	-0.622	-0.690	-0.762	
	1.0	-0.579	-0.618	-0.683	-0.740	-0.786
	5.0	-0.558	-0.583	-0.639	-0.689	-0.725
	10.0	-0.524	-0.551	-0.593	-0.632	-0.668
	15.0	-0.503	-0.525	-0.561	-0.583	-0.605
	20.0	-0.485	-0.494	-0.528	-0.554	-0.562
	25.0	-0.465	-0.471	-0.501	-0.521	-0.529
	30.0	-0.444	-0.457	-0.477	-0.494	-0.497
	35.0	-0.433	-0.436	-0.459	-0.477	-0.474
	40.0	-0.415	-0.421	-0.432	-0.448	-0.451
	45.0	-0.406	-0.405	-0.418	-0.431	-0.427
	50.0	-0.395	-0.394	-0.410	-0.416	-0.417
	55.0	-0.383	-0.382	-0.393	-0.399	-0.393
	60.0	-0.374	-0.367	-0.381	-0.388	-0.382
	65.0	-0.367	-0.366	-0.368	-0.380	-0.375
70.0	-0.357	-0.355	-0.366	-0.363	-0.362	
0.3017	0.1	-0.722	-0.789	-0.874	-0.953	
	1.0	-0.715	-0.781	-0.864	-0.928	-0.988
	5.0	-0.683	-0.743	-0.809	-0.861	-0.905
	10.0	-0.644	-0.693	-0.748	-0.793	-0.826
	15.0	-0.615	-0.662	-0.705	-0.729	-0.751
	20.0	-0.589	-0.625	-0.654	-0.677	-0.694
	25.0	-0.565	-0.593	-0.634	-0.644	-0.645
	30.0	-0.546	-0.577	-0.601	-0.610	-0.609
	35.0	-0.515	-0.543	-0.569	-0.580	-0.577
	40.0	-0.504	-0.522	-0.547	-0.551	-0.547
	45.0	-0.495	-0.508	-0.524	-0.530	-0.528
	50.0	-0.483	-0.495	-0.509	-0.515	-0.505
	55.0	-0.462	-0.478	-0.492	-0.496	-0.487
	60.0	-0.450	-0.462	-0.473	-0.481	-0.468
	65.0	-0.438	-0.451	-0.468	-0.463	-0.457
70.0	-0.428	-0.439	-0.452	-0.449	-0.438	

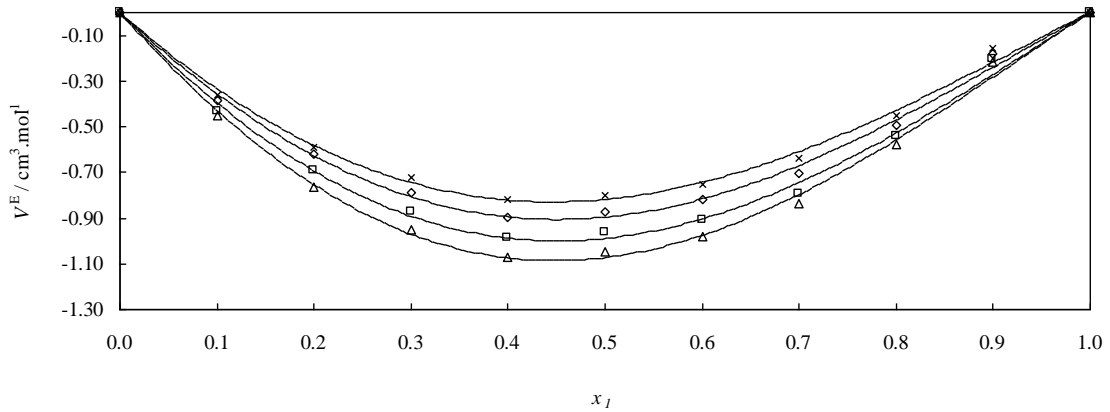


**Tabla 4.18** (continuación) Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B03: DIPE (1) + 1-Propanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

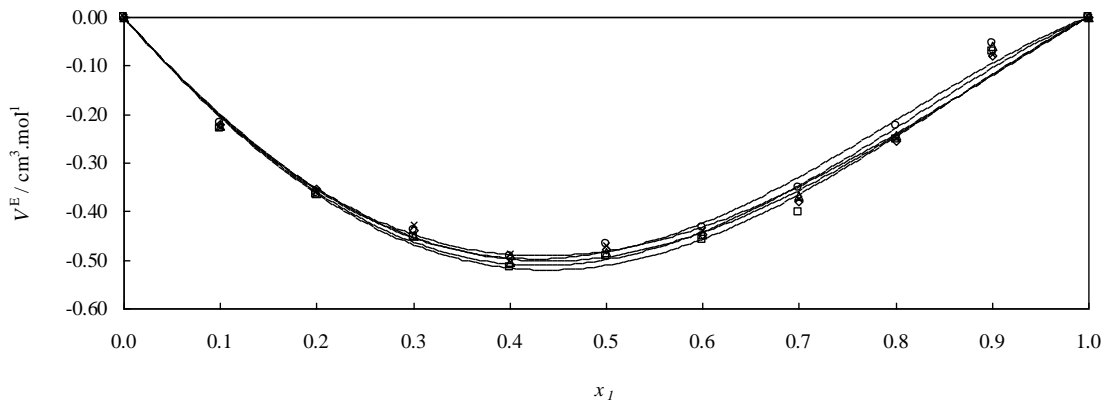
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		283.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.4016	0.1	-0.819	-0.898	-0.989	-1.072	
	1.0	-0.811	-0.899	-0.975	-1.047	-1.117
	5.0	-0.776	-0.845	-0.921	-0.964	-1.022
	10.0	-0.731	-0.781	-0.843	-0.882	-0.919
	15.0	-0.696	-0.743	-0.792	-0.821	-0.839
	20.0	-0.671	-0.704	-0.743	-0.761	-0.778
	25.0	-0.638	-0.673	-0.706	-0.725	-0.728
	30.0	-0.608	-0.644	-0.677	-0.684	-0.684
	35.0	-0.588	-0.620	-0.644	-0.651	-0.650
	40.0	-0.570	-0.593	-0.620	-0.621	-0.612
	45.0	-0.553	-0.576	-0.594	-0.598	-0.589
	50.0	-0.538	-0.554	-0.575	-0.573	-0.572
	55.0	-0.523	-0.540	-0.557	-0.561	-0.548
	60.0	-0.510	-0.527	-0.539	-0.539	-0.529
	65.0	-0.494	-0.511	-0.528	-0.521	-0.510
70.0	-0.486	-0.496	-0.515	-0.504	-0.492	
0.5017	0.1	-0.798	-0.875	-0.962	-1.047	
	1.0	-0.787	-0.869	-0.955	-1.025	-1.089
	5.0	-0.754	-0.818	-0.889	-0.942	-0.993
	10.0	-0.706	-0.7600	-0.802	-0.857	-0.887
	15.0	-0.673	-0.723	-0.775	-0.795	-0.81
	20.0	-0.645	-0.683	-0.721	-0.741	-0.747
	25.0	-0.611	-0.652	-0.688	-0.701	-0.691
	30.0	-0.592	-0.626	-0.654	-0.664	-0.656
	35.0	-0.569	-0.598	-0.625	-0.629	-0.623
	40.0	-0.553	-0.577	-0.598	-0.601	-0.587
	45.0	-0.535	-0.556	-0.575	-0.578	-0.562
	50.0	-0.522	-0.540	-0.555	-0.549	-0.542
	55.0	-0.504	-0.521	-0.537	-0.537	-0.524
	60.0	-0.494	-0.509	-0.520	-0.517	-0.501
	65.0	-0.481	-0.496	-0.506	-0.503	-0.492
70.0	-0.469	-0.479	-0.493	-0.484	-0.468	
0.6023	0.1	-0.752	-0.821	-0.907	-0.984	
	1.0	-0.743	-0.814	-0.90	-0.964	-1.014
	5.0	-0.712	-0.768	-0.836	-0.885	-0.914
	10.0	-0.663	-0.719	-0.766	-0.796	-0.816
	15.0	-0.626	-0.677	-0.724	-0.743	-0.74
	20.0	-0.603	-0.640	-0.675	-0.688	-0.690
	25.0	-0.576	-0.616	-0.64	-0.652	-0.638
	30.0	-0.555	-0.589	-0.611	-0.614	-0.601
	35.0	-0.534	-0.557	-0.585	-0.583	-0.570
	40.0	-0.516	-0.541	-0.554	-0.557	-0.544
	45.0	-0.502	-0.524	-0.533	-0.529	-0.509
	50.0	-0.487	-0.501	-0.518	-0.512	-0.498
	55.0	-0.472	-0.484	-0.498	-0.497	-0.481
	60.0	-0.461	-0.478	-0.479	-0.479	-0.465
	65.0	-0.447	-0.461	-0.475	-0.461	-0.448
70.0	-0.439	-0.448	-0.459	-0.448	-0.433	

**Tabla 4.18** (continuación) Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B03: DIPE (1) + 1-Propanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

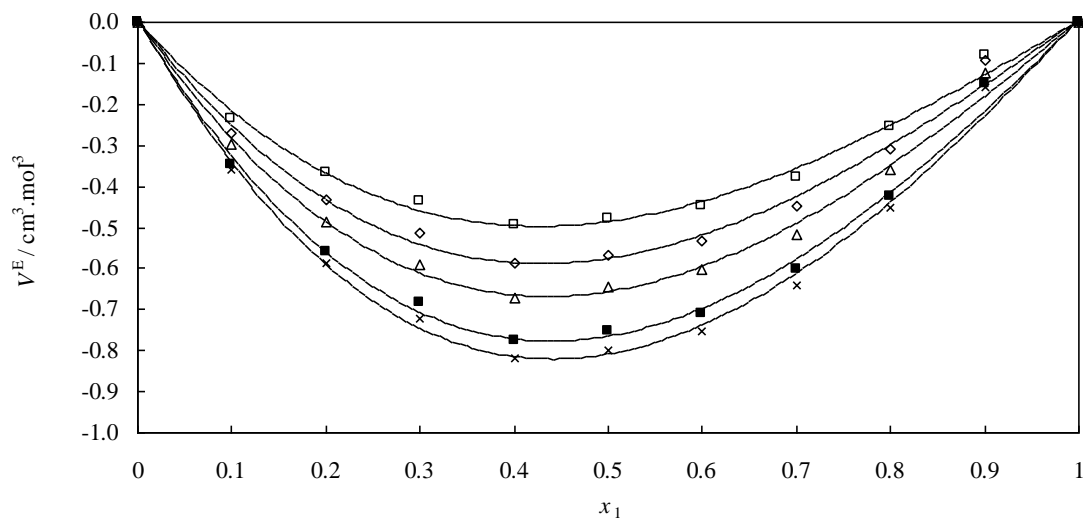
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$				
		293.15	298.15	313.15	328.15	343.15
0.7023	0.1	-0.640	-0.701	-0.794	-0.834	
	1.0	-0.629	-0.691	-0.781	-0.808	-0.847
	5.0	-0.603	-0.657	-0.725	-0.742	-0.760
	10.0	-0.565	-0.612	-0.669	-0.667	-0.678
	15.0	-0.532	-0.573	-0.629	-0.622	-0.617
	20.0	-0.516	-0.542	-0.580	-0.576	-0.568
	25.0	-0.490	-0.515	-0.557	-0.541	-0.522
	30.0	-0.470	-0.498	-0.537	-0.512	-0.495
	35.0	-0.448	-0.463	-0.509	-0.481	-0.470
	40.0	-0.436	-0.447	-0.486	-0.462	-0.443
	45.0	-0.427	-0.439	-0.463	-0.445	-0.421
	50.0	-0.415	-0.425	-0.451	-0.424	-0.410
	55.0	-0.399	-0.406	-0.437	-0.408	-0.396
	60.0	-0.388	-0.401	-0.423	-0.398	-0.380
	65.0	-0.379	-0.390	-0.412	-0.387	-0.368
70.0	-0.373	-0.379	-0.401	-0.369	-0.351	
0.8024	0.1	-0.451	-0.493	-0.545	-0.580	
	1.0	-0.445	-0.491	-0.544	-0.564	-0.580
	5.0	-0.426	-0.452	-0.489	-0.516	-0.517
	10.0	-0.395	-0.420	-0.446	-0.447	-0.447
	15.0	-0.370	-0.396	-0.431	-0.425	-0.408
	20.0	-0.357	-0.366	-0.396	-0.394	-0.376
	25.0	-0.333	-0.355	-0.370	-0.365	-0.342
	30.0	-0.320	-0.345	-0.353	-0.348	-0.323
	35.0	-0.308	-0.321	-0.337	-0.332	-0.308
	40.0	-0.300	-0.308	-0.321	-0.314	-0.287
	45.0	-0.291	-0.302	-0.304	-0.300	-0.272
	50.0	-0.285	-0.295	-0.298	-0.284	-0.262
	55.0	-0.272	-0.282	-0.286	-0.275	-0.254
	60.0	-0.259	-0.276	-0.276	-0.270	-0.249
	65.0	-0.256	-0.263	-0.275	-0.252	-0.239
70.0	-0.250	-0.255	-0.253	-0.243	-0.222	
0.8990	0.1	-0.158	-0.180	-0.203	-0.217	
	1.0	-0.156	-0.180	-0.206	-0.204	-0.212
	5.0	-0.152	-0.169	-0.180	-0.187	-0.179
	10.0	-0.137	-0.154	-0.158	-0.146	-0.154
	15.0	-0.124	-0.146	-0.151	-0.147	-0.133
	20.0	-0.125	-0.130	-0.131	-0.124	-0.115
	25.0	-0.108	-0.129	-0.120	-0.119	-0.099
	30.0	-0.105	-0.117	-0.118	-0.107	-0.090
	35.0	-0.092	-0.106	-0.111	-0.100	-0.090
	40.0	-0.089	-0.102	-0.098	-0.090	-0.074
	45.0	-0.088	-0.097	-0.101	-0.092	-0.070
	50.0	-0.091	-0.097	-0.091	-0.081	-0.070
	55.0	-0.081	-0.086	-0.087	-0.079	-0.062
	60.0	-0.079	-0.089	-0.080	-0.073	-0.065
	65.0	-0.082	-0.082	-0.085	-0.071	-0.062
70.0	-0.077	-0.079	-0.071	-0.059	-0.054	



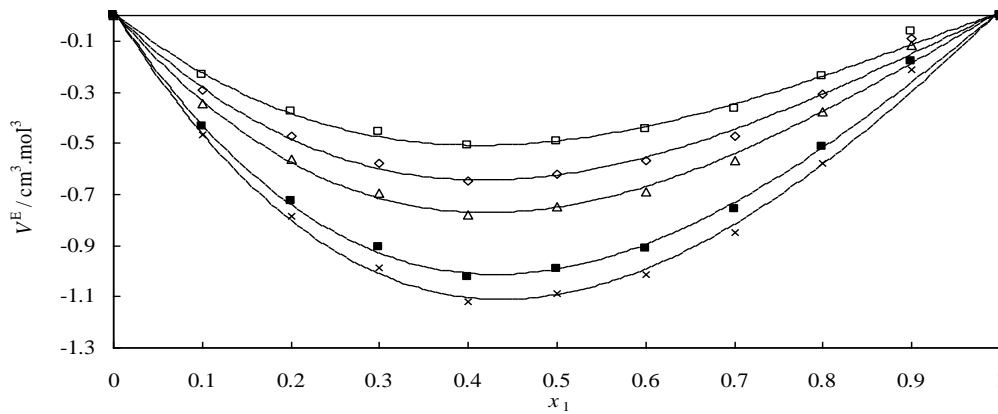
**Figura 4.38:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la presión de 0.1 MPa para el sistema binario B03: DIPE (1) + 1-Propanol (2) a diferentes temperaturas: ( $\times$ ) 283.15K; ( $\diamond$ ) 298.15 K; ( $\square$ ) 313.15 K; ( $\triangle$ ) 328.15 K; ( $\circ$ ) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.39:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la presión de 70 MPa para el sistema binario B03: DIPE (1) + 1-Propanol (2) a diferentes temperaturas: ( $\times$ ) 283.15K; ( $\diamond$ ) 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 las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.40** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 298.15K para el sistema binario B03: DIPE (1) + 1-Propanol (2) a diferentes presiones: ( $\times$ ) 0.1MPa; ( $\blacksquare$ ) 5MPa; ( $\triangle$ ) 20MPa; ( $\diamond$ ) 35MPa; ( $\square$ ) 65MPa. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



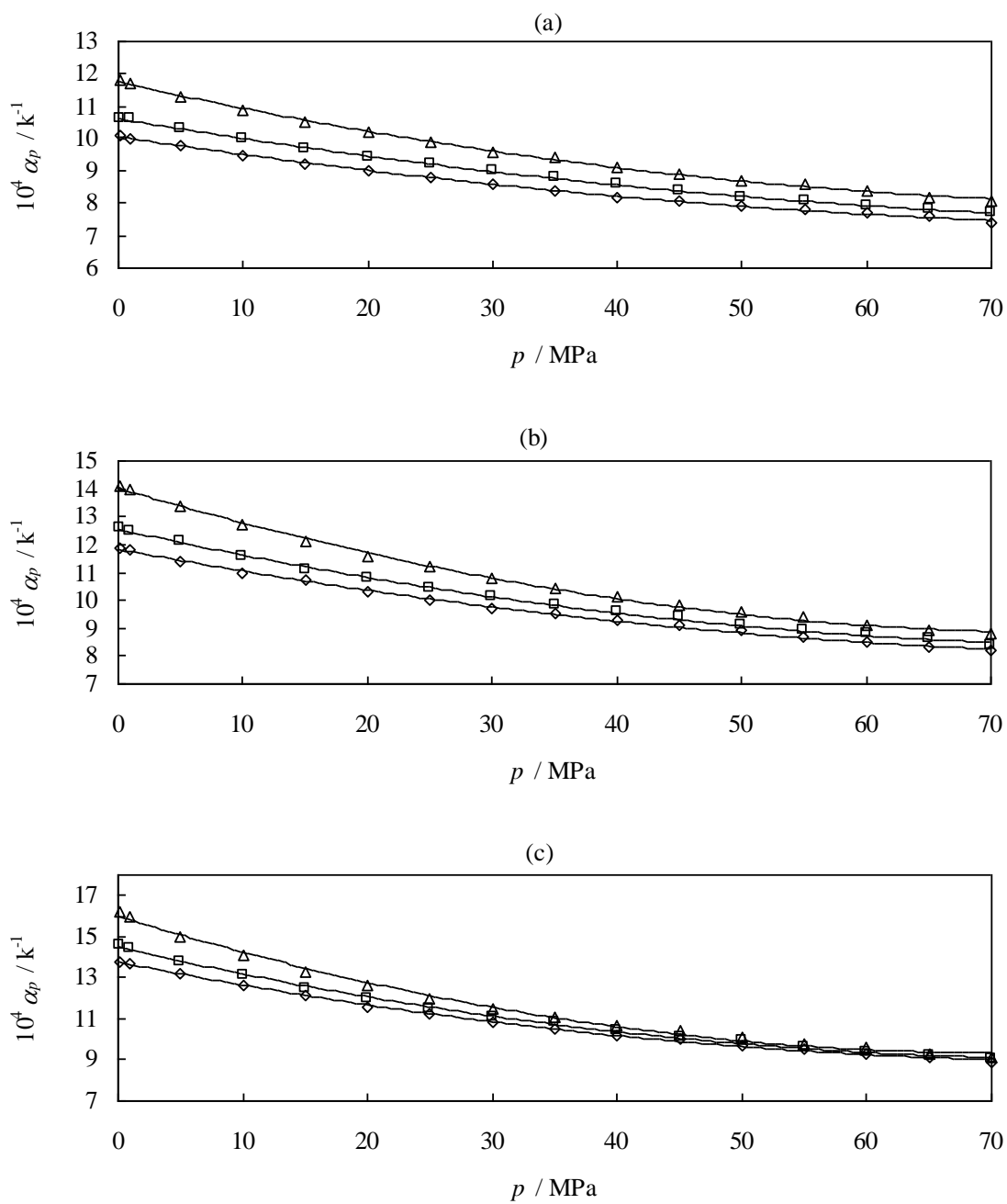
**Figura 4.41:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 343.15K para el sistema binario B03: DIPE (1) + 1-Propanol (2) a diferentes presiones: (×) 1MPa; (■) 5MPa; (Δ) 20MPa; (◊) 35MPa; (□) 65MPa. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

**Tabla 4.19** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de  $V^E$  a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B03: DIPE (1) + 1-Propanol (2) para las diferentes temperaturas y presiones, y resultados de dichos ajustes.

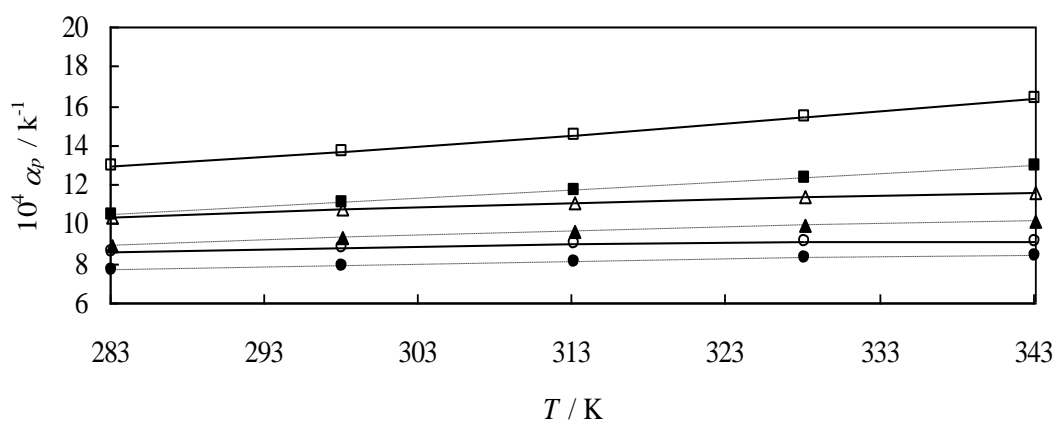
$T / K$	$p / MPa$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
283.15	0.1	-3.2729	0.7944	0.3248	0.03
	1.0	-3.2319	0.7937	0.3215	0.03
	5.0	-3.0896	0.7677	0.2503	0.03
	10.0	-2.9002	0.7485	0.2808	0.03
	15.0	-2.7572	0.7685	0.2892	0.03
	20.0	-2.6507	0.7186	0.2337	0.03
	25.0	-2.5228	0.7344	0.2549	0.03
	30.0	-2.4269	0.7006	0.2479	0.03
	35.0	-2.3331	0.6941	0.2705	0.03
	40.0	-2.2649	0.6711	0.2589	0.03
	45.0	0.6666	-0.2261	-0.9155	0.01
	50.0	-2.1399	0.638	0.1764	0.03
	55.0	-2.0719	0.6284	0.2341	0.03
	60.0	-2.0233	0.6301	0.2572	0.02
	65.0	-1.9607	0.6095	0.1602	0.02
70.0	-1.9243	0.5891	0.2041	0.02	
298.15	0.1	-3.5842	0.8085	0.4358	0.03
	1.0	-3.5624	0.8078	0.4586	0.03
	5.0	-3.3618	0.7845	0.4466	0.03
	10.0	-3.1250	0.7514	0.3746	0.03
	15.0	-2.9607	0.7600	0.3357	0.03
	20.0	-2.8040	0.7427	0.3948	0.03
	25.0	-2.6790	0.6805	0.3706	0.02
	30.0	-2.5730	0.6745	0.3247	0.03
	35.0	-2.4473	0.6886	0.3658	0.02
	40.0	-2.3599	0.6528	0.3707	0.02
	45.0	0.5462	-0.2467	-0.6790	0.01
	50.0	-2.2075	0.6026	0.2755	0.02
	55.0	-2.1385	0.6185	0.3290	0.02
	60.0	-2.0918	0.5580	0.3261	0.02
	65.0	-2.0332	0.5834	0.3253	0.02
70.0	-1.9720	0.5707	0.3093	0.02	

**Tabla 4.19** (continuación) Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de  $V^E$  a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B03: DIPE (1) + 1-Propanol (2) para las diferentes temperaturas y presiones, y resultados de dichos ajustes.

$T / \text{K}$	$p / \text{MPa}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
313.15	0.1	-3.9573	0.8641	0.3891	0.04
	1.0	-3.9228	0.8078	0.4542	0.04
	5.0	-3.6676	0.8502	0.5173	0.03
	10.0	-3.3512	0.8196	0.4183	0.04
	15.0	-3.1775	0.7572	0.3828	0.03
	20.0	-2.9638	0.7535	0.4193	0.03
	25.0	-2.8325	0.7490	0.4439	0.03
	30.0	-2.7034	0.6885	0.4229	0.03
	35.0	-2.5745	0.6706	0.3719	0.03
	40.0	-2.4679	0.6497	0.4502	0.03
	45.0	0.6678	-0.2286	-0.8274	0.01
	50.0	-2.2914	0.6332	0.3502	0.03
	55.0	-2.2147	0.6109	0.3598	0.03
	60.0	-2.1381	0.6054	0.3435	0.03
	65.0	-2.0977	0.5630	0.3262	0.03
70.0	-2.0422	0.6145	0.3859	0.03	
328.15	0.1	-4.2925	1.0205	0.5394	0.04
	1.0	-4.1977	1.0085	0.6113	0.04
	5.0	-3.8610	0.9763	0.5144	0.03
	10.0	-3.5199	1.0346	0.622	0.03
	15.0	-3.2645	0.8987	0.5064	0.03
	20.0	-3.0333	0.8875	0.4753	0.03
	25.0	-2.8767	0.8645	0.4978	0.03
	30.0	-2.7191	0.8251	0.4705	0.03
	35.0	-2.5763	0.8187	0.3867	0.03
	40.0	-2.4651	0.7653	0.4582	0.03
	45.0	0.8088	-0.2778	-0.9853	0.01
	50.0	-2.2698	0.7410	0.4165	0.02
	55.0	-2.2095	0.7151	0.4583	0.02
	60.0	-2.1295	0.6974	0.3857	0.02
	65.0	-2.0611	0.6934	0.3969	0.02
70.0	-1.9949	0.6885	0.4437	0.02	
343.15	0.1				
	1.0	-4.4529	1.1540	0.7518	0.03
	5.0	-4.0499	1.1705	0.7063	0.03
	10.0	-3.6309	1.1825	0.5884	0.03
	15.0	-3.3104	1.0879	0.5757	0.03
	20.0	-3.0641	1.0364	0.5465	0.03
	25.0	-2.8473	1.0242	0.5453	0.03
	30.0	-2.6903	0.9644	0.5393	0.03
	35.0	-2.5503	0.9113	0.4648	0.03
	40.0	-2.4178	0.8829	0.5153	0.03
	45.0	0.9719	-0.3086	-1.1313	0.01
	50.0	-2.2319	0.8404	0.4531	0.03
	55.0	-2.1546	0.7946	0.4807	0.03
	60.0	-2.0701	0.7504	0.418	0.02
	65.0	-2.0094	0.7562	0.3945	0.02
70.0	-1.9325	0.7451	0.4483	0.02	



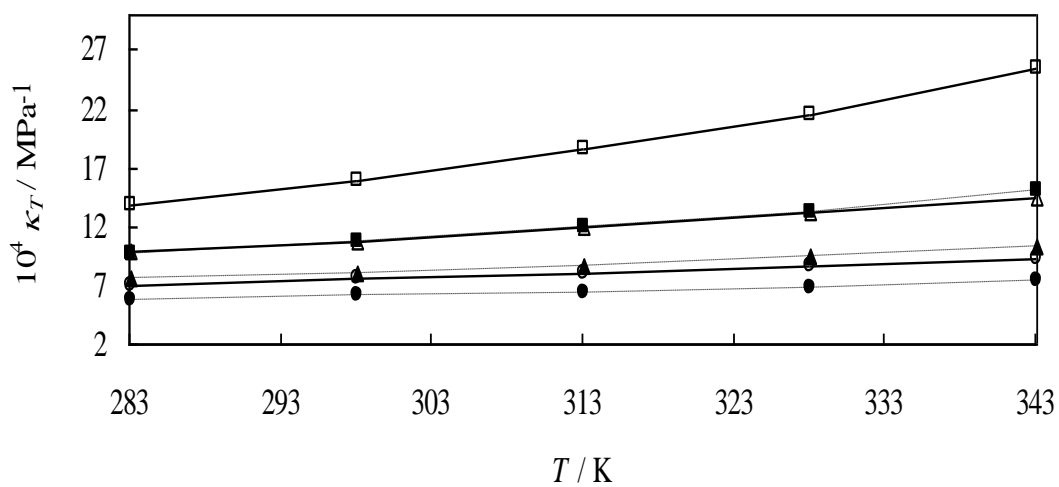
**Figura 4.42:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de mezcla binaria DIPE (1) + 1-Propanol (2) en función de la presión ( $p$ ), por diversas fracciones molares en DIPE, (a)  $x_1 = 0$ ; (b)  $x_1 = 0.5017$  y (c)  $x_1 = 1$ : ( $\diamond$ ) 283.15 K; ( $\square$ ) 298.15 K; ( $\Delta$ ) 328.15 K.



**Figura 4.43:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de mezcla binaria DIPE (1) + 1-Propanol (2) en función de la temperatura ( $T$ ), por diversas fracciones molares en DIPE ( $x_1$ ):

En  $x_1 = 0.1006$  (—); (■) 1 MPa; (▲) 30MPa; (●) 70 MPa.

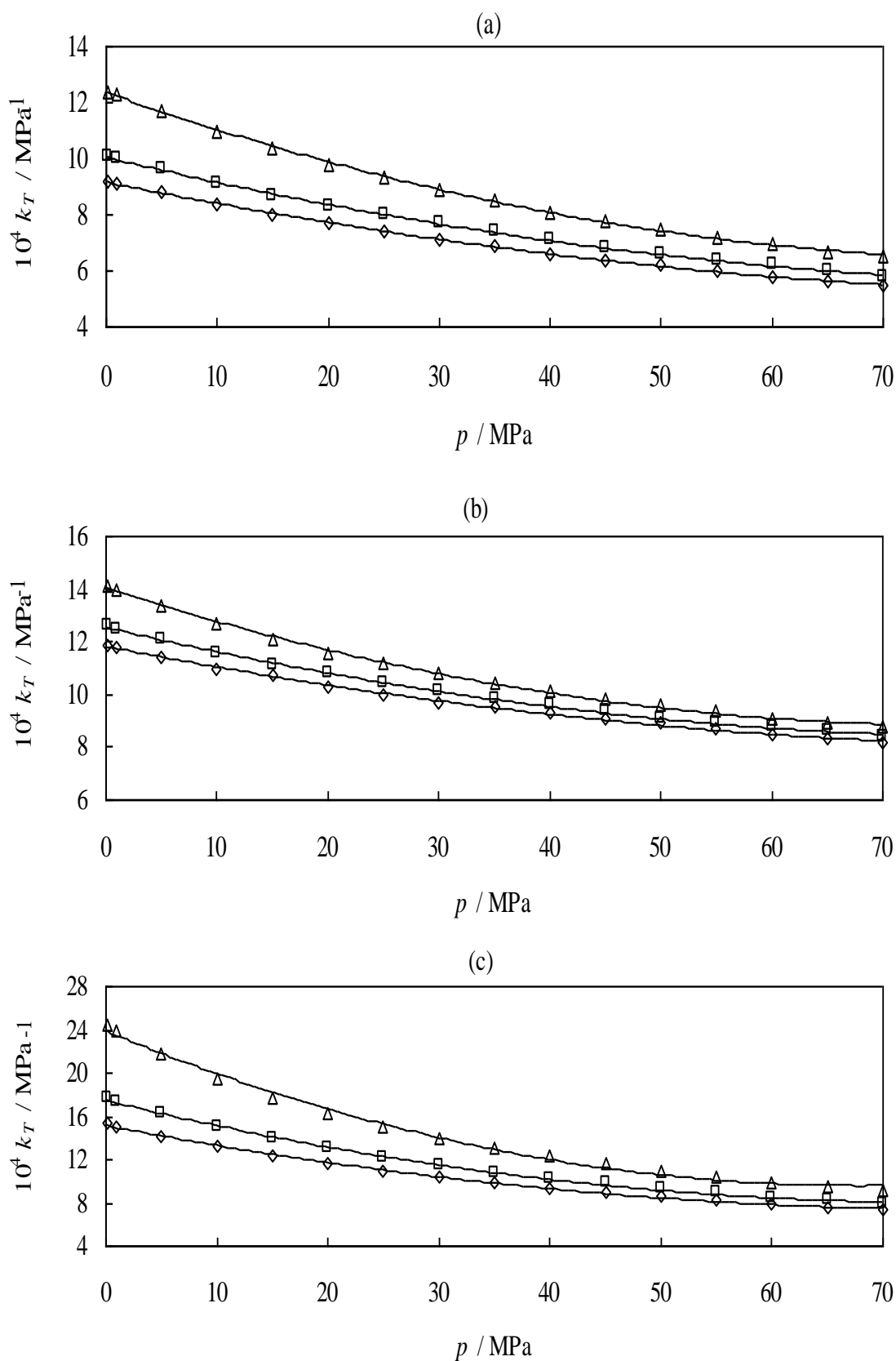
En  $x_1 = 0.8024$  (-----); (□) 1MPa; (Δ) 30 MPa; (○) 70 MPa.



**Figura 4.44:** variación de la compresibilidad térmica ( $\kappa_T$ ) de mezcla binaria DIPE (1) + 1-Propanol (2) en función de la temperatura ( $T$ ), por diversas fracciones molares en DIPE ( $x_1$ ):

En  $x_1 = 0.1006$  (—); (■) 1 MPa; (▲) 30MPa; (●) 70 MPa.

En  $x_1 = 0.8024$  (-----); (□) 1MPa; (Δ) 30 MPa; (○) 70 MPa.



**Figura 4.45:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\kappa_T$ ) de mezcla binaria DIPE (1) + 1-Propanol (2) en función de la presión ( $p$ ), por diversas fracciones molares en DIPE, (a)  $x_1 = 0$ ; (b)  $x_1 = 0.5017$  y (c)  $x_1 = 1$ : ( $\diamond$ ) 283.15 K; ( $\square$ ) 298.15 K; ( $\Delta$ ) 328.15 K.



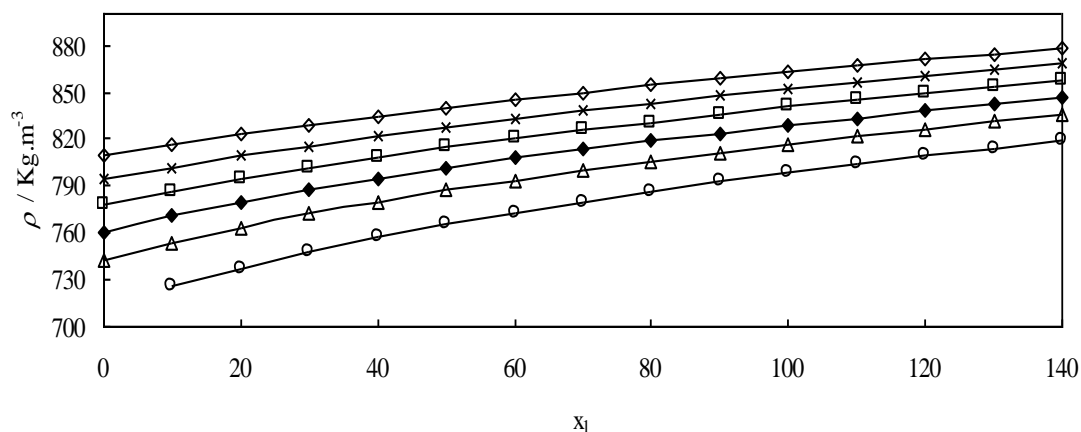
## 4.3 Medidas del Laboratorio de Fluidos Complejos de Pau

### 4.3.1 Compuestos puros

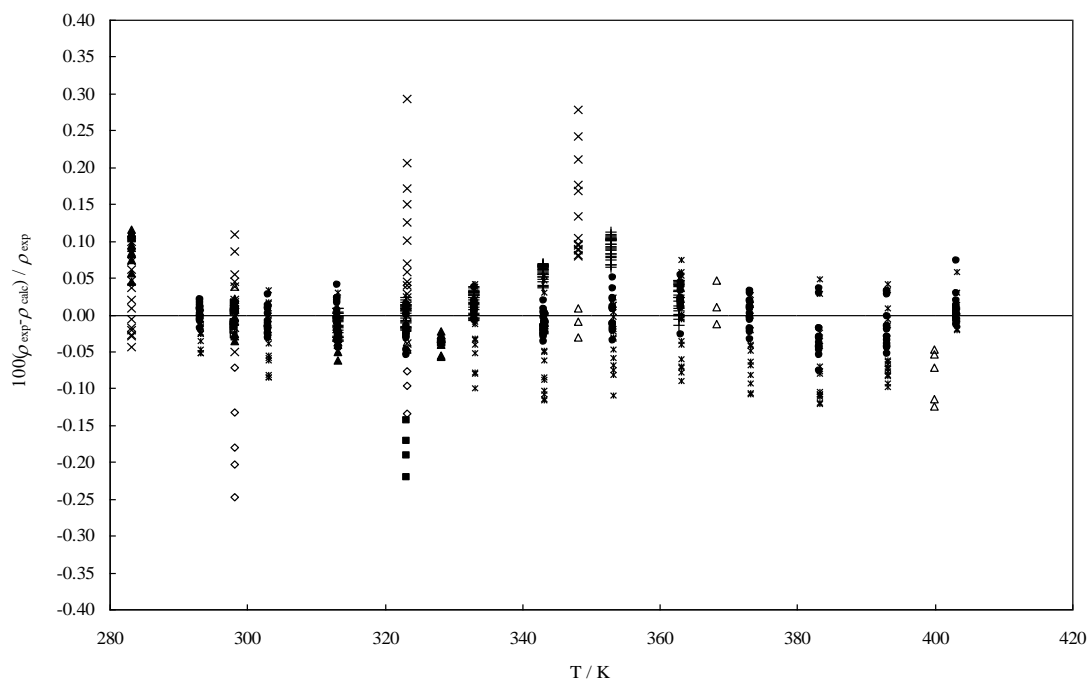
#### Compuesto puro P01: 1-Butanol

**Tabla 4.20:** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) para el 1-Butanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

$p$ / MPa	$T$ / K					
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15
0.1	809.5	802.0	794.1	786.5	778.3	769.9
10.0	816.4	809.4	801.6	794.5	786.8	779.0
20.0	822.9	816.0	809.1	801.7	794.6	787.1
30.0	828.9	822.3	815.4	808.5	801.7	794.4
40.0	834.5	828.0	821.4	815.0	808.4	801.3
50.0	839.8	833.6	827.2	821.0	814.6	807.8
60.0	844.7	838.7	832.6	826.5	820.3	813.6
70.0	849.6	843.6	837.8	831.5	825.6	819.3
80.0	854.2	848.3	842.6	836.3	830.8	824.6
90.0	858.5	852.7	847.3	841.1	836.0	829.5
100.0	862.9	857.0	851.6	845.8	840.5	834.4
110.0	866.7	861.2	856.0	850.1	844.9	838.9
120.0	870.8	865.0	860.1	854.3	849.0	843.3
130.0	874.4	868.9	864.0	858.3	853.2	847.5
140.0	878.1	872.6	867.9	862.1	857.0	851.6
$p$ / MPa	$T$ / K					
	353.15	363.15	373.15	383.15	393.15	403.15
0.1	760.9	751.9	742.4	732.2		
10.0	770.6	762.6	753.4	744.7	735.3	725.6
20.0	779.2	771.7	763.3	754.6	746.4	737.3
30.0	787.1	780.1	772.2	764.3	755.9	747.7
40.0	794.3	787.4	780.0	772.2	764.9	756.9
50.0	800.9	794.3	787.2	779.6	772.3	765.4
60.0	807.7	800.9	793.8	786.6	779.6	772.8
70.0	813.2	807.0	800.2	793.2	786.3	779.9
80.0	818.9	812.5	805.8	799.1	792.8	786.5
90.0	823.9	817.9	811.5	804.9	798.8	792.6
100.0	828.8	822.9	817.0	810.3	804.3	798.5
110.0	833.5	827.7	821.9	815.4	809.7	803.9
120.0	838.1	832.4	826.3	820.4	814.7	809.1
130.0	842.1	836.8	831.0	825.0	819.3	814.1
140.0	846.5	841.0	835.3	829.6	823.9	819.3



**Figura 4.46:** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $p$ ) para el 1-Butanol a diferentes temperaturas: ( $\diamond$ ) 293.15K; ( $\times$ ) 313.15 K; ( $\square$ ) 333.15 K; ( $\blacklozenge$ ) 353.15 K; ( $\triangle$ ) 373.15 K; ( $\circ$ ) 403.15K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.47:** Desviaciones,  $100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}})/\rho_{\text{exp}}$ , de las densidades experimentales,  $\rho_{\text{exp}}$ , del 1-Butanol en respecto de los valores de Cibulka y los valores calculados,  $\rho_{\text{cal}}$ , con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo: ( $\bullet$ ) este trabajo; ( $+$ ) Zuñiga-Moreno et al.2007; ( $\Delta$ ) Albert et al. 1985; ( $\times$ ) Kubota et al.1987; ( $\diamond$ ) Wong et al.1990; ( $\square$ ) Papaioannou et al.1993; ( $\blacksquare$ ) Ulbig et al.1997; ( $\circ$ ) Ihmels y Gmehling 2002; ( $\blacktriangle$ ) mediads del densinetro del laboratorio de Burgos; ( $\mathcal{K}$ ) Cibulka et al. 1994, 1993.

Para la correlación reportada por Cibulka et al., las desviaciones relativas entre los datos experimentales de este trabajo y las citadas con la correlación son buenas con una ADD

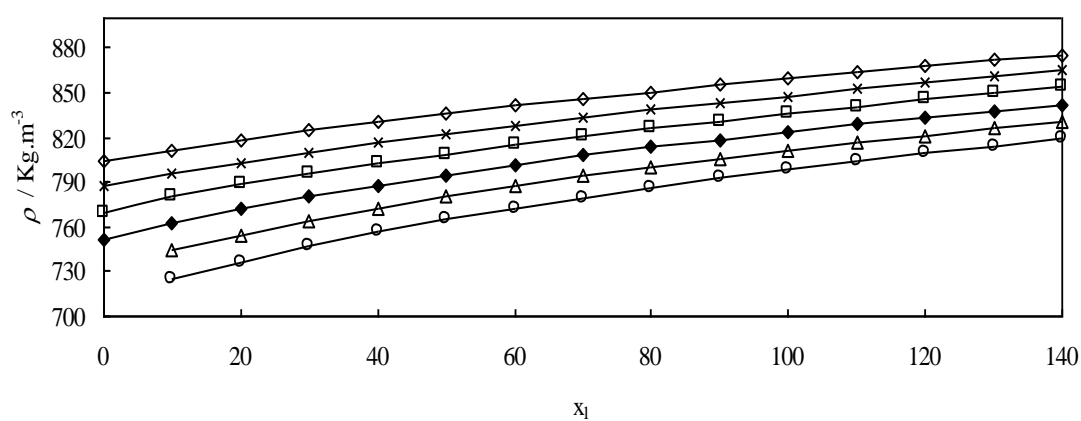
= 0.044 %, una MD = 0.117 %, una Bias = -0.032 %, y con una desviación Standard de  $\sigma = 7.19 \cdot 10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$ .

Para el caso de la correlación con los autores de la figura 4.47, la mayor parte de las desviaciones absoluta (ADD) están dentro un intervalo de 0.015 % (*Papaioannon et al.1993*) y 0.09 % (*Ulbig P. et al.1997*) y por el contrario a los casos anteriores, la mayor desviación absoluta (ADD) se obtiene con los datos reportados por Wong C. F. (*Wong et al.1990*) con una ADD = 0.29 %, una MD = 0.7 % , una Bias = 0.28 % y con una  $\sigma = 0.001 \text{ g.cm}^{-3}$ .

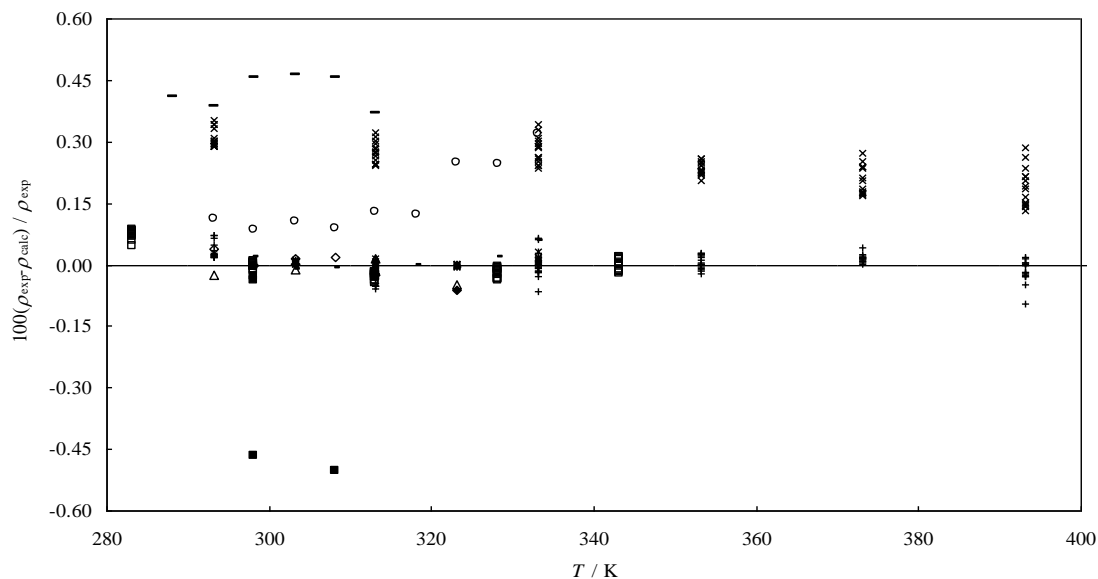
## Compuesto puro P02: 1-Propanol

**Tabla 4.21:** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) para el 1-Propanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

$p$ / MPa	$T$ / K					
	293.2	313.2	333.2	353.2	373.2	393.2
0.1	803.8	787.1	769.9	752.0		
10.0	811.3	795.5	780.0	762.5	744.3	724.6
20.0	818.1	803.0	788.3	771.8	754.8	736.8
30.0	824.4	810.0	795.7	780.2	764.1	747.2
40.0	830.0	816.4	802.5	787.9	772.5	756.5
50.0	835.6	822.3	809.0	795.0	780.2	764.9
60.0	841.0	827.9	815.0	801.4	787.3	772.5
70.0	845.9	833.2	820.6	807.7	793.9	779.7
80.0	850.7	838.3	826.2	813.4	800.0	786.2
90.0	855.2	843.0	831.2	818.7	805.8	792.7
100.0	859.6	847.9	836.3	823.8	811.6	798.5
110.0	863.7	852.3	840.9	828.8	816.5	803.9
120.0	867.8	856.6	845.3	833.5	821.5	809.2
130.0	871.6	860.7	849.6	837.9	826.2	814.2
140.0	875.3	864.6	853.6	842.1	830.8	819.0



**Figura 4.48:** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $p$ ) para el 1-Propanol a diferentes temperaturas: ( $\diamond$ ) 293.15K; ( $\times$ ) 313.15 K; ( $\square$ ) 333.15 K; ( $\blacklozenge$ ) 353.15 K; ( $\triangle$ ) 373.15 K; ( $\circ$ ) 393.15K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.49:** Desviaciones,  $100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}})/\rho_{\text{exp}}$ , de las densidades experimentales,  $\rho_{\text{exp}}$ , del 1-Propanol en respecto de los valores de Cibulka y los valores calculados,  $\rho_{\text{cal}}$ , con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo: (+) este trabajo; ( $\diamond$ ) Jiménez et al. 1998; ( $\circ$ ) Pang et al 2007.; ( $\blacklozenge$ ) Ming et al.1997; (—) Shahram et al. 2009; ( $\blacksquare$ ) Carballo et al.1997; ( $\Delta$ ) Kurnia et al. 2011., (-) Quan Sheng et al 2007; ( $\text{Ж}$ ) Zeberg Mikkelsen 2005; ( $\square$ ) medidas del densímetro del laboratorio de Burgos; (x) Cibulka et al. 1994,1993.

Para este compuesto se presentan comparaciones con la correlación reportada por Cibulka et al., y otros autores que se muestran en la figura 4.49.

La comparación con la correlación de Cibulka no es tan buena, siendo la ADD de los datos de 0.2 %, la MD de 0.35 %, la Bias de 0.25 % y la  $\sigma$  de 0.25 %.

Las desviaciones más pequeñas fueron obtenidas con Zeberg Mikkelsen C.K; 2005 ( $303.15 \leq T \leq 313.15$  K,  $0.1 \leq p \leq 30$  MPa) con una ADD = 0.01 %, Quan Sheng L.; 2007 y Jimenez E.; 1998, con una ADD = 0.02 % y las medidas de Burgos con una ADD = 0.03%.

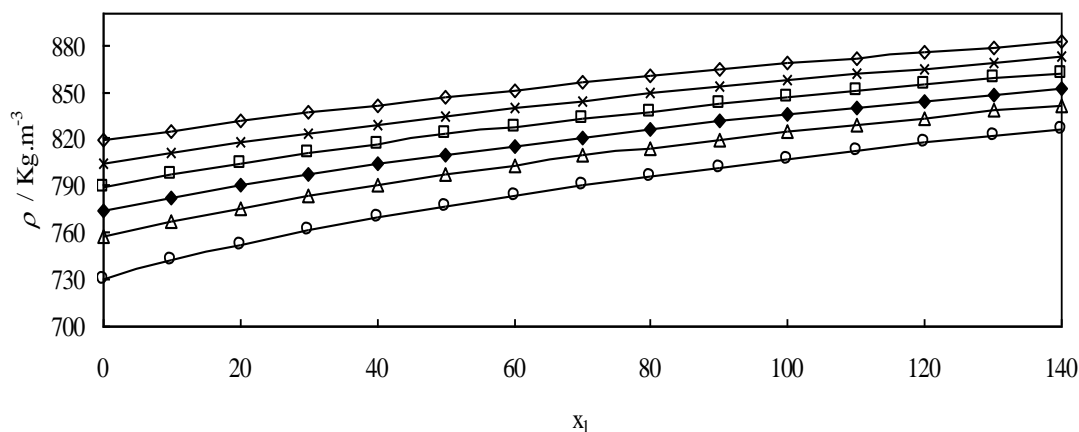
Compuesto puro P03: 1-Hexanol

**Tabla 4.22:** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) para el 1-Hexanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

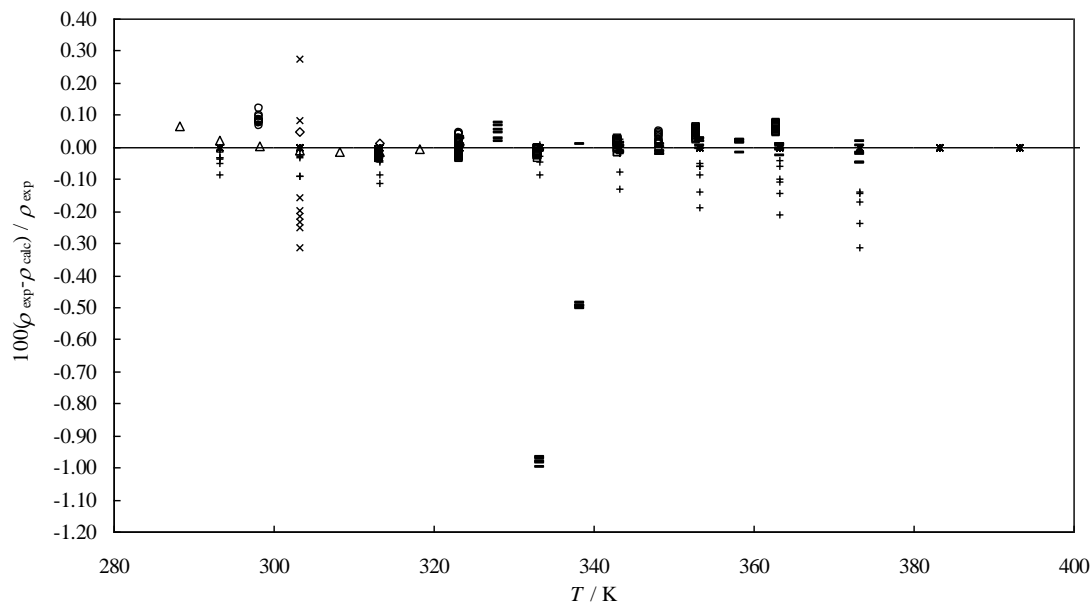
$p$ / MPa	$T$ / K					
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15
0.1	818.6	811.5	804.2	797.3	789.7	781.9
10.0	824.8	818.2	811.1	804.5	797.2	790.2
20.0	830.9	824.1	817.4	811.2	804.3	797.6
30.0	836.4	830.0	823.5	817.4	810.8	804.4
40.0	841.6	835.1	829.0	823.3	817.0	810.6
50.0	846.5	840.5	834.4	828.7	822.7	816.4
60.0	851.1	845.3	839.4	833.8	828.0	822.1
70.0	855.5	849.8	844.3	838.5	832.8	827.3
80.0	859.8	854.2	848.7	843.1	837.6	832.1
90.0	863.7	858.4	853.1	847.6	842.5	836.9
100.0	867.9	862.4	857.1	851.8	846.8	841.4
110.0	871.5	866.3	861.2	856.0	850.8	845.7
120.0	875.2	870.0	865.1	860.0	854.4	849.7
130.0	878.7	873.6	868.7	863.7	858.5	853.6
140.0	882.2	877.1	872.5	867.3	862.2	857.5

$p$ / MPa	$T$ / K					
	353.15	363.15	373.15	383.15	393.15	403.15
0.1	773.8	765.5	756.9	748.2	739.4	730.2
10.0	782.3	774.9	766.6	759.1	750.8	741.8
20.0	790.1	783.1	775.4	767.8	760.5	751.9
30.0	797.3	790.6	783.4	776.5	768.8	761.1
40.0	803.8	797.5	790.4	783.5	777.0	769.3
50.0	810.0	803.8	796.9	790.4	783.7	776.9
60.0	815.6	809.7	803.1	796.8	790.3	783.7
70.0	821.0	815.4	808.9	802.6	796.5	790.1
80.0	826.2	820.6	814.2	808.3	802.5	796.2
90.0	831.1	825.6	819.5	813.7	807.8	801.8
100.0	835.6	830.3	824.4	818.7	813.0	807.2
110.0	840.0	834.8	829.2	823.4	818.1	812.3
120.0	844.3	839.2	833.3	828.0	822.6	817.1
130.0	848.4	843.3	837.7	832.3	827.2	821.8
140.0	852.3	847.2	841.7	836.5	831.5	826.5



**Figura 4.50:** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $p$ ) para el 1-Hexanol a diferentes temperaturas: ( $\diamond$ ) 293.15K; ( $\times$ ) 313.15 K; ( $\square$ ) 333.15 K; ( $\blacklozenge$ ) 353.15 K; ( $\Delta$ ) 373.15 K; ( $\circ$ ) 403.15K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.51:** Desviaciones,  $100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}})/\rho_{\text{exp}}$ , de las densidades experimentales,  $\rho_{\text{exp}}$ , del 1-Hexanol en respecto de los valores de Cibulka y los valores calculados,  $\rho_{\text{cal}}$ , con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo: ( $\⌘$ ) este trabajo; ( $\diamond$ ) Ming-Jer et al 1997.; ( $\Delta$ ) Nain et al. 2011; ( $x$ ) Audonnet y Paua 2002; ( $\circ$ ) Matsuo y Makita 1989; ( $-$ ) Garg et al. 1993; ( $\square$ )Zuñiga-Moreno et al. 2006; ( $+$ ) Cibulka et al.1994, 1993.

Las comparaciones realizadas por el 1-Hexanol se encuentran graficadas en la figura 4.51.

La comparación con las correlación de Cibulka et al. fuera aceptada, siendo  $ADD = 0.08\%$ ,  $MD = 0.31\%$ ,  $Bias = -0.08\%$  y  $\sigma = 0.15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Los datos reportados por otros autores están excelente concordancia con los datos obtenidos en este trabajo, mostrando un ADD entre 0.02 y 0.05 %.

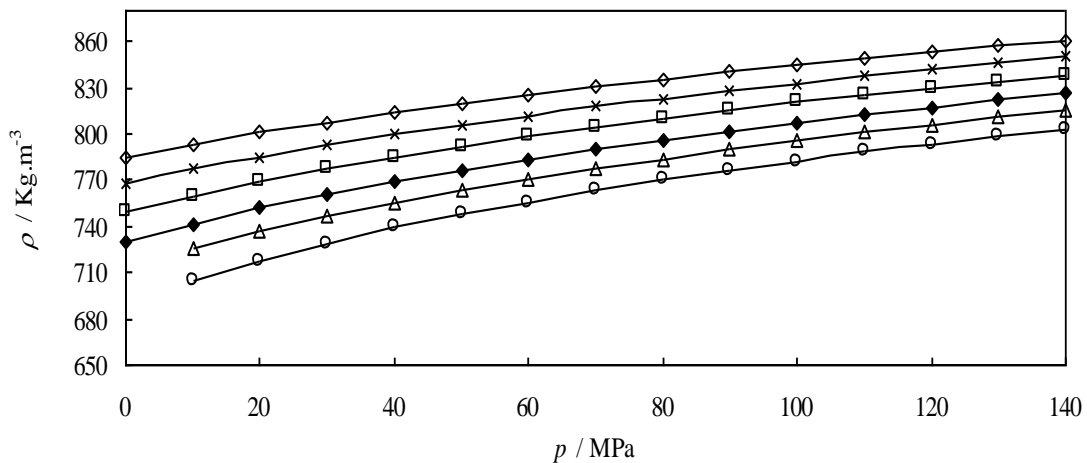
Los datos de Garg S. K.; 1993, muestran el comportamiento anómalo a 333.15 K y 338.15 K, con una ADD = 0.67 %. La desviación más mayor es 0.22 %, es del Audonnet y Paua; 2002, (a 303.15 K,  $0.35 \leq p \leq 50.27$  MPa).



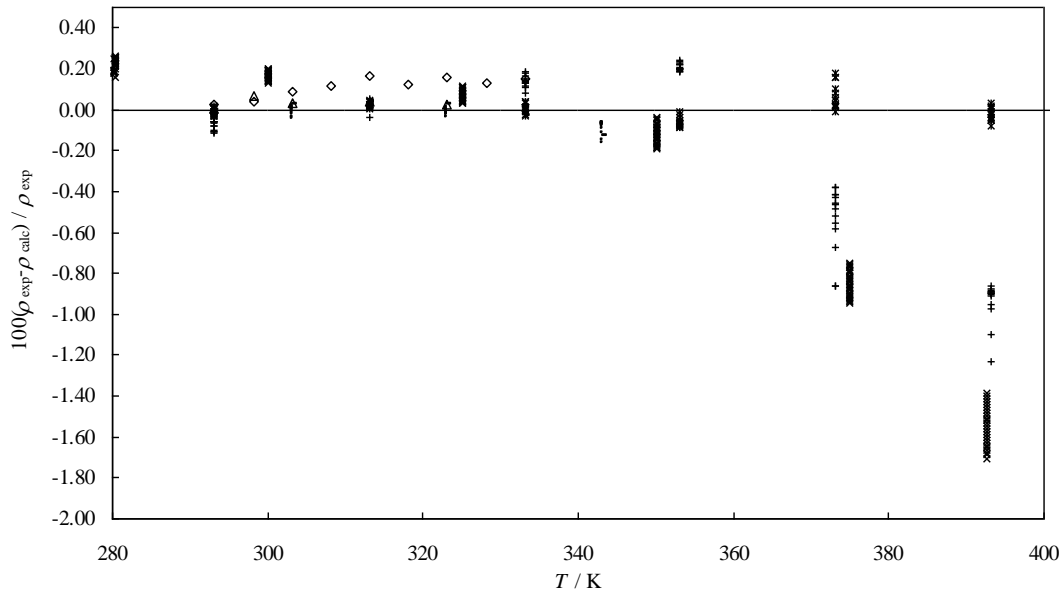
Compuesto puro P04: 2-Propanol

**Tabla 4.23** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) para el 2-Propanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

$p$ / MPa	$T$ / K					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	784.9	767.7	749.1	729.7		
10.0	793.3	777.0	759.6	741.5	725.0	704.7
20.0	800.8	785.1	768.9	751.9	736.8	718.0
30.0	807.5	792.8	777.3	761.0	746.8	729.1
40.0	813.9	799.5	784.8	769.3	755.5	739.3
50.0	819.7	806.0	791.8	776.9	763.5	747.7
60.0	825.3	811.9	798.3	783.7	770.8	755.8
70.0	830.5	817.7	804.2	790.2	777.6	763.2
80.0	835.7	823.0	809.9	796.3	783.8	770.2
90.0	840.3	828.1	815.6	802.1	789.9	776.4
100.0	845.0	832.8	820.6	807.4	795.5	782.4
110.0	849.0	837.4	825.4	812.5	801.0	788.2
120.0	853.2	841.7	829.5	817.5	805.7	793.5
130.0	857.1	845.9	834.1	822.2	810.6	798.5
140.0	861.0	850.1	838.4	826.7	815.2	803.4



**Figura 4.52:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para el 2-Propanol a diferentes temperaturas: ( $\diamond$ ) 293.15K; ( $\times$ ) 313.15 K; ( $\square$ ) 333.15 K; ( $\blacklozenge$ ) 353.15 K; ( $\Delta$ ) 373.15 K; ( $\circ$ ) 393.15K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.53:** Desviaciones,  $100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}})/\rho_{\text{exp}}$ , de las densidades experimentales,  $\rho_{\text{exp}}$ , del 2-Propanol en respecto de los valores de Cibulka y los valores calculados,  $\rho_{\text{cal}}$ , con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo: (Ж) este trabajo; ( $\diamond$ ) Pang et al. 2007; ( $\Delta$ ) Awwad. et al.2008; (x) Stringari P et al.2008; ( $\bullet$ ) Tesis de Moha- Ouchane 2007.; (-) Zarei et al.2008; ( $\square$ ) medidas del densímetro del laboratorio de Burgos; (+) Cibulka et al. (1997).

En la Figura 4.53 se presenta la comparación con los datos de correlaciones con Cibulka I.; 1997, y los datos reportados en la literatura.

La correlación con Cibulka I. ha dado una ADD = 0.3 %, una MD = 1.23 %, una Bias = -0.19 % y una  $\sigma = 8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  que es un valor por encima de la incertidumbre experimental reportada.

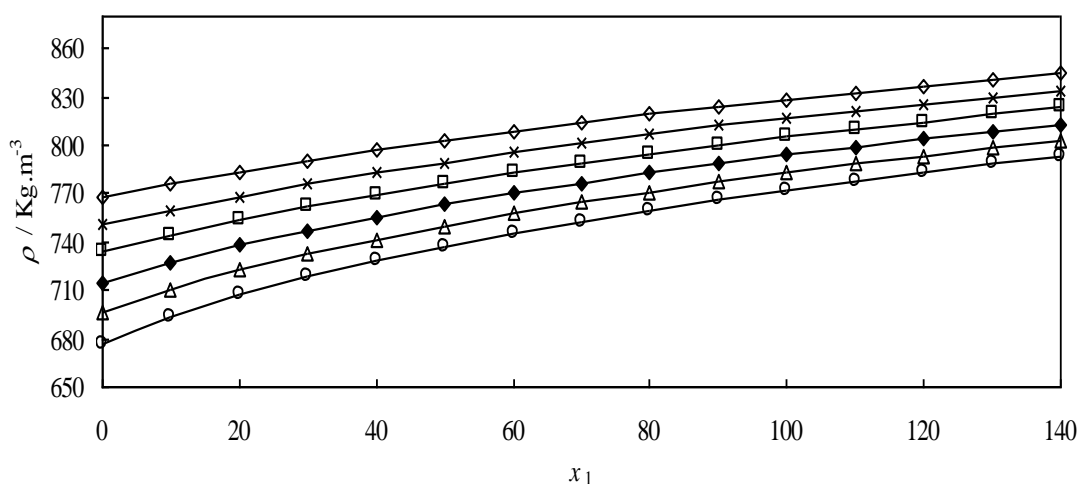
De otro lado, la mayor concordancia es observa con los datos reportados por Awwad A.M.; 2008 (ADD = 0.03 %, MD = 0.07 %, Bias = 0.03 %), Zarei H. A; 2008 (ADD = 0.04 %, MD = 0.13 %, Bias = -0.01 %) y con los datos de la tesis de Moha- Ouchane M.; 2007 (ADD = 0.04 %, MD = 0.17 % y Bias = -0.04 %).

La consistencia con los datos reportados por Stringari P.; 2008 y Pang F.M.; 2007, no son tan buenas, siendo la ADD de los datos respectivamente 0.5 % y 0.1 %.

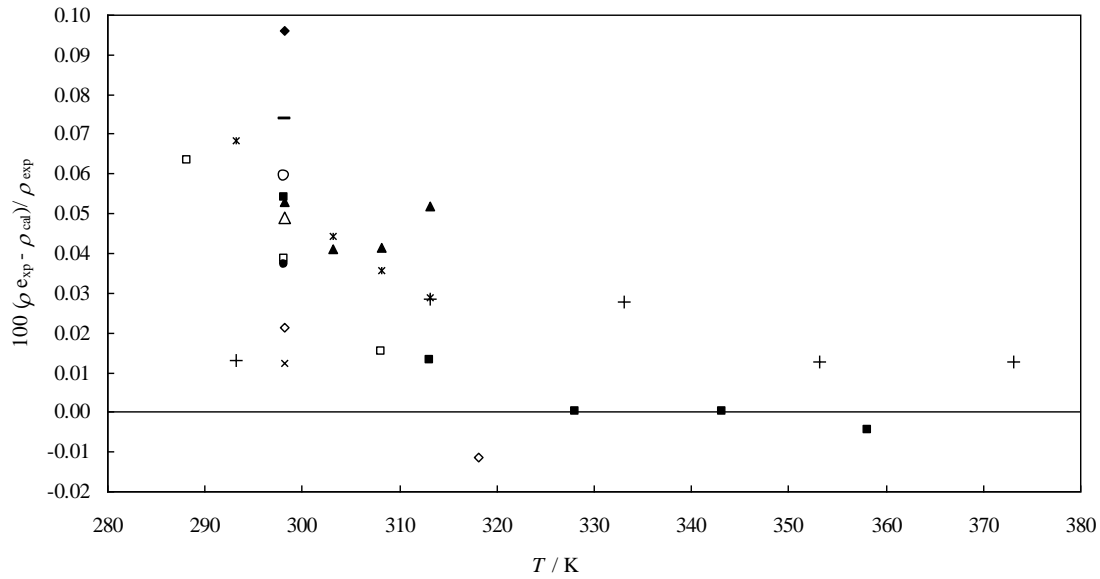
Compuesto puro P05: Dibutil éter

**Tabla 4.24:** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) para el DBE a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

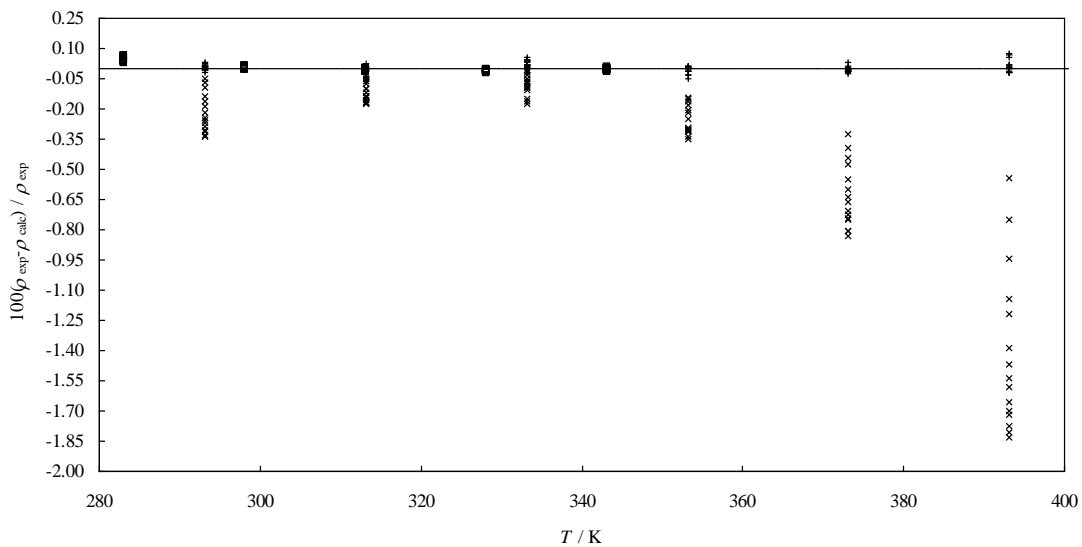
$p$ / MPa	$T$ / K					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	768.0	750.5	733.5	715.1	696.4	677.3
10.0	776.4	759.8	744.1	727.2	710.3	693.9
20.0	783.9	768.1	753.5	737.8	722.3	707.3
30.0	790.8	775.9	761.9	747.1	732.8	718.4
40.0	797.2	782.8	769.5	755.5	741.8	728.7
50.0	803.2	789.4	776.6	763.2	750.1	737.2
60.0	808.7	795.4	783.1	770.2	757.6	745.3
70.0	814.0	801.5	789.2	776.4	764.7	752.8
80.0	819.1	806.8	795.0	782.7	771.1	759.9
90.0	823.8	812.0	800.7	788.4	777.2	766.2
100.0	828.6	816.7	805.7	794.0	783.0	772.2
110.0	832.8	821.4	810.5	799.2	788.6	778.1
120.0	837.0	825.9	814.7	804.2	793.5	783.4
130.0	841.0	830.2	819.4	808.6	798.5	788.6
140.0	844.9	834.3	823.7	813.3	803.1	793.5



**Figura 4.54:** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $p$ ) para el Dibutil éter a diferentes temperaturas: ( $\diamond$ ) 293.15K; ( $\times$ ) 313.15 K; ( $\square$ ) 333.15 K; ( $\blacklozenge$ ) 353.15 K; ( $\triangle$ ) 373.15 K; ( $\circ$ ) 393.15K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.55** Desviaciones,  $100(\rho_{exp} - \rho_{cal})/\rho_{exp}$ , de las densidades experimentales,  $\rho_{exp}$ , del Dibutil éter en respecto de los valores de los valores calculados,  $\rho_{cal}$ , con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo a presión atmosférica: (+) este trabajo; (K) Monge et al.2009; (◇) Villa et al. 2000; (Δ) Lladosa et al. 2006; (●) Arce et al. 2005 ;(o) Serna et al. 1995 ;(◆) Domanska et al. 2002.; (x) Tanaka et al. 1987;(-) Park et al. 2008;(■) Venkatesu et al. 2005;(□) Tovar et al.1997; (▲) George et al.2004.



**Figura 4.56:** Desviaciones,  $100(\rho_{exp} - \rho_{cal})/\rho_{exp}$ , de las densidades experimentales,  $\rho_{exp}$ , del Dibutil éter en respecto de los valores de Cibulka y los valores calculados,  $\rho_{cal}$ , con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo a alta presión: (+) este trabajo; (Δ) Meng et al.2009 ;(□) mediads del densinetro del laboratorio de Burgos; (x) Cibulka et al. 1997.

Para el caso del DBE, las desviaciones relativas están ilustradas en la Figura 4.55 y 4.56.

Las desviaciones con la correlaciones de Cibulka et al. son bastante grandes con una ADD = 0.45 %, MD = 1.83 %, Bias = 0.454 % y  $\sigma = 6.1 \cdot 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . (Fig. 4.56)

Ciertos autores reportaron los datos experimentales de la densidad a presión atmosférica y a temperaturas bajas. No se informaron datos a altas temperaturas y presiones, con excepción de los datos reportados por Meng et al. 2009.

Como se ve en la Figura 4.55, la mayor parte de los datos notificados a 0.1 MPa son de acuerdo con nuestros valores. La mayoría de desviaciones están dentro el intervalo 0.01 y 0.07 %, las desviaciones por los datos de Domanska U.; 2002, son ligeramente mayores (0.1%). Todo los datos muestran sistemática desviaciones positivas en la presión atmosférica con excepción de los resultados publicados por Villa S.; 2000, a 318.15 K y Venkatesu P.; 2005, a 358.15 K.

Para los datos reportados por Meng (70 valores experimentales;  $0.1 \leq p \leq 21.12 \text{ MPa}$  y  $243.15 \leq T \leq 373.15 \text{ K}$ ), obtenemos ADD = 0.177 %, MD = 0.44 % y Bias = 0.177 %. La incertidumbre reclamado es de 0.2 % que es mayor a la incertidumbre reportada en este trabajo (0.05%).

**Tabla 4.25** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada para los compuestos puros y los resultados de dichos ajustes.

	<i>P01:</i>	<i>P02:</i>	<i>P03:</i>	<i>P04:</i>	<i>P05:</i>
	<i>1-Butanol</i>	<i>1-Propanol</i>	<i>1-Hexanol</i>	<i>2-Propanol</i>	<i>Dibutil éter</i>
$A_0 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.8979	0.8959	0.9181	1.0047	0.9583
$A_1 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$1.2041 \cdot 10^{-4}$	$1.3275 \cdot 10^{-4}$	$-2.9701 \cdot 10^{-6}$	$-7.4863 \cdot 10^{-4}$	$-4.5833 \cdot 10^{-4}$
$A_2 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	$-1.4395 \cdot 10^{-6}$	$-1.5303 \cdot 10^{-6}$	$-1.1487 \cdot 10^{-6}$	$3.8838 \cdot 10^{-7}$	$-6.5250 \cdot 10^{-7}$
$A_3 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-3}$	0.0000	0.0000	0.0000	$-1.3283 \cdot 10^{-9}$	0.0000
$B_0 / \text{MPa}$	359.47	345.53	366.74	353.15	346.50
$B_1 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$	-1.1441	-1.1183	-1.1382	-1.2932	-1.2703
$B_2 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-2}$	$8.8589 \cdot 10^{-4}$	$8.8248 \cdot 10^{-4}$	$8.6919 \cdot 10^{-4}$	$1.2255 \cdot 10^{-3}$	$1.2019 \cdot 10^{-3}$
$C$	0.0887	0.0898	0.0862	0.0869	0.0882
$\sigma / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.47 \cdot 10^{-4}$	$3.43 \cdot 10^{-4}$	$2.8714 \cdot 10^{-4}$	$3.8810 \cdot 10^{-4}$	$2.0337 \cdot 10^{-4}$
AAD / %	0.023	0.024	0.019	$3.4648 \cdot 10^{-4}$	0.02
MD / %	0.081	0.096	0.072	0.002	0.076
Bias / %	$-4.27 \cdot 10^{-5}$	0.001	$8.4430 \cdot 10^{-4}$	$-2.0496 \cdot 10^{-5}$	$9.7447 \cdot 10^{-4}$

**Tabla 4. 26:** valores calculadas de expansión térmica isobárica ( $10^4 \alpha_p / K^{-1}$ ) de los compuestos puros.

Compuesto puro	p / MPa	T / K					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
1-Butanol	0.1	9.7	10.4	11.2	12.3	13.5	
	10.0	9.2	10.0	10.7	11.6	11.8	12.3
	20.0	9.0	9.3	9.8	10.3	11.0	11.8
	30.0	8.7	8.8	9.2	9.7	10.3	11.1
	40.0	8.2	8.5	8.8	9.1	9.5	10.0
	50.0	8.0	8.1	8.4	8.7	9.2	9.7
	60.0	7.7	7.8	8.1	8.4	8.7	9.2
	70.0	7.4	7.6	7.8	8.0	8.3	8.7
	80.0	7.2	7.4	7.5	7.8	8.0	8.3
	90.0	6.8	7.0	7.3	7.5	7.8	8.1
	100.0	6.9	7.0	7.1	7.2	7.5	7.9
	110.0	6.7	6.8	6.9	7.0	7.2	7.5
	120.0	6.6	6.7	6.7	6.8	7.0	7.2
	130.0	6.4	6.5	6.6	6.7	6.9	7.1
140.0	6.3	6.4	6.4	6.5	6.6	6.8	
1-Propanol	0.1	9.8	10.6	11.5	12.4		
	10.0	9.2	9.9	10.6	11.4	12.1	12.9
	20.0	8.7	9.4	10.0	10.6	11.2	11.9
	30.0	8.3	8.9	9.4	10	10.5	11.1
	40.0	8.0	8.5	9.0	9.5	9.9	10.5
	50.0	7.6	8.1	8.6	9.0	9.5	9.9
	60.0	7.4	7.8	8.2	8.6	9.1	9.5
	70.0	7.1	7.5	7.9	8.3	8.7	9.2
	80.0	6.9	7.3	7.7	8.0	8.4	8.8
	90.0	6.7	7.1	7.4	7.8	8.2	8.6
	100.0	6.5	6.9	7.2	7.6	7.9	8.3
	110.0	6.3	6.7	7.0	7.4	7.7	8.1
	120.0	6.2	6.5	6.8	7.2	7.5	7.9
	130.0	6.0	6.4	6.7	7.0	7.3	7.7
140.0	5.9	6.2	6.5	6.8	7.2	7.6	
1-Hexanol	0.1	8.3	9.0	9.7	10.5	11.4	12.3
	10.0	8.0	8.5	9.0	9.7	10.4	11.2
	20.0	7.7	8.1	8.5	9.1	9.7	10.5
	30.0	7.5	7.7	8.1	8.5	9.1	9.9
	40.0	7.1	7.4	7.7	8.1	8.6	9.2
	50.0	6.8	7.1	7.5	7.9	8.3	8.7
	60.0	6.6	6.9	7.2	7.5	7.9	8.3
	70.0	6.4	6.7	6.9	7.3	7.6	8.0
	80.0	6.3	6.5	6.7	7.0	7.3	7.7
	90.0	6.0	6.3	6.5	6.8	7.1	7.4
	100.0	6.0	6.2	6.4	6.6	6.9	7.2
	110.0	5.8	6	6.2	6.4	6.7	6.9
	120.0	5.7	5.9	6.1	6.3	6.5	6.7
	130.0	5.6	5.8	6.0	6.1	6.3	6.5
140.0	5.4	5.7	5.9	6.0	6.1	6.2	

**Tabla 4.26** (Continuación) valores calculados de expansión térmica isobárica ( $10^4 \alpha_p / K^{-1}$ ) de los compuestos puros.

Compuesto puro	p / MPa	T / K					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
2-Propanol	0.1	10.7	11.7	12.7	13.7		
	10.0	10.7	10.8	11.2	11.9	12.9	14.2
	20.0	10.3	10.2	10.4	10.8	11.7	12.9
	30.0	9.5	9.6	9.8	10.2	10.9	11.8
	40.0	9.1	9.2	9.4	9.6	10.0	10.6
	50.0	8.6	8.7	8.9	9.3	9.7	10.2
	60.0	8.2	8.4	8.6	8.9	9.2	9.6
	70.0	7.8	8.1	8.3	8.6	8.8	9.0
	80.0	7.6	7.9	8.1	8.3	8.4	8.6
	90.0	7.2	7.5	7.8	8.1	8.2	8.4
	100.0	7.1	7.4	7.6	7.8	8.0	8.1
	110.0	6.8	7.1	7.4	7.6	7.7	7.8
	120.0	6.7	7.0	7.2	7.4	7.5	7.5
	130.0	6.5	6.8	7.00	7.2	7.3	7.4
140.0	6.3	6.7	6.9	7.1	7.2	7.1	
DBE	0.1	11.0	11.6	12.2	12.8	13.6	14.4
	10.0	10.3	10.7	11.1	11.4	11.7	12.0
	20.0	9.8	10.0	10.2	10.4	10.6	10.8
	30.0	9.3	9.4	9.5	9.6	9.8	10.1
	40.0	8.9	8.9	9.0	9.0	9.1	9.1
	50.0	8.5	8.5	8.5	8.6	8.7	8.8
	60.0	8.1	8.1	8.1	8.2	8.2	8.3
	70.0	7.6	7.8	7.9	7.9	7.8	7.6
	80.0	7.3	7.5	7.6	7.6	7.5	7.2
	90.0	6.9	7.2	7.4	7.4	7.3	7.0
	100.0	7.0	7.1	7.1	7.1	7.0	6.9
	110.0	6.7	6.8	6.9	6.8	6.7	6.6
	120.0	6.7	6.7	6.7	6.6	6.5	6.4
	130.0	6.4	6.5	6.6	6.5	6.3	6.1
140.0	6.2	6.4	6.4	6.3	6.2	5.9	

**Tabla 4.27:** valores calculadas de compresibilidad isotérmica ( $10^4 \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$ ) de los compuestos puros.

Compuesto puro	p / MPa	T / K					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
1-Butanol	0.1	9.0	10.1	11.6	13.4	15.9	
	10.0	8.2	9.2	10.3	11.8	13.7	16.1
	20.0	7.6	8.4	9.4	10.5	12.0	13.9
	30.0	7.0	7.7	8.6	9.5	10.7	12.2
	40.0	6.6	7.2	7.9	8.7	9.7	10.9
	50.0	6.2	6.7	7.3	8.0	8.9	9.9
	60.0	5.8	6.3	6.8	7.4	8.2	9.0
	70.0	5.5	5.9	6.4	6.9	7.6	8.3
	80.0	5.2	5.6	6.0	6.5	7.1	7.7
	90.0	5.0	5.3	5.7	6.1	6.6	7.2
	100.0	4.7	5.1	5.4	5.8	6.2	6.7
	110.0	4.5	4.8	5.1	5.5	5.9	6.4
	120.0	4.3	4.6	4.9	5.2	5.6	6.0
	130.0	4.2	4.4	4.7	5.0	5.3	5.7
140.0	4.0	4.2	4.5	4.8	5.1	5.4	
1-Propanol	0.1	9.5	10.9	12.6	14.7		
	10.0	8.7	9.8	11.2	12.8	14.7	17.0
	20.0	8.0	9.0	10.1	11.4	12.9	14.6
	30.0	7.4	8.3	9.2	10.3	11.5	12.8
	40.0	6.9	7.6	8.5	9.4	10.3	11.4
	50.0	6.5	7.1	7.8	8.6	9.4	10.3
	60.0	6.1	6.7	7.3	8.0	8.7	9.4
	70.0	5.8	6.3	6.8	7.4	8.0	8.7
	80.0	5.5	5.9	6.4	6.9	7.5	8.1
	90.0	5.2	5.6	6.1	6.5	7.0	7.5
	100.0	5.0	5.3	5.7	6.2	6.6	7.1
	110.0	4.8	5.1	5.5	5.8	6.2	6.6
	120.0	4.6	4.9	5.2	5.5	5.9	6.3
	130.0	4.4	4.7	5.0	5.3	5.6	6.0
140.0	4.2	4.5	4.8	5.1	5.4	5.7	
1-Hexanol	0.1	8.0	9.0	10.2	11.7	13.5	15.9
	10.0	7.4	8.2	9.2	10.4	11.9	13.7
	20.0	6.9	7.6	8.4	9.4	10.6	12.0
	30.0	6.4	7.0	7.7	8.6	9.5	10.7
	40.0	6.0	6.6	7.2	7.9	8.7	9.7
	50.0	5.7	6.2	6.7	7.3	8.0	8.8
	60.0	5.4	5.8	6.3	6.8	7.4	8.1
	70.0	5.1	5.5	5.9	6.4	6.9	7.5
	80.0	4.8	5.2	5.6	6.0	6.5	7.0
	90.0	4.6	4.9	5.3	5.7	6.1	6.6
	100.0	4.4	4.7	5.0	5.4	5.8	6.2
	110.0	4.2	4.5	4.8	5.1	5.5	5.8
	120.0	4.1	4.3	4.6	4.9	5.2	5.5
	130.0	3.9	4.1	4.4	4.7	5.0	5.3
140.0	3.8	4.0	4.2	4.5	4.7	5.0	



**Tabla 4.27** (Continuación) valores calculadas de compresibilidad isotérmica ( $10^4 \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$ ) de los compuestos puros.

Compuesto puro	p / MPa	T / K					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
2-Propanol	0.1	10.9	12.7	14.9	17.6		
	10.0	9.8	11.2	12.9	14.9	17.3	20.1
	20.0	8.9	10.1	11.4	12.9	14.7	16.7
	30.0	8.2	9.1	10.2	11.4	12.8	14.3
	40.0	7.5	8.4	9.3	10.3	11.4	12.6
	50.0	7.0	7.7	8.5	9.3	10.2	11.2
	60.0	6.6	7.2	7.8	8.5	9.3	10.1
	70.0	6.2	6.7	7.3	7.9	8.5	9.2
	80.0	5.8	6.3	6.8	7.3	7.9	8.5
	90.0	5.5	5.9	6.4	6.9	7.4	7.9
	100.0	5.2	5.6	6.0	6.4	6.9	7.3
	110.0	5.0	5.3	5.7	6.1	6.5	6.9
	120.0	4.7	5.1	5.4	5.7	6.1	6.5
	130.0	4.5	4.8	5.1	5.5	5.8	6.1
140.0	4.3	4.6	4.9	5.2	5.5	5.8	
DBE	0.1	11.4	13.2	15.5	18.4	22.1	26.8
	10.0	10.2	11.7	13.4	15.5	18.1	21.1
	20.0	9.2	10.4	11.8	13.4	15.3	17.4
	30.0	8.5	9.4	10.6	11.9	13.3	14.9
	40.0	7.8	8.6	9.6	10.6	11.8	13.0
	50.0	7.2	8.0	8.8	9.6	10.6	11.6
	60.0	6.8	7.4	8.1	8.8	9.6	10.5
	70.0	6.3	6.9	7.5	8.1	8.8	9.5
	80.0	6.0	6.5	7.0	7.6	8.2	8.8
	90.0	5.7	6.1	6.6	7.1	7.6	8.1
	100.0	5.4	5.8	6.2	6.6	7.1	7.6
	110.0	5.1	5.5	5.9	6.3	6.7	7.1
	120.0	4.9	5.2	5.6	5.9	6.3	6.7
	130.0	4.7	5.0	5.3	5.6	6.0	6.3
140.0	4.5	4.7	5.0	5.3	5.7	6.0	

### 4.3.2 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 293.15, 313.15, 333.15, 353.15, 373.15, 393.15 K, para los sistemas binarios:

Binario01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2)

Binario02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2)

Binario03: Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2)

Binario04: Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2)

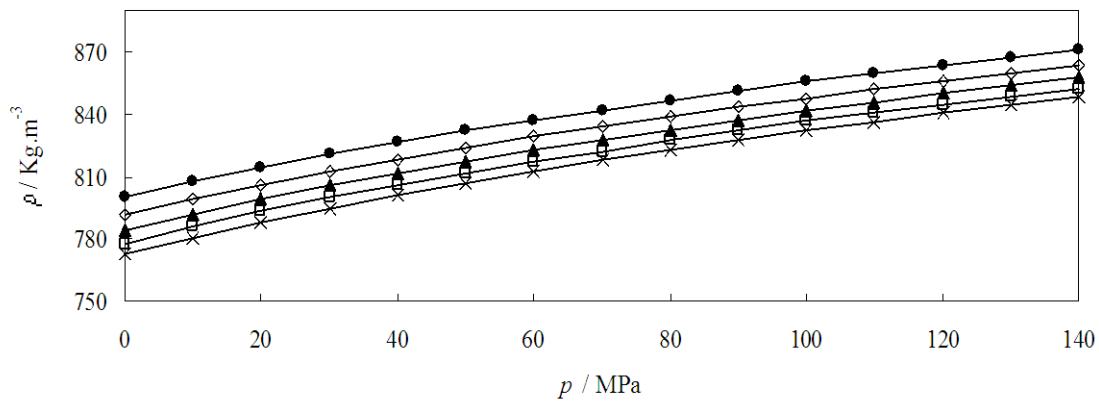
Binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2)

**Tabla 4.28:** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B01: DBE + 1-Butanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

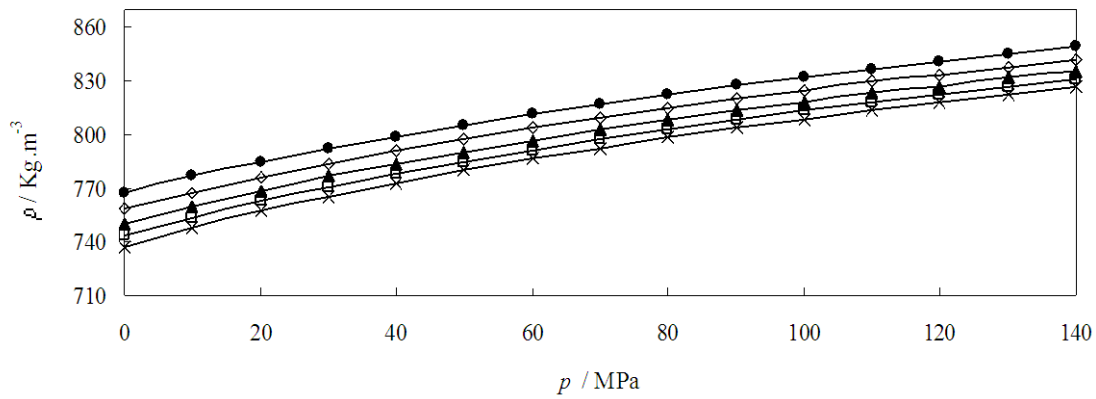
$x_1$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1553	0.1	800.0	783.9	767.7	749.5	730.5	
	10.0	807.6	792.0	776.6	758.7	742.1	724.2
	20.0	814.4	799.3	784.7	768.9	752.6	735.9
	30.0	820.6	806.3	792.2	777.1	762.0	745.8
	40.0	826.4	812.5	799.0	784.6	770.0	755.2
	50.0	831.9	818.5	805.4	791.6	777.5	763.0
	60.0	837.0	824.0	811.3	797.9	784.5	770.6
	70.0	841.9	829.4	816.8	803.9	790.9	777.6
	80.0	846.7	834.3	822.2	809.7	796.9	784.2
	90.0	851.0	839.0	827.5	815.0	802.7	790.1
	100.0	855.5	843.4	832.2	820.0	808.1	795.8
	110.0	859.4	847.8	836.7	824.8	813.3	801.4
	120.0	863.4	852.0	840.6	829.5	817.9	806.5
	130.0	867.2	856.0	845.1	833.9	822.6	811.4
140.0	870.9	859.9	849.0	838.2	827.0	816.2	
0.3249	0.1	791.5	775.0	758.2	739.7	720.4	
	10.0	799.0	783.2	767.6	750.5	732.7	714.5
	20.0	805.8	790.8	776.1	760.1	743.7	726.8
	30.0	812.6	797.9	783.8	768.7	753.4	737.1
	40.0	818.2	804.3	790.9	776.5	761.8	746.9
	50.0	823.8	810.4	797.5	783.6	769.5	754.9
	60.0	829.0	816.1	803.6	790.2	776.7	762.6
	70.0	833.9	821.6	809.2	796.3	783.4	769.8
	80.0	838.8	826.6	814.7	802.0	789.5	776.6
	90.0	843.2	831.5	820.1	807.5	795.4	782.7
	100.0	847.8	836.0	824.9	812.5	801.0	788.6
	110.0	851.8	840.5	829.5	817.5	806.4	794.3
	120.0	855.8	844.8	833.4	822.3	811.0	799.4
	130.0	859.7	848.8	838.0	826.8	815.8	804.4
140.0	863.4	852.9	842.0	831.1	820.2	809.2	

**Tabla 4.28** (continuación) Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B01: DBE + 1-Butanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

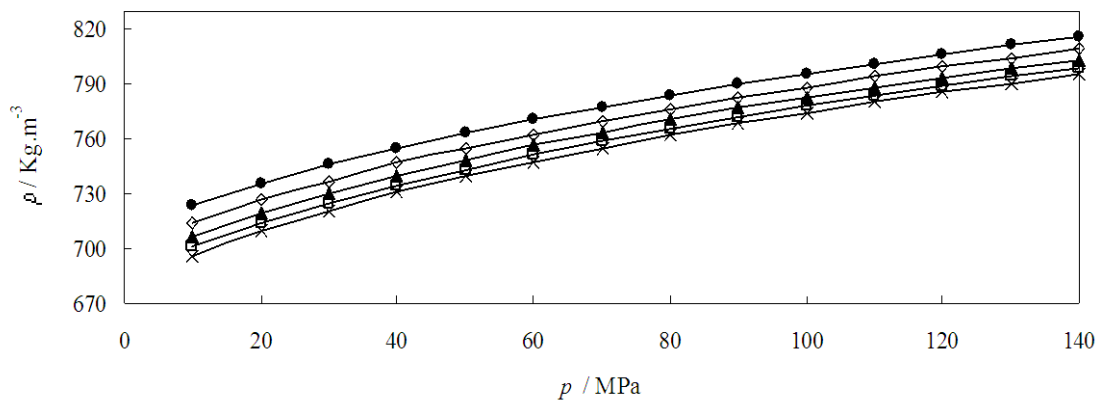
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.4980	0.1	784.1	767.1	749.9	731.2	711.9	
	10.0	791.9	775.8	759.8	742.4	725.0	706.9
	20.0	799.1	783.7	768.5	752.4	736.3	719.7
	30.0	805.5	791.0	776.5	761.2	746.1	730.3
	40.0	811.7	797.6	783.8	769.2	754.6	740.3
	50.0	817.4	803.9	790.5	776.6	762.6	748.6
	60.0	822.6	809.7	796.7	783.2	769.9	756.6
	70.0	827.8	815.4	802.5	789.5	776.7	763.8
	80.0	832.6	820.5	808.2	795.6	783.0	770.7
	90.0	837.1	825.4	813.7	801.2	789.0	776.9
	100.0	841.8	830.0	818.6	806.4	794.6	782.5
	110.0	845.9	834.5	823.1	811.4	800.0	788.3
	120.0	850.0	839.0	827.2	816.2	804.8	793.5
	130.0	854.0	843.0	831.8	819.3	809.7	798.6
140.0	857.7	847.1	835.9	825.2	814.3	803.5	
0.6748	0.1	777.8	760.6	743.2	724.5	704.9	
	10.0	785.8	769.5	753.4	736.1	718.4	700.7
	20.0	793.1	777.5	762.5	746.3	730.1	713.8
	30.0	799.7	785.0	770.6	755.3	740.3	724.7
	40.0	806.0	791.8	778.0	763.5	749.1	734.9
	50.0	811.7	798.2	784.9	771.0	757.2	743.3
	60.0	817.2	804.1	791.3	777.8	764.7	751.3
	70.0	822.3	809.8	797.2	784.2	771.6	758.7
	80.0	827.3	815.0	802.9	790.4	777.9	765.7
	90.0	831.9	820.0	808.5	796.1	784.1	772.0
	100.0	836.6	824.7	813.5	801.3	789.7	778.0
	110.0	840.7	829.3	818.1	806.4	795.3	783.8
	120.0	844.8	833.7	822.2	811.3	800.1	789.1
	130.0	848.8	837.9	826.8	815.9	805.1	794.2
140.0	852.6	842.0	831.0	820.4	809.6	799.1	
0.8501	0.1	772.4	755.0	737.4	718.7	699.6	
	10.0	780.6	764.2	747.8	730.5	713.4	696.2
	20.0	788.0	772.4	757.1	741.0	725.3	709.5
	30.0	794.8	780.0	765.4	750.2	735.7	720.6
	40.0	801.1	786.9	773.0	758.5	744.6	730.9
	50.0	807.0	793.4	780.0	766.1	752.8	739.3
	60.0	812.4	799.4	786.4	773.0	760.4	747.5
	70.0	817.7	805.2	792.4	779.5	767.4	754.9
	80.0	822.7	810.5	798.2	785.7	773.8	762.0
	90.0	827.4	815.6	803.8	791.5	780.0	768.3
	100.0	832.1	820.3	808.9	796.8	785.7	774.3
	110.0	836.3	824.9	813.7	801.9	791.3	780.2
	120.0	840.5	829.4	817.8	806.9	796.1	785.4
	130.0	844.5	833.6	822.5	811.5	801.1	790.6
140.0	848.3	837.8	826.7	816.0	805.7	795.6	



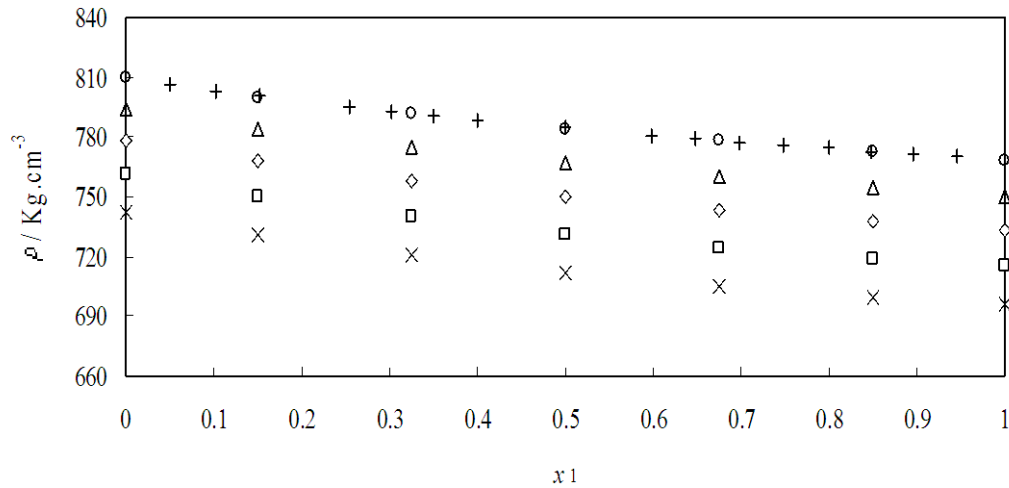
**Figura 4.57:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a 293.15 K: (●)  $x_1=0.1553$ ; (◊)  $x_1=0.3249$ ; (▲)  $x_1=0.4980$ ; (◻)  $x_1=0.6748$ , (×)  $x_1=0.8501$ ; (–) línea de tendencia.



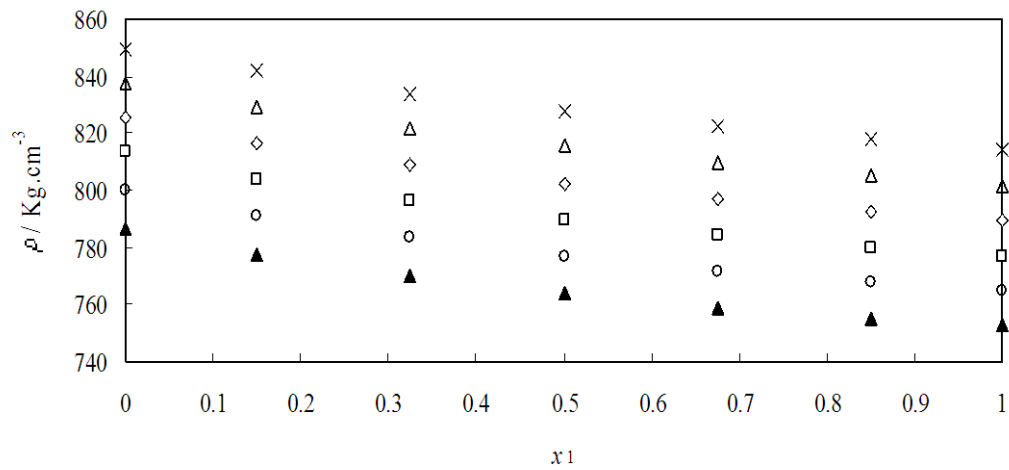
**Figura 4.58:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a 333.15 K: (●)  $x_1=0.1553$ ; (◊)  $x_1=0.3249$ ; (▲)  $x_1=0.4980$ ; (◻)  $x_1=0.6748$ , (×)  $x_1=0.8501$ ; (–) línea de tendencia.



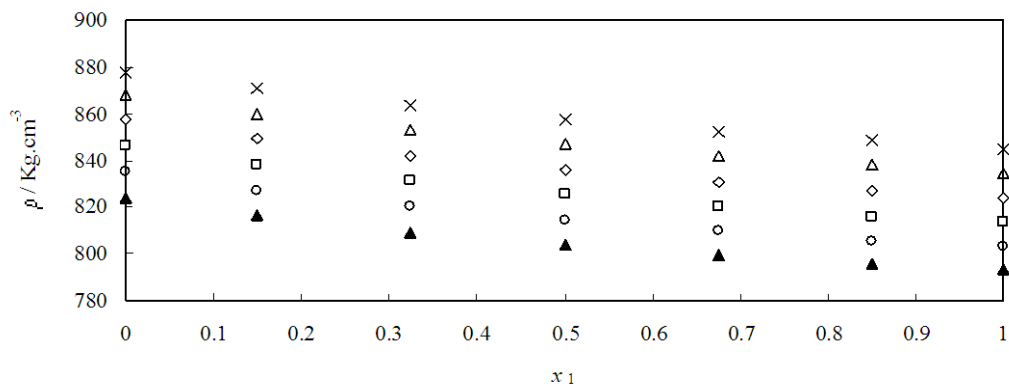
**Figura 4.59:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a 393.15 K: (●)  $x_1=0.1553$ ; (◊)  $x_1=0.3249$ ; (▲)  $x_1=0.4980$ ; (◻)  $x_1=0.6748$ , (×)  $x_1=0.8501$ ; (–) línea de tendencia.



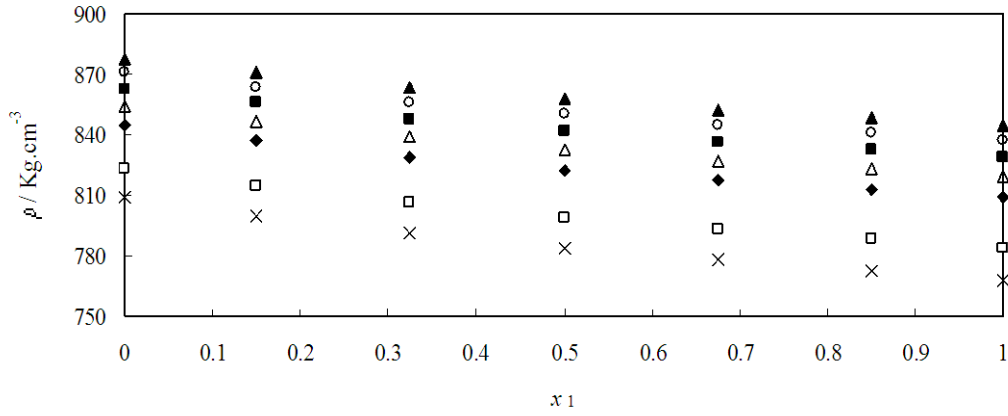
**Figura 4.60:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a 0.1 MPa a diferentes temperaturas: (○) 293.15K; (Δ) 313.15 K; (◊) 333.15 K; (□) 353.15 K; (×) 373.15 K; (+) Mozo I. et al.2008.



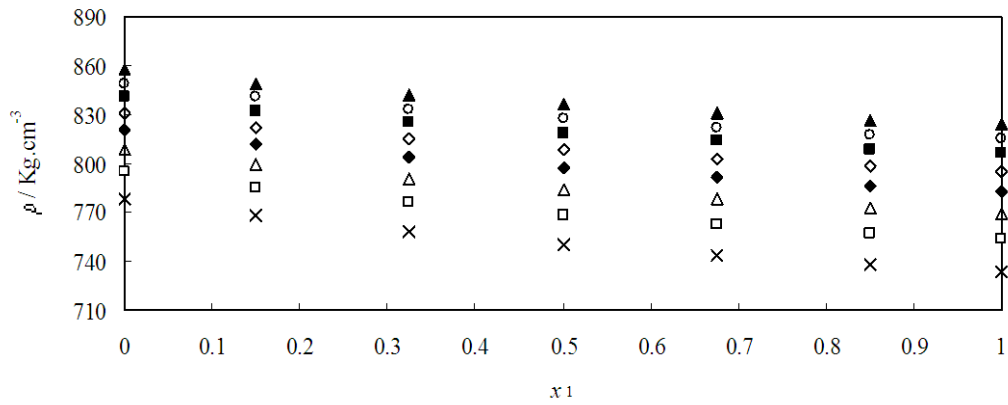
**Figura 4.61:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a 70 MPa a diferentes temperaturas: (×) 293.15K; (Δ) 313.15 K; (◊) 333.15 K; (□) 353.15 K; (○) 373.15 K; (▲) 393.15 K.



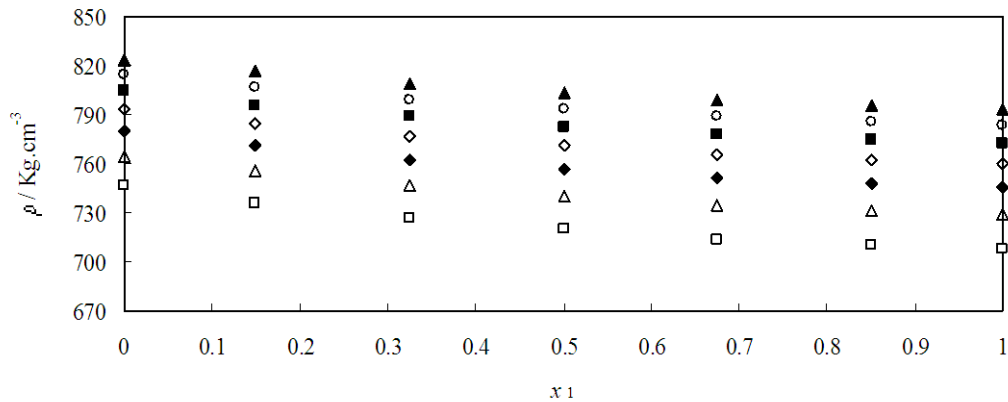
**Figura 4.62:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a 140 MPa a diferentes temperaturas: (×) 293.15K; (Δ) 313.15 K; (◊) 333.15 K; (□) 353.15 K; (○) 373.15 K; (▲) 393.15 K.



**Figura 4.63:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a 293.15 K a diferentes presiones: (x) 0.1 MPa; (□) 20 MPa; (♦) 60 MPa; (Δ) 80 MPa; (■) 100 MPa; (○) 120 MPa; (▲) 140 MPa.



**Figura 4.64:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a 333.15 K a diferentes presiones: (x) 0.1 MPa; (□) 20 MPa; (Δ) 40 MPa; (♦) 60 MPa; (◊) 80 MPa; (■) 100 MPa; (○) 120 MPa; (▲) 140 MPa.



**Figura 4.65:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a 393.15 K a diferentes presiones: (□) 20 MPa; (Δ) 40 MPa; (♦) 60 MPa; (◊) 80 MPa; (■) 100 MPa; (○) 120 MPa; (▲) 140 MPa.

**Tabla 4.29:** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada para las diferentes fracciones molares del sistema binario DBE + 1-Butanol y los resultados de dichos ajustes.

	$x_1$				
	0.1553	0.3249	0.4980	0.6748	0.8501
$A_0 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.9151	0.8938	0.9223	0.9249	0.9504
$A_1 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$-2.084\cdot 10^{-5}$	$7.286\cdot 10^{-5}$	$-1.333\cdot 10^{-4}$	$-1.830\cdot 10^{-4}$	$-3.706\cdot 10^{-4}$
$A_2 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	$-1.268\cdot 10^{-6}$	$-1.441\cdot 10^{-6}$	$-1.154\cdot 10^{-6}$	$-1.089\cdot 10^{-6}$	$-8.077\cdot 10^{-6}$
$B_0 / \text{MPa}$	329.70	348.31	343.47	357.87	358.52
$B_1 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$	-1.0380	-1.1702	-1.1862	-1.2888	-1.3163
$B_2 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-2}$	$7.802\cdot 10^{-4}$	$9.690\cdot 10^{-4}$	$1.025\cdot 10^{-3}$	$1.184\cdot 10^{-3}$	$1.244\cdot 10^{-3}$
$C$	0.0882	0.0878	0.0874	0.0880	0.0883
$\sigma / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.45\cdot 10^{-4}$	$2.47\cdot 10^{-4}$	$2.24\cdot 10^{-4}$	$1.70\cdot 10^{-4}$	$1.73\cdot 10^{-4}$
AAD / %	0.022	0.024	0.018	0.016	0.016
MD / %	0.124	0.073	0.160	0.067	0.070
Bias / %	$7.068\cdot 10^{-5}$	0.0011	0.0005	0.001	0.0007

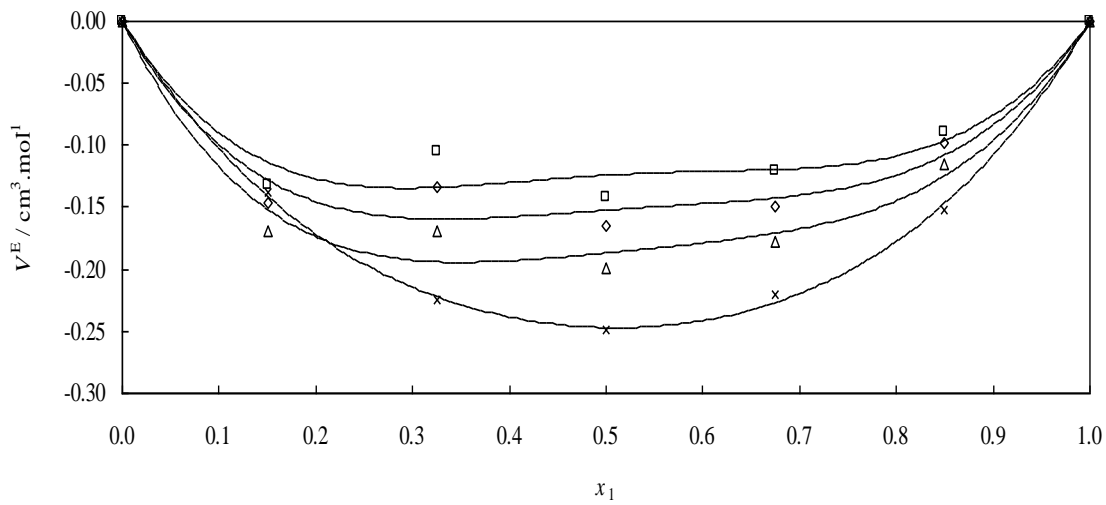
**Tabla 4.30:** Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B01: DBE (1) + 1-Butanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1553	0.1	-0.137	-0.121	-0.112	-0.048	0.022	
	10.0	-0.175	-0.134	-0.092	0.110	0.043	0.092
	20.0	-0.176	-0.083	-0.079	-0.029	0.028	0.089
	30.0	-0.167	-0.113	-0.070	-0.020	0.029	0.076
	40.0	-0.170	-0.106	-0.061	-0.021	0.041	0.066
	50.0	-0.166	-0.105	-0.055	-0.022	0.038	0.056
	60.0	-0.164	-0.095	-0.058	0.043	0.024	0.049
	70.0	-0.146	-0.085	-0.053	0.003	0.033	0.038
	80.0	-0.161	-0.081	-0.056	0.005	0.018	0.041
	90.0	-0.141	-0.077	-0.052	-0.010	0.024	0.062
	100.0	-0.141	-0.066	-0.059	0.005	0.041	0.053
	110.0	-0.146	-0.064	-0.052	0.001	0.024	0.050
	120.0	-0.123	-0.064	-0.027	0.010	0.020	0.045
	130.0	-0.138	-0.064	-0.047	-0.030	0.022	0.030
140.0	-0.132	-0.058	-0.050	-0.005	0.017	0.013	
0.3249	0.1	-0.225	-0.223	-0.170	-0.077	0.037	
	10.0	-0.204	-0.193	-0.149	-0.067	0.054	0.230
	20.0	-0.180	-0.151	-0.133	-0.068	0.035	0.204
	30.0	-0.225	-0.156	-0.128	-0.059	0.033	0.187
	40.0	-0.169	-0.144	-0.121	-0.067	0.025	0.164
	50.0	-0.160	-0.138	-0.111	-0.063	0.029	0.154
	60.0	-0.150	-0.130	-0.114	-0.016	0.018	0.142
	70.0	-0.133	-0.114	-0.100	-0.061	0.021	0.126
	80.0	-0.137	-0.103	-0.097	-0.022	0.001	0.114
	90.0	-0.128	-0.103	-0.095	-0.032	0.003	0.122
	100.0	-0.122	-0.093	-0.101	-0.003	0.009	0.102
	110.0	-0.128	-0.087	-0.091	-0.011	-0.010	0.099
	120.0	-0.104	-0.090	-0.067	-0.006	-0.008	0.092
	130.0	-0.114	-0.086	-0.081	-0.044	-0.006	0.075
140.0	-0.106	-0.087	-0.078	-0.023	0.001	0.061	
0.4980	0.1	-0.249	-0.225	-0.125	-0.017	0.114	
	10.0	-0.233	-0.223	-0.115	0.002	0.096	0.314
	20.0	-0.218	-0.188	-0.097	-0.002	0.080	0.269
	30.0	-0.200	-0.193	-0.094	0.005	0.115	0.243
	40.0	-0.199	-0.192	-0.091	0.003	0.111	0.212
	50.0	-0.185	-0.179	-0.080	-0.005	0.102	0.186
	60.0	-0.172	-0.177	-0.068	0.034	0.088	0.164
	70.0	-0.165	-0.154	-0.072	-0.011	0.083	0.159
	80.0	-0.157	-0.142	-0.077	-0.010	0.062	0.144
	90.0	-0.153	-0.138	-0.074	-0.024	0.072	0.147
	100.0	-0.147	-0.130	-0.075	-0.005	0.078	0.177
	110.0	-0.152	-0.125	-0.058	-0.003	0.062	0.172
	120.0	-0.138	-0.131	-0.043	0.001	0.053	0.160
	130.0	-0.157	-0.122	-0.053	0.191	0.048	0.140
140.0	-0.142	-0.118	-0.051	-0.014	0.031	0.128	

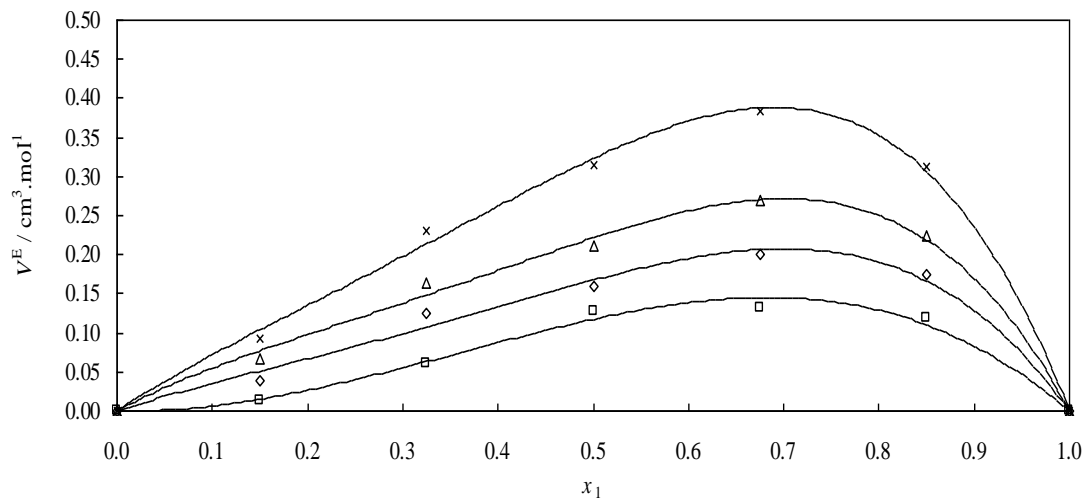


**Tabla 4.30:** (continuación) Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B01: DBE (1) + 1-Butanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

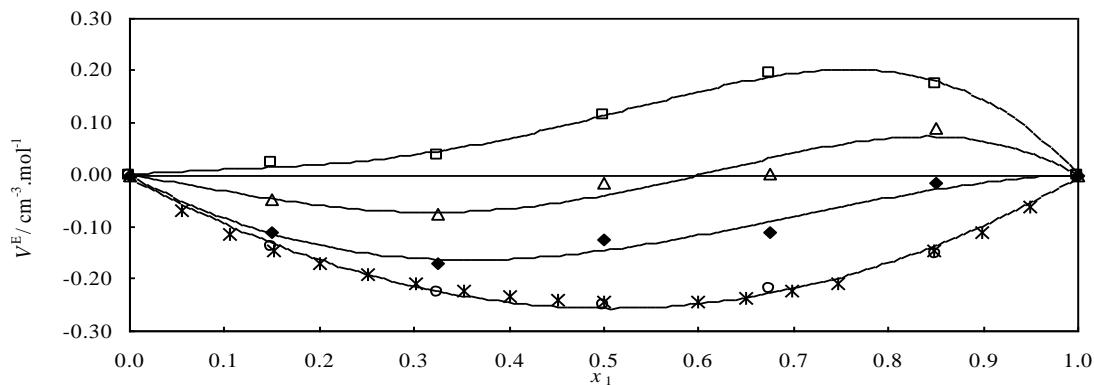
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.6748	0.1	-0.220	-0.207	-0.111	0.003	0.196	
	10.0	-0.201	-0.199	-0.092	0.016	0.164	0.384
	20.0	-0.191	-0.176	-0.094	0.011	0.135	0.341
	30.0	-0.181	-0.175	-0.089	0.012	0.121	0.304
	40.0	-0.178	-0.175	-0.083	0.010	0.108	0.269
	50.0	-0.162	-0.168	-0.080	0.004	0.099	0.244
	60.0	-0.157	-0.166	-0.082	0.027	0.086	0.229
	70.0	-0.149	-0.129	-0.080	-0.031	0.079	0.201
	80.0	-0.145	-0.119	-0.078	-0.034	0.067	0.189
	90.0	-0.145	-0.124	-0.078	-0.045	0.055	0.184
	100.0	-0.127	-0.117	-0.084	-0.011	0.061	0.167
	110.0	-0.132	-0.113	-0.072	-0.009	0.047	0.160
	120.0	-0.120	-0.113	-0.058	-0.010	0.041	0.152
	130.0	-0.124	-0.106	-0.064	-0.056	0.038	0.141
140.0	-0.121	-0.103	-0.067	-0.034	0.033	0.132	
0.8501	0.1	-0.152	-0.144	-0.016	0.090	0.174	
	10.0	-0.141	-0.154	-0.009	0.102	0.149	0.312
	20.0	-0.135	-0.141	-0.017	0.089	0.130	0.276
	30.0	-0.123	-0.139	-0.008	0.089	0.119	0.249
	40.0	-0.115	-0.144	-0.010	0.086	0.102	0.224
	50.0	-0.105	-0.134	-0.007	0.073	0.096	0.205
	60.0	-0.101	-0.134	-0.011	0.084	0.085	0.184
	70.0	-0.098	-0.095	-0.008	0.022	0.076	0.174
	80.0	-0.095	-0.092	-0.008	0.023	0.068	0.160
	90.0	-0.101	-0.094	-0.008	0.011	0.057	0.157
	100.0	-0.089	-0.092	-0.025	0.056	0.055	0.147
	110.0	-0.092	-0.087	-0.024	0.056	0.048	0.142
	120.0	-0.085	-0.086	-0.019	0.062	0.047	0.135
	130.0	-0.087	-0.082	-0.017	0.005	0.042	0.127
140.0	-0.089	-0.087	-0.016	0.029	0.041	0.119	



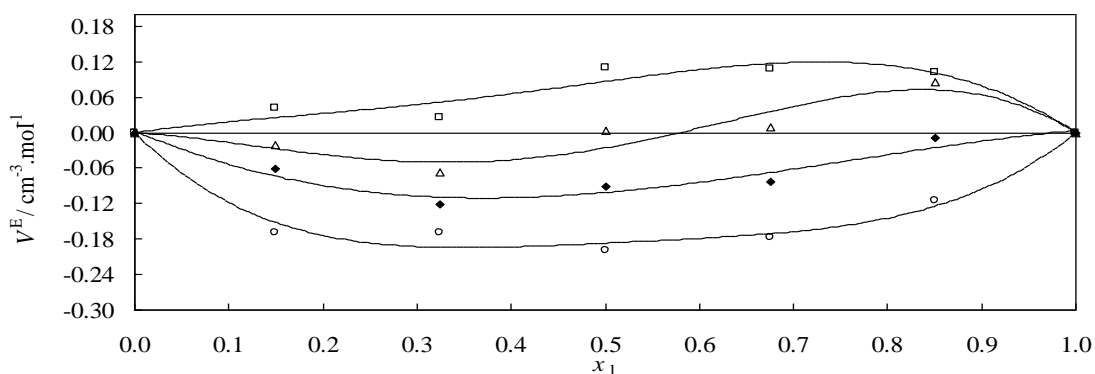
**Figura 4.66:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 293.15 K para el sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a diferentes presiones: (×) 0.1 MPa; (Δ) 40 MPa; (◇) 70 MPa; (□) 140 MPa; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



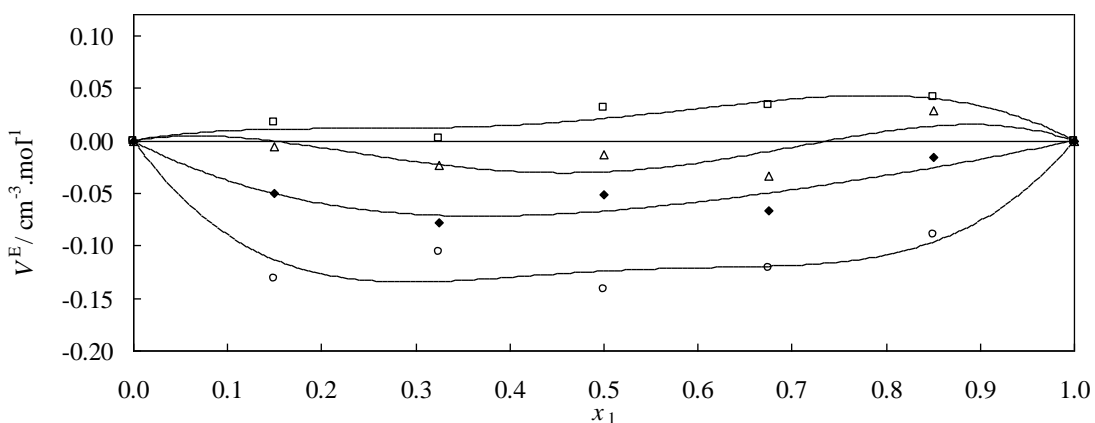
**Figura 4.67:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 393.15 K para el sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a diferentes presiones: (×) 10 MPa; (Δ) 40 MPa; (◇) 70 MPa; (□) 140 MPa; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.68:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la presión de 0.1 MPa para el sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a diferentes temperaturas: (o) 293.15 K; (♦) 333.15 K; (Δ) 353.15 K; (□) 373.15 K, (×) Mozo I. et al. 2008; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.69:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la presión de 40 MPa para el sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a diferentes temperaturas: (o) 293.15 K; (♦) 333.15 K; (Δ) 353.15 K; (□) 373.15 K; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



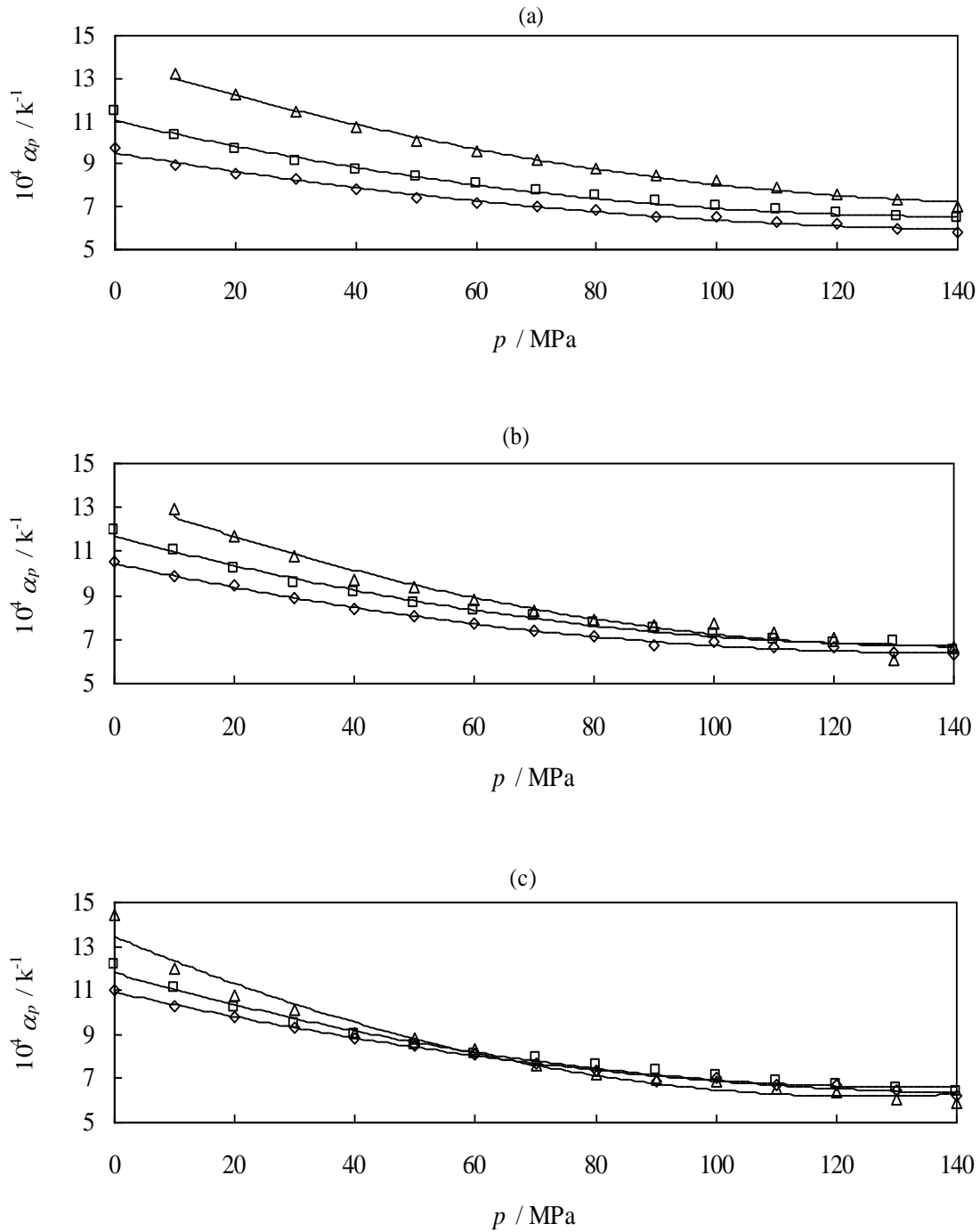
**Figura 4.70:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la presión de 140 MPa para el sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) a diferentes temperaturas: (o) 293.15 K; (♦) 333.15 K; (Δ) 353.15 K; (□) 373.15 K; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

**Tabla 4.31:** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de  $V^E$  a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B01: DBE (1) + 1-Butanol (2) para las diferentes temperaturas y presiones, y resultados de dichos ajustes.

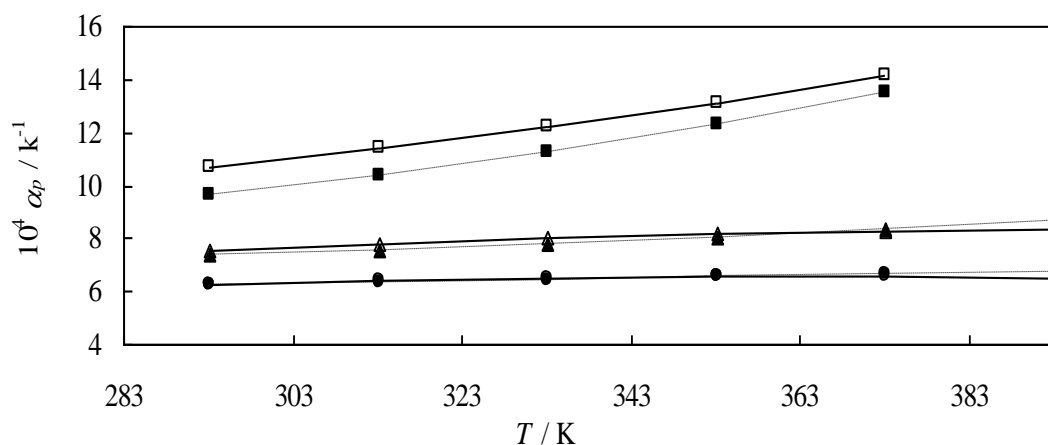
<b>T / K</b>	<b>p / MPa</b>	<b>A<sub>0</sub></b>	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>σ</b>
293.15	0.1	-0.9875	-0.0331	-0.2888	0.008
	10.0	-0.8848	0.1203	-0.6554	0.017
	20.0	-0.8090	0.1016	-0.7512	0.025
	30.0	-0.8225	0.2653	-0.6766	0.007
	40.0	-0.7472	0.1494	-0.6879	0.025
	50.0	-0.6900	0.1909	-0.6962	0.024
	60.0	-0.6464	0.1845	-0.7386	0.026
	70.0	-0.6091	0.1101	-0.6419	0.026
	80.0	-0.5843	0.1920	-0.7964	0.027
	90.0	-0.5702	0.0832	-0.7146	0.023
	100.0	-0.5599	-0.1691	-0.6487	0.037
	110.0	-0.5544	0.1641	-0.7068	0.024
	120.0	-0.4876	0.0788	-0.5944	0.024
	130.0	-0.5447	0.1330	-0.5770	0.031
140.0	-0.4963	0.0939	-0.6642	0.028	
313.15	0.1	-0.9262	-0.0287	-0.2618	0.015
	10.0	-0.8580	-0.0808	-0.5148	0.010
	20.0	-0.7311	-0.2555	-0.2763	0.011
	30.0	-0.7327	-0.1320	-0.4686	0.011
	40.0	-0.7137	-0.2053	-0.4756	0.014
	50.0	-0.6729	-0.1792	-0.4835	0.012
	60.0	-0.6618	-0.2227	-0.4220	0.012
	70.0	-0.5693	-0.0715	-0.2180	0.014
	80.0	-0.5189	-0.0816	-0.2560	0.014
	90.0	-0.5160	-0.1129	-0.2690	0.011
	100.0	0.0006	0.0004	-0.0033	0.000
	110.0	-0.4623	-0.1422	-0.2117	0.011
	120.0	-0.4801	-0.1337	-0.1631	0.012
	130.0	-0.4461	-0.1137	-0.2098	0.011
140.0	-0.4377	-0.1366	-0.2245	0.010	
333.15	0.1	-0.5806	0.4725	0.0577	0.023
	10.0	-0.5215	0.4247	0.1844	0.017
	20.0	-0.5029	0.1962	0.2409	0.027
	30.0	-0.4523	0.3062	0.1971	0.022
	40.0	-0.4339	0.2702	0.2269	0.019
	50.0	-0.3948	0.2426	0.2099	0.021
	60.0	-0.3703	0.2392	0.0672	0.027
	70.0	-0.3622	0.1985	0.1526	0.022
	80.0	-0.3667	0.2071	0.1650	0.018
	90.0	-0.3592	0.1886	0.1666	0.019
	100.0	0.0010	0.0003	-0.0036	0.000
	110.0	-0.3013	0.1424	-0.0842	0.019
	120.0	-0.2340	0.0473	0.0258	0.017
	130.0	-0.2728	0.1443	-0.0395	0.017
140.0	-0.2676	0.1384	-0.0625	0.019	

**Tabla 4.31:** (Continuación) Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de  $V^E$  a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B01: Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) para las diferentes temperaturas y presiones, y resultados de dichos ajustes.

$T / \text{K}$	$p / \text{MPa}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
353.15	0.1	-0.1580	0.6685	0.5446	0.028
	10.0	-0.0990	0.6683	0.6064	0.032
	20.0	-0.1306	0.4461	0.5602	0.035
	30.0	-0.0875	0.5467	0.5855	0.031
	40.0	-0.1028	0.5579	0.5747	0.032
	50.0	-0.1142	0.4920	0.5183	0.026
	60.0	0.0213	0.2478	0.8247	0.031
	70.0	-0.1574	0.1461	0.3739	0.032
	80.0	-0.1090	0.0248	0.3501	0.022
	90.0	-0.1549	0.0319	0.2467	0.020
	100.0	0.0025	0.0001	-0.0046	0.001
	110.0	-0.0652	0.1849	0.5216	0.023
	120.0	-0.0569	0.1561	0.6061	0.025
	130.0	-0.2711	0.0816	0.3522	0.016
140.0	-0.1187	0.0809	0.3506	0.023	
373.15	0.1	0.4532	0.9306	0.6377	0.010
	10.0	0.3951	0.6456	0.7469	0.008
	20.0	0.3148	0.6050	0.6217	0.005
	30.0	0.3810	0.5343	0.3005	0.021
	40.0	0.3468	0.4245	0.3104	0.028
	50.0	0.3253	0.3844	0.3015	0.023
	60.0	0.2760	0.3833	0.2056	0.021
	70.0	0.2603	0.2978	0.2471	0.021
	80.0	0.1829	0.3404	0.2298	0.020
	90.0	0.1951	0.2464	0.1318	0.026
	100.0	0.0026	0.0001	-0.0047	0.000
	110.0	0.1492	0.2324	0.1435	0.030
	120.0	0.1270	0.2225	0.1663	0.025
	130.0	0.1146	0.1849	0.1856	0.023
140.0	0.0846	0.1640	0.2380	0.012	
393.15	10.0	1.2910	1.1358	0.6461	0.016
	20.0	1.1205	0.9819	0.6900	0.015
	30.0	1.0115	0.8781	0.5876	0.017
	40.0	0.8850	0.7973	0.5651	0.015
	50.0	0.7968	0.728	0.5238	0.020
	60.0	0.7271	0.6762	0.4730	0.022
	70.0	0.6694	0.6468	0.3755	0.019
	80.0	0.6093	0.5912	0.4092	0.015
	90.0	0.6122	0.4766	0.5341	0.010
	100.0	0.0006	0.0004	-0.0033	0.000
	110.0	0.6245	0.4633	0.1803	0.019
	120.0	0.5845	0.4568	0.1667	0.017
	130.0	0.5138	0.4927	0.1466	0.014
	140.0	0.4689	0.5348	0.0465	0.014



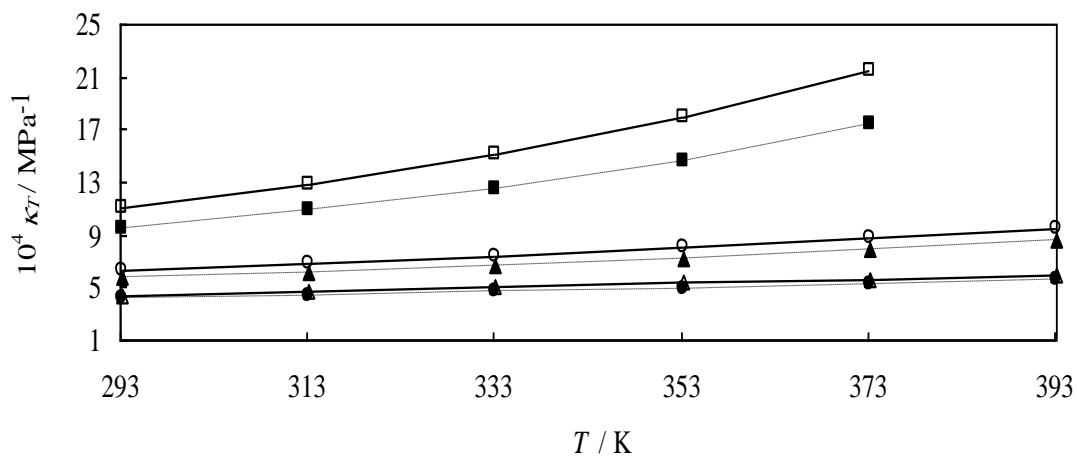
**Figura 4.71:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) en función de la presión ( $p$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter, (a)  $x_1 = 0$ ; (b)  $x_1 = 0.4980$  y (c)  $x_1 = 1$ : ( $\diamond$ ) 293.15 K; ( $\square$ ) 333.15 K; ( $\Delta$ ) 393.15 K.



**Figura 4.72:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) en función de la temperatura ( $T$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter ( $x_1$ ):

En  $x_1 = 0.1553$  (—); (■) 0.1 MPa; (▲) 70MPa; (●) 140 MPa.

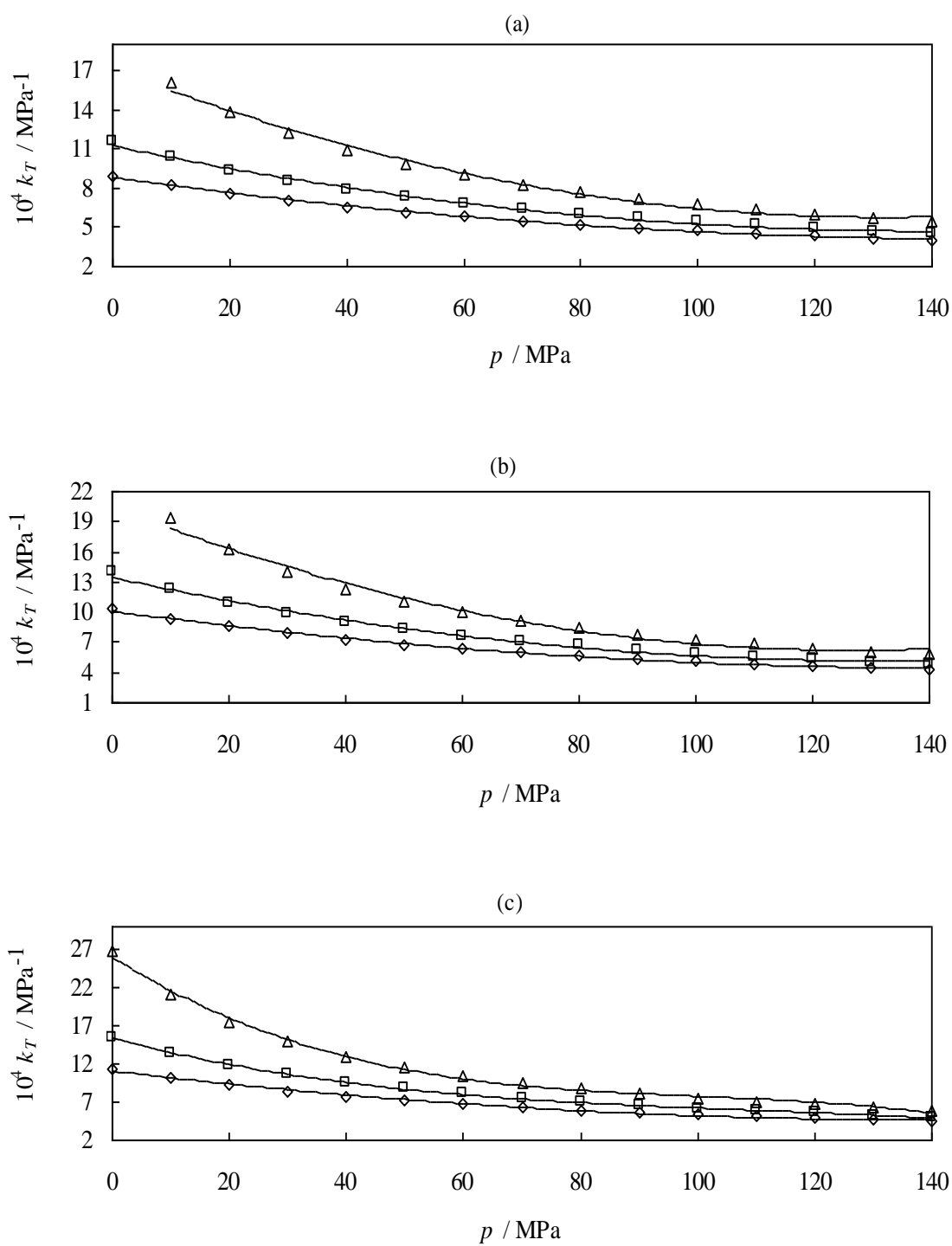
En  $x_1 = 0.8501$  (-----); (□) 0.1MPa; (Δ) 70 MPa; (○) 140 MPa.



**Figura 4.73:** variación de la compresibilidad térmica ( $\kappa_T$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) en función de la temperatura ( $T$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter ( $x_1$ ):

En  $x_1 = 0.1553$  (—); (■) 0.1 MPa; (▲) 70MPa; (●) 140 MPa.

En  $x_1 = 0.8501$  (-----); (□) 0.1MPa; (Δ) 70 MPa; (○) 140 MPa.



**Figura 4.74:** variación de la compresibilidad térmica ( $\kappa_T$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2) en función de la presión ( $p$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter, (a)  $x_1 = 0$ ; (b)  $x_1 = 0.4980$  y (c)  $x_1 = 1$ : ( $\diamond$ ) 293.15 K; ( $\square$ ) 333.15 K; ( $\Delta$ ) 393.15 K.



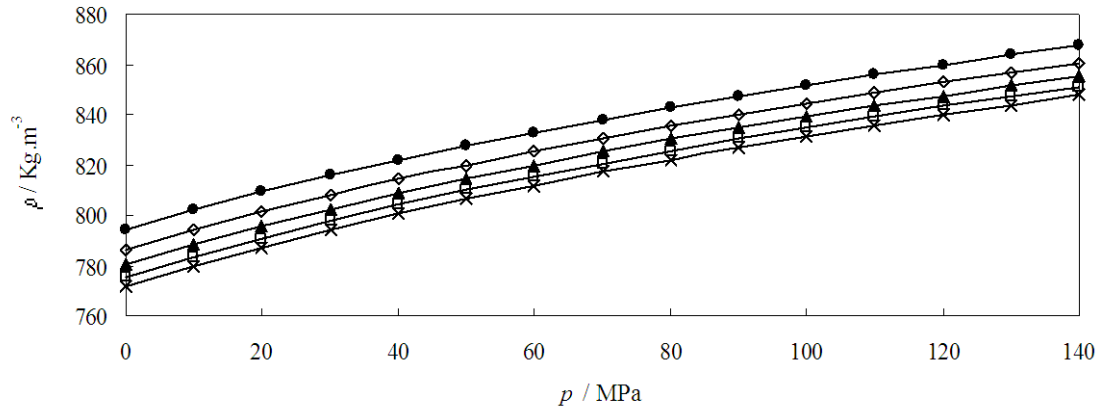
Binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2)

**Tabla 4.32:** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B02: DBE + 1-Propanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

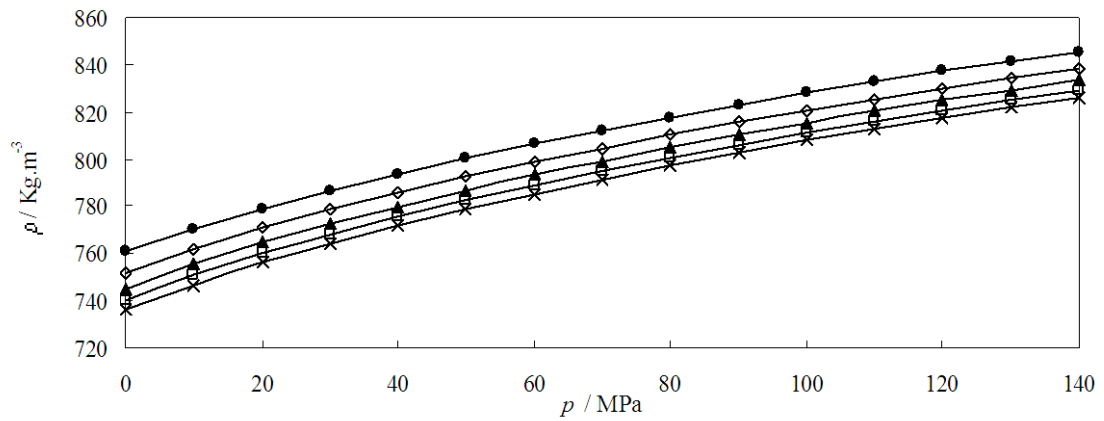
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1500	0.1	794.5	777.8	760.7	741.7		
	10.0	802.3	786.5	770.5	752.6	734.1	714.3
	20.0	809.2	794.2	779.1	762.4	745.1	727.0
	30.0	815.7	801.4	786.6	771.1	754.8	737.9
	40.0	821.7	807.9	793.7	779.0	763.5	747.5
	50.0	827.4	814.0	800.3	786.3	771.5	756.2
	60.0	832.7	819.7	806.4	792.9	778.7	764.0
	70.0	837.8	825.1	812.2	799.3	785.4	771.3
	80.0	842.6	830.2	817.8	805.0	791.7	778.0
	90.0	847.2	835.0	823.0	810.5	797.7	784.4
	100.0	851.7	839.9	828.1	815.6	803.2	790.5
	110.0	855.9	844.3	832.8	820.7	808.4	796.1
	120.0	859.9	848.7	837.3	825.4	813.6	801.5
	130.0	863.8	852.8	841.5	829.9	818.4	806.5
	140.0	867.6	856.8	845.6	834.3	823.1	811.5
0.3250	0.1	786.5	769.4	751.7	732.4		
	10.0	794.3	778.1	761.7	743.8	725.5	706.0
	20.0	801.5	786.2	770.7	753.9	736.9	719.1
	30.0	808.1	793.5	778.5	762.9	746.8	730.3
	40.0	814.3	800.1	785.7	771.1	755.8	740.2
	50.0	820.0	806.3	792.4	778.5	763.9	749.1
	60.0	825.3	812.1	798.7	785.2	771.3	757.0
	70.0	830.5	817.6	804.6	791.7	778.2	764.5
	80.0	835.4	822.8	810.3	797.6	784.6	771.3
	90.0	840.0	827.7	815.6	803.1	790.6	777.8
	100.0	844.4	832.7	820.7	808.3	796.4	783.8
	110.0	848.7	837.2	825.5	813.4	801.7	789.6
	120.0	852.8	841.4	830.1	818.2	806.8	795.0
	130.0	856.7	845.7	834.4	822.8	811.7	800.0
	140.0	860.5	849.7	838.5	827.2	816.3	805.0

**Tabla 4.32** (continuación) Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B02: DBE + 1-Propanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

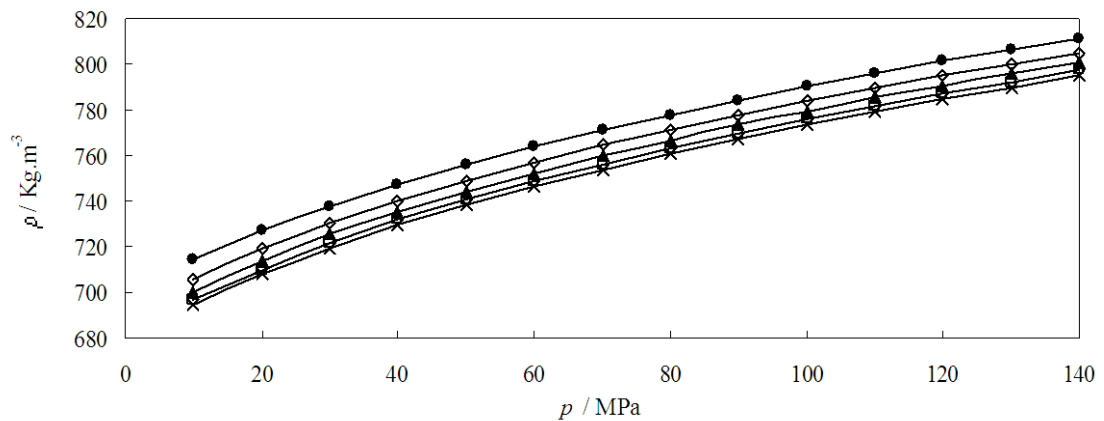
$x_1$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.5000	0.1	780.2	762.9	744.9	725.7		
	10.0	788.3	771.9	755.3	737.6	719.4	700.3
	20.0	795.7	780.1	764.5	748.0	731.0	713.8
	30.0	802.4	787.5	772.5	757.2	741.2	725.2
	40.0	808.7	794.3	779.8	765.4	750.4	735.2
	50.0	814.5	800.6	786.7	773.1	758.6	744.1
	60.0	820.0	806.5	793.1	779.9	766.1	752.2
	70.0	825.2	812.1	799.1	786.5	773.0	759.8
	80.0	830.2	817.3	804.9	792.4	779.5	766.7
	90.0	834.8	822.3	810.2	798.0	785.6	773.3
	100.0	839.2	827.2	815.5	803.3	791.4	779.4
	110.0	843.5	831.8	820.3	808.4	796.7	785.2
	120.0	847.6	836.3	825.0	813.2	802.0	790.6
	130.0	851.5	840.4	829.3	817.8	806.8	795.8
140.0	855.4	844.4	833.5	822.3	811.5	800.8	
0.6750	0.1	775.5	757.9	740.2	720.9		
	10.0	783.6	767.2	750.7	732.8	715.0	696.5
	20.0	790.9	775.5	760.0	743.4	726.8	710.0
	30.0	797.7	783.0	768.1	752.8	737.1	721.5
	40.0	804.1	789.8	775.5	761.1	746.3	731.6
	50.0	810.0	796.1	782.5	768.7	754.6	740.6
	60.0	815.5	802.0	788.9	775.7	762.2	748.7
	70.0	820.7	807.6	794.9	782.3	769.3	756.3
	80.0	825.7	812.9	800.8	788.2	775.7	763.2
	90.0	830.4	817.8	806.1	793.9	781.8	769.7
	100.0	834.8	822.8	811.5	799.2	787.6	775.9
	110.0	839.2	827.6	816.2	804.4	793.0	781.6
	120.0	843.3	832.1	820.9	809.3	798.2	787.1
	130.0	847.3	836.3	825.2	813.9	803.0	792.2
140.0	851.2	840.4	829.4	818.3	807.8	797.2	
0.8500	0.1	771.5	753.7	735.9	717.4		
	10.0	779.7	763.0	746.6	729.4	711.9	694.2
	20.0	787.2	771.4	756.0	740.0	723.7	707.7
	30.0	794.0	779.0	764.2	749.4	734.1	719.3
	40.0	800.4	786.0	771.8	757.8	743.4	729.3
	50.0	806.4	792.4	778.8	765.6	751.7	738.3
	60.0	811.9	798.4	785.2	772.5	759.3	746.4
	70.0	817.2	804.0	791.3	779.1	766.3	754.0
	80.0	822.1	809.4	797.2	785.1	772.8	760.9
	90.0	826.9	814.4	802.5	790.8	778.9	767.4
	100.0	831.5	819.4	807.9	796.1	784.7	773.6
	110.0	835.8	824.1	812.7	801.4	790.2	779.4
	120.0	840.0	828.6	817.4	806.3	795.4	784.8
	130.0	844.0	832.8	821.7	810.9	800.3	789.8
140.0	847.9	836.9	825.9	815.4	805.0	795.0	



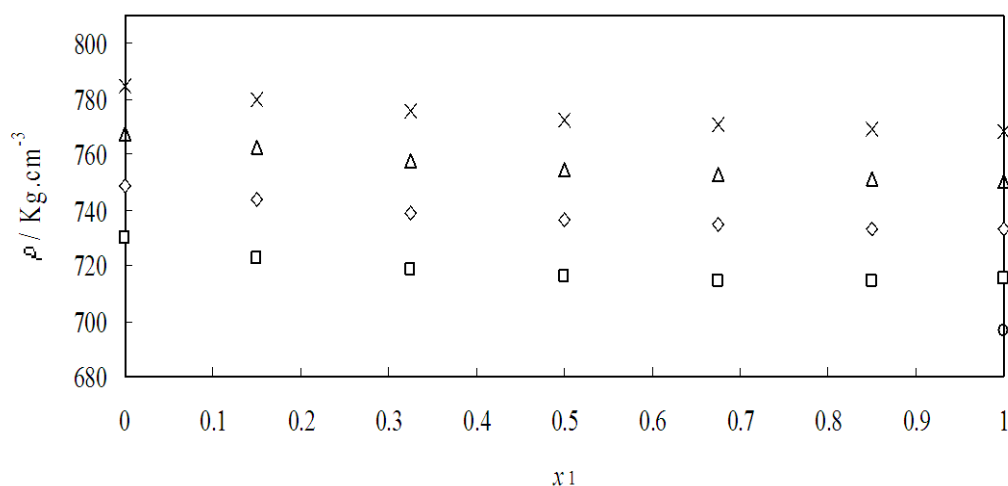
**Figura 4.75:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a 293.15 K: (●)  $x_1=0.15$ ; (◇)  $x_1=0.325$ ; (▲)  $x_1=0.5$ ; (□)  $x_1=0.675$ , (×)  $x_1=0.85$ ; (–) línea de tendencia.



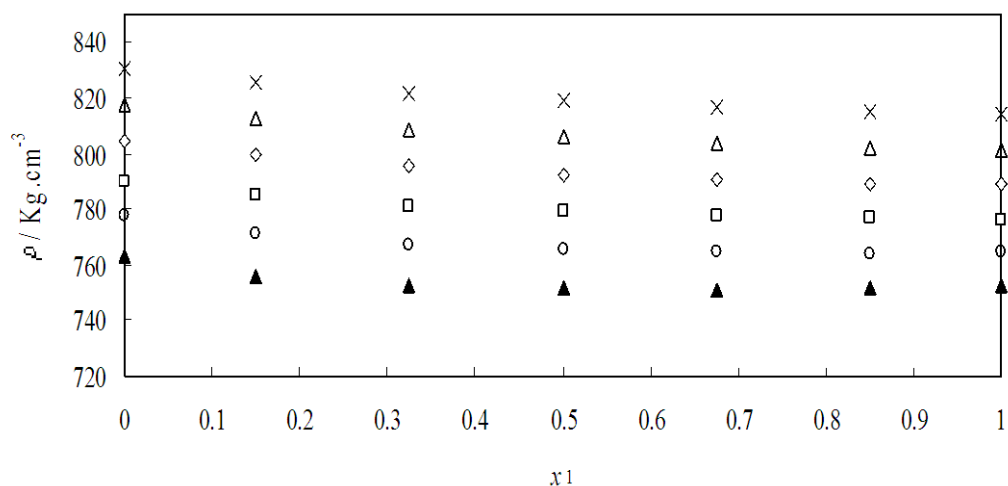
**Figura 4.76:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a 333.15 K: (●)  $x_1=0.15$ ; (◇)  $x_1=0.325$ ; (▲)  $x_1=0.5$ ; (□)  $x_1=0.675$ , (×)  $x_1=0.85$ ; (–) línea de tendencia.



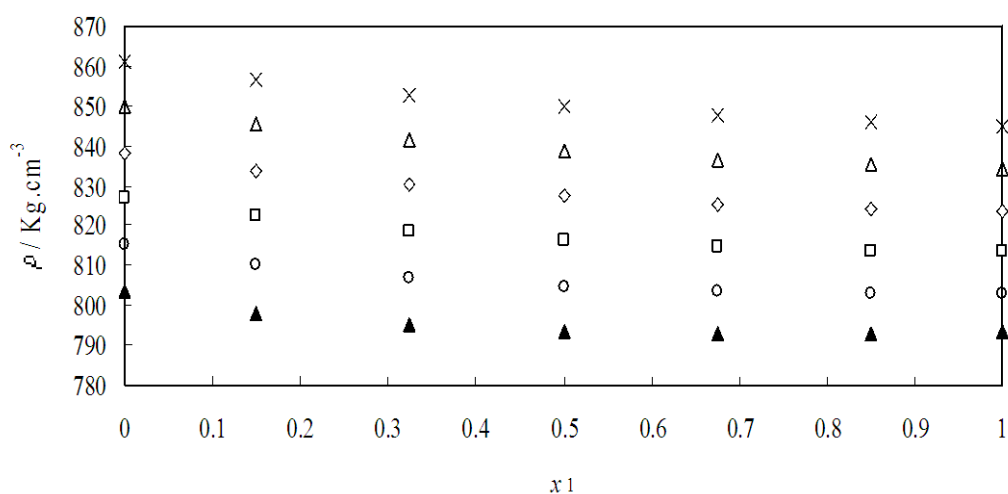
**Figura 4.77:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a 393.15 K: (●)  $x_1=0.15$ ; (◇)  $x_1=0.325$ ; (▲)  $x_1=0.5$ ; (□)  $x_1=0.675$ , (×)  $x_1=0.85$ ; (–) línea de tendencia.



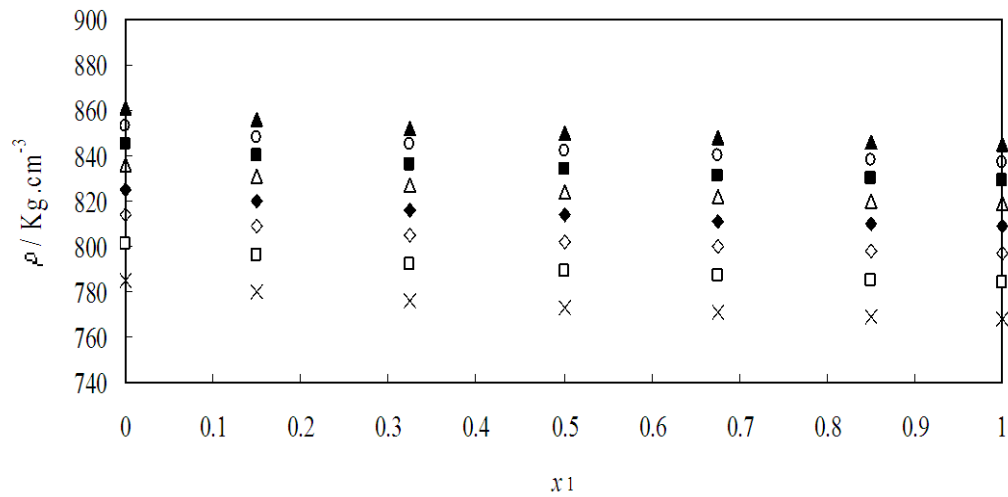
**Figura 4.78:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a 0.1 MPa a diferentes temperaturas: (x) 293.15K; (Δ) 313.15 K; (◊) 333.15 K; (◻) 353.15 K; (○) 373.15 K.



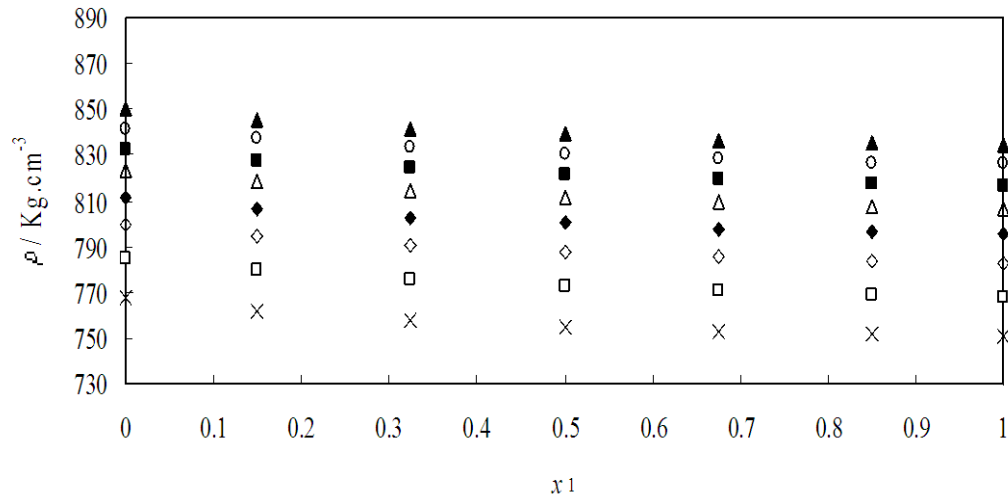
**Figura 4.79:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a 70 MPa a diferentes temperaturas: (x) 293.15K; (Δ) 313.15 K; (◊) 333.15 K; (◻) 353.15 K; (○) 373.15 K; (▲) 393.15 K.



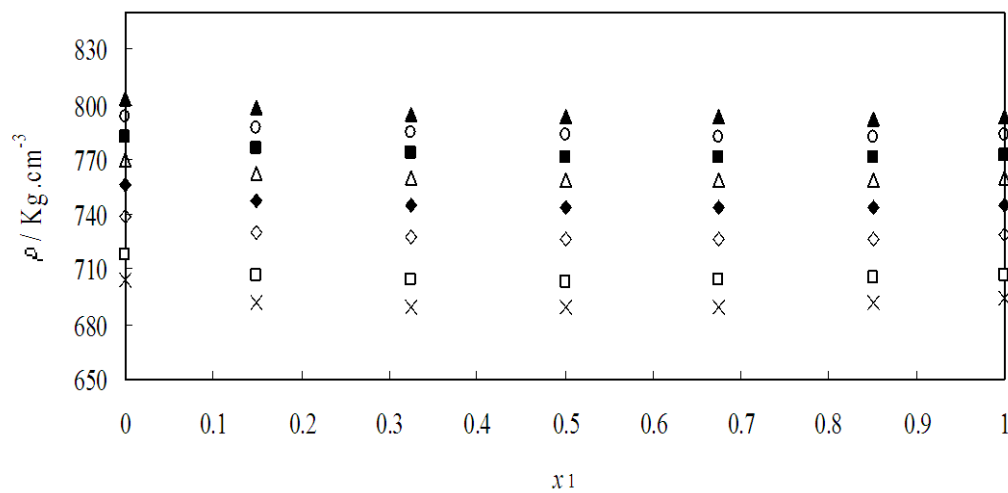
**Figura 4.80:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a 140 MPa a diferentes temperaturas: (x) 293.15K; (Δ) 313.15 K; (◊) 333.15 K; (◻) 353.15 K; (○) 373.15 K; (▲) 393.15 K.



**Figura 4.81:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a 293.15 K a diferentes presiones: ( $\times$ ) 0.1 MPa; ( $\square$ ) 20 MPa; ( $\diamond$ ) 40 MPa; ( $\blacklozenge$ ) 60 MPa; ( $\triangle$ ) 80 MPa; ( $\blacksquare$ ) 100 MPa; ( $\circ$ ) 120 MPa; ( $\blacktriangle$ ) 140 MPa.



**Figura 4.82:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a 333.15 K a diferentes presiones: ( $\times$ ) 0.1 MPa; ( $\square$ ) 20 MPa; ( $\diamond$ ) 40 MPa; ( $\blacklozenge$ ) 60 MPa; ( $\triangle$ ) 80 MPa; ( $\blacksquare$ ) 100 MPa; ( $\circ$ ) 120 MPa; ( $\blacktriangle$ ) 140 MPa.



**Figura 4.83:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a 393.15 K a diferentes presiones: ( $\times$ ) 10 MPa; ( $\square$ ) 20 MPa; ( $\diamond$ ) 40 MPa; ( $\blacklozenge$ ) 60 MPa; ( $\triangle$ ) 80 MPa; ( $\blacksquare$ ) 100 MPa; ( $\circ$ ) 120 MPa; ( $\blacktriangle$ ) 140 MPa.

**Tabla 4.33:** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada para las diferentes fracciones molares del sistema binario DBE + 1-Propanol y los resultados de dichos ajustes.

	$x_1$				
	0.1500	0.3250	0.500	0.6750	0.8500
$A_0 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.8628	0.8752	0.9064	0.9222	0.9422
$A_1 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$2.937\cdot 10^{-4}$	$1.843\cdot 10^{-4}$	$-3.727\cdot 10^{-5}$	$-1.628\cdot 10^{-4}$	$-3.286\cdot 10^{-5}$
$A_2 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	$-1.800\cdot 10^{-6}$	$-1.665\cdot 10^{-6}$	$-1.343\cdot 10^{-6}$	$-1.153\cdot 10^{-6}$	$-8.693\cdot 10^{-7}$
$B_0 / \text{MPa}$	314.45	325.03	350.92	364.32	347.32
$B_1 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$	-0.9590	-1.0560	-1.2373	-1.3334	-1.2413
$B_2 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-2}$	$6.544\cdot 10^{-4}$	$8.091\cdot 10^{-4}$	$1.092\cdot 10^{-3}$	$1.244\cdot 10^{-3}$	$1.131\cdot 10^{-3}$
$C$	0.0897	0.0886	0.0883	0.0881	0.0899
$\sigma / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
AAD / %	0.027	0.024	0.020	0.017	0.017
MD / %	0.063	0.055	0.051	0.068	0.056
Bias / %	0.0002	0.0001	0.0020	0.0028	-0.0003

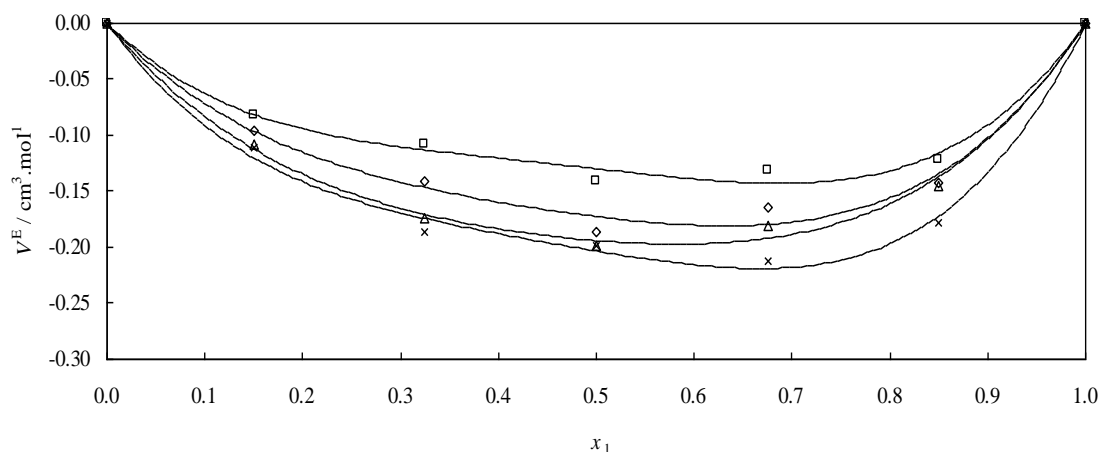
**Tabla 4.34:** Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B02: DBE (1) + 1-Propanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1500	0.1	-0.111	-0.141	-0.160	-0.035		
	10.0	-0.103	-0.130	-0.093	-0.028	0.055	0.218
	20.0	-0.090	-0.133	-0.087	-0.032	0.051	0.186
	30.0	-0.088	-0.122	-0.071	-0.041	0.044	0.140
	40.0	-0.108	-0.124	-0.067	-0.047	0.031	0.141
	50.0	-0.105	-0.115	-0.064	-0.046	0.019	0.108
	60.0	-0.093	-0.114	-0.051	-0.050	0.021	0.097
	70.0	-0.096	-0.092	-0.055	-0.053	0.017	0.085
	80.0	-0.094	-0.088	-0.051	-0.039	0.010	0.085
	90.0	-0.096	-0.082	-0.045	-0.040	0.002	0.081
	100.0	-0.086	-0.087	-0.049	-0.029	0.028	0.064
	110.0	-0.088	-0.079	-0.050	-0.036	0.014	0.057
	120.0	-0.086	-0.075	-0.064	-0.024	-0.004	0.044
	130.0	-0.085	-0.078	-0.046	-0.032	-0.002	0.055
140.0	-0.082	-0.071	-0.044	-0.035	-0.012	0.036	
0.3250	0.1	-0.186	-0.195	-0.122	0.046		
	10.0	-0.166	-0.175	-0.063	0.038	0.157	0.429
	20.0	-0.153	-0.179	-0.082	0.019	0.146	0.371
	30.0	-0.154	-0.173	-0.055	0.012	0.145	0.291
	40.0	-0.174	-0.166	-0.053	-0.009	0.103	0.284
	50.0	-0.154	-0.148	-0.044	-0.006	0.089	0.214
	60.0	-0.138	-0.143	-0.044	-0.015	0.076	0.207
	70.0	-0.141	-0.113	-0.042	-0.042	0.072	0.180
	80.0	-0.135	-0.107	-0.044	-0.021	0.046	0.174
	90.0	-0.136	-0.104	-0.028	-0.011	0.041	0.156
	100.0	-0.110	-0.124	-0.042	-0.004	0.045	0.137
	110.0	-0.123	-0.112	-0.048	-0.001	0.044	0.124
	120.0	-0.118	-0.092	-0.079	0.006	0.018	0.108
	130.0	-0.110	-0.101	-0.059	-0.015	0.021	0.117
140.0	-0.108	-0.095	-0.053	-0.009	0.013	0.094	
0.500	0.1	-0.199	-0.197	-0.047	0.118		
	10.0	-0.191	-0.185	-0.044	0.071	0.242	0.586
	20.0	-0.190	-0.196	-0.061	0.040	0.219	0.467
	30.0	-0.185	-0.176	-0.036	0.016	0.214	0.371
	40.0	-0.199	-0.182	-0.029	0.004	0.139	0.365
	50.0	-0.197	-0.166	-0.030	-0.019	0.114	0.275
	60.0	-0.190	-0.156	-0.029	-0.026	0.100	0.250
	70.0	-0.186	-0.124	-0.038	-0.064	0.098	0.219
	80.0	-0.192	-0.115	-0.040	-0.044	0.069	0.212
	90.0	-0.184	-0.103	-0.012	-0.034	0.069	0.170
	100.0	-0.148	-0.126	-0.056	-0.015	0.059	0.144
	110.0	-0.162	-0.118	-0.059	-0.014	0.069	0.138
	120.0	-0.149	-0.120	-0.114	0.001	0.019	0.111
	130.0	-0.143	-0.119	-0.081	-0.024	0.043	0.111
140.0	-0.141	-0.101	-0.084	-0.015	0.015	0.087	

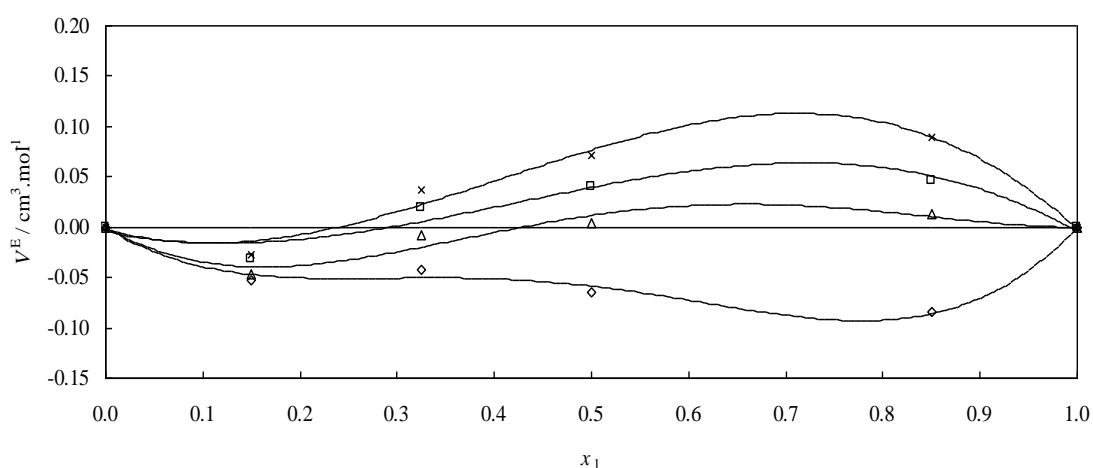
**Tabla 4.35:** (continuación) Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B02: DBE (1) + 1-Propanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.6750	0.1	-0.213	-0.184	-0.077	0.138		
	10.0	-0.198	-0.213	-0.068	0.112	0.264	0.615
	20.0	-0.171	-0.219	-0.084	0.068	0.239	0.526
	30.0	-0.172	-0.196	-0.046	0.036	0.230	0.395
	40.0	-0.181	-0.189	-0.033	0.022	0.165	0.405
	50.0	-0.173	-0.153	-0.044	0.011	0.140	0.290
	60.0	-0.171	-0.138	-0.027	-0.007	0.117	0.281
	70.0	-0.164	-0.077	-0.037	-0.058	0.103	0.243
	80.0	-0.158	-0.078	-0.050	-0.024	0.077	0.251
	90.0	-0.170	-0.052	-0.004	-0.028	0.078	0.200
	100.0	-0.114	-0.101	-0.055	0.013	0.074	0.174
	110.0	-0.146	-0.109	-0.053	0.005	0.092	0.187
	120.0	-0.130	-0.112	-0.120	0.013	0.031	0.149
	130.0	-0.136	-0.124	-0.068	-0.018	0.063	0.162
140.0	-0.131	-0.118	-0.067	0.006	0.035	0.136	
0.8500	0.1	-0.178	-0.117	0.040	0.083		
	10.0	-0.159	-0.139	0.015	0.089	0.203	0.468
	20.0	-0.144	-0.151	-0.011	0.045	0.206	0.398
	30.0	-0.149	-0.128	0.033	0.033	0.223	0.268
	40.0	-0.145	-0.149	0.029	0.013	0.143	0.309
	50.0	-0.150	-0.128	0.034	-0.010	0.120	0.193
	60.0	-0.148	-0.113	0.048	-0.020	0.102	0.195
	70.0	-0.143	-0.041	0.025	-0.084	0.094	0.171
	80.0	-0.130	-0.046	0.007	-0.032	0.068	0.189
	90.0	-0.156	-0.028	0.077	-0.028	0.076	0.136
	100.0	-0.110	-0.082	0.017	0.008	0.076	0.115
	110.0	-0.133	-0.069	0.004	0.001	0.088	0.127
	120.0	-0.125	-0.070	-0.075	0.013	0.021	0.092
	130.0	-0.131	-0.076	-0.020	-0.028	0.047	0.114
140.0	-0.123	-0.061	-0.015	-0.010	0.020	0.074	

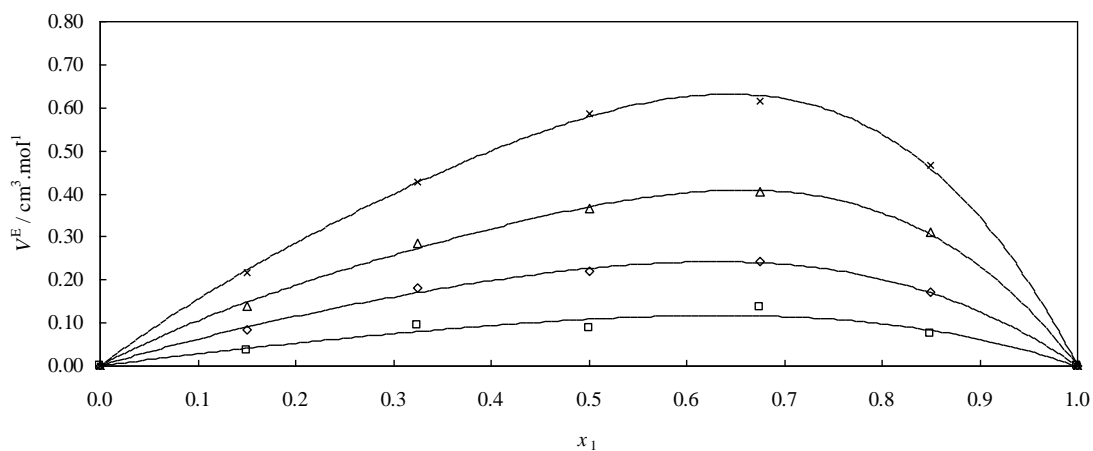




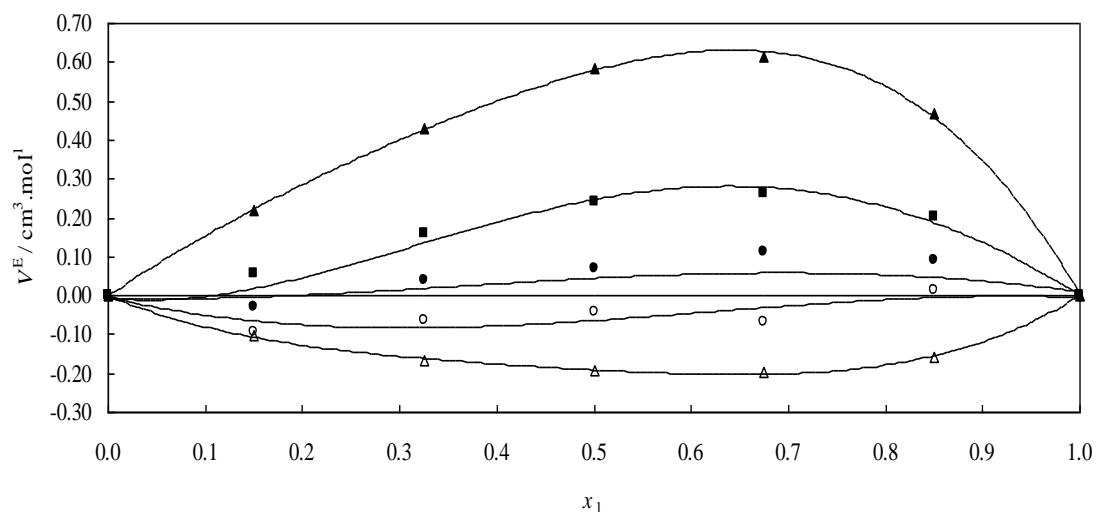
**Figura 4.84:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 293.15 K para el sistema binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a diferentes presiones: ( × ) 0.1 MPa; ( Δ ) 40 MPa; ( ◊ ) 70 MPa; ( ◻ ) 140MPa; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



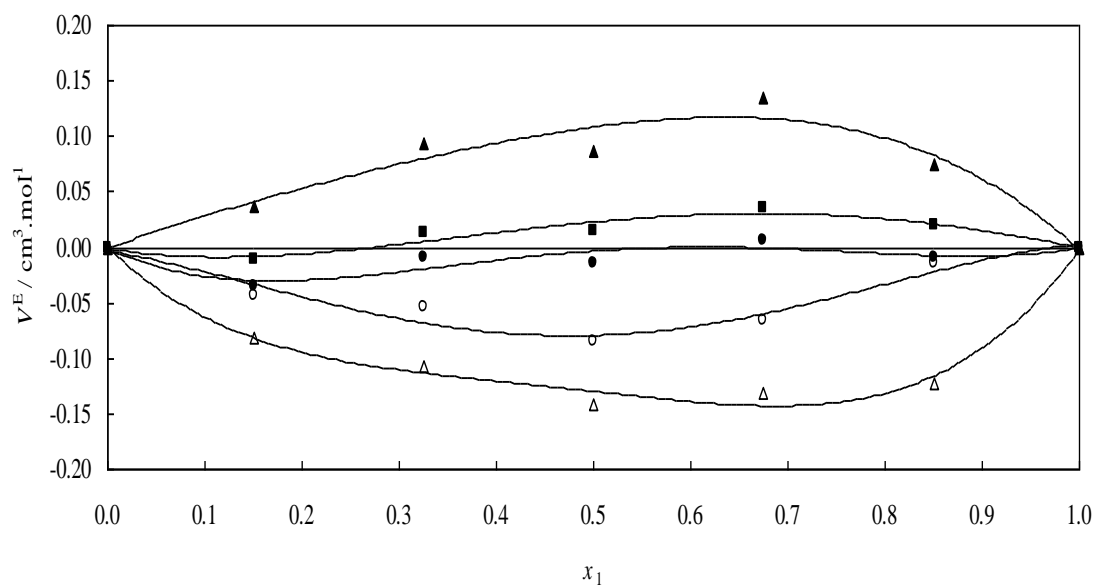
**Figura 4.85:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 353.15 K para el sistema binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a diferentes presiones: ( × ) 10 MPa; ( ◻ ) 20 MPa; ( Δ ) 40 MPa; ( ◊ ) 70 MPa; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.86:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 393.15 K para el sistema binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a diferentes presiones: ( × ) 10 MPa; ( Δ ) 40 MPa; ( ◊ ) 70 MPa; ( ◻ ) 140MPa; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.87:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la presión de 10 MPa para el sistema binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a diferentes temperaturas: ( $\Delta$ ) 293.15 K; ( $\circ$ ) 333.15 K; ( $\bullet$ ) 353.15 K; ( $\blacksquare$ ) 373.15 K; ( $\blacktriangle$ ) 393.15K; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



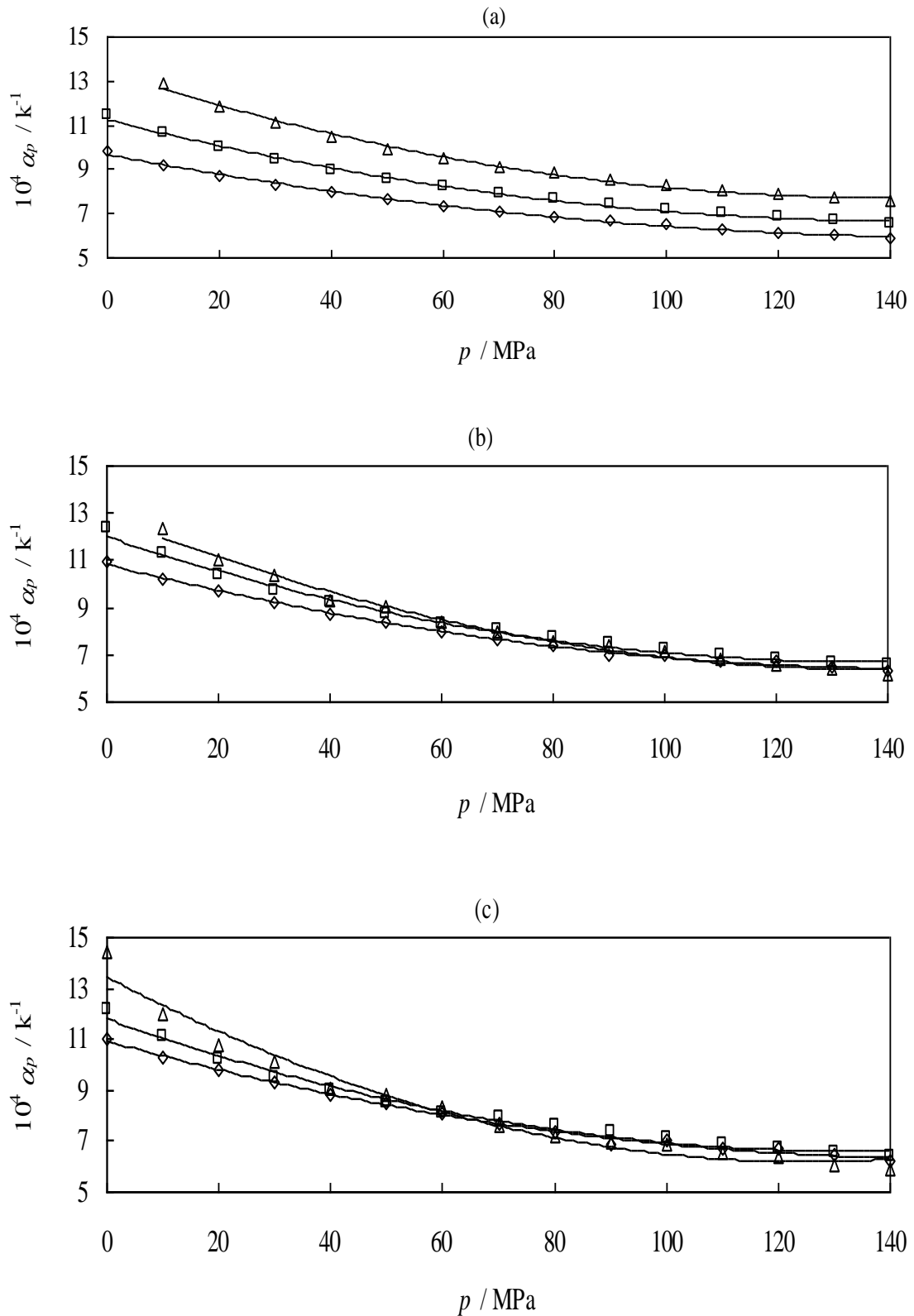
**Figura 4.88:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la presión de 140 MPa para el sistema binario B02: Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) a diferentes temperaturas: ( $\Delta$ ) 293.15 K; ( $\circ$ ) 333.15 K; ( $\bullet$ ) 353.15 K; ( $\blacksquare$ ) 373.15 K; ( $\blacktriangle$ ) 393.15K; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

**Tabla 4.36:** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de  $V^E$  a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B02: DBE (1) +1-Propanol (2) para las diferentes temperaturas y presiones, y resultados de dichos ajustes.

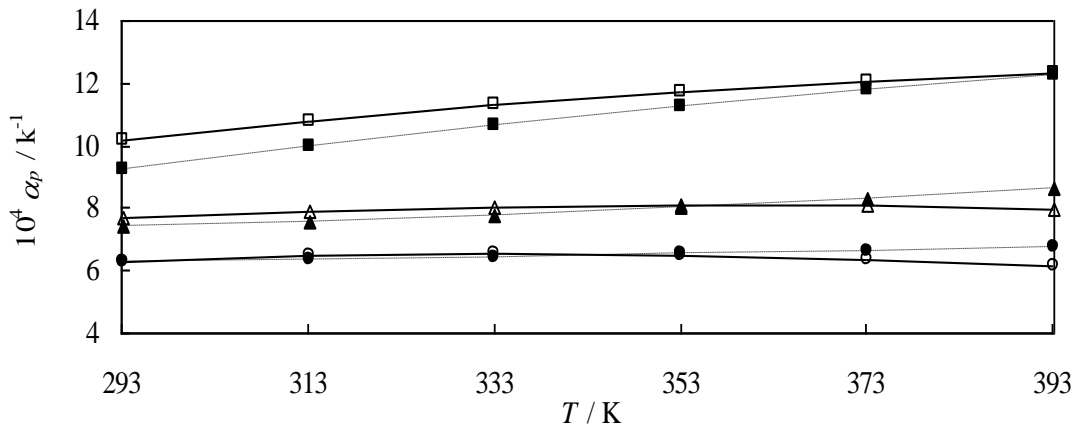
$T / \text{K}$	$p / \text{MPa}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
293.15	0.1	-0.8130	-0.2911	-0.6783	0.013
	10.0	-0.7629	-0.2673	-0.5356	0.006
	20.0	-0.7258	-0.2243	-0.3496	0.014
	30.0	-0.7149	-0.2491	-0.4018	0.015
	40.0	-0.7757	-0.1402	-0.4133	0.011
	50.0	-0.7350	-0.1991	-0.4632	0.016
	60.0	-0.7027	-0.2697	-0.4160	0.017
	70.0	-0.6902	-0.2137	-0.4345	0.016
	80.0	-0.6956	-0.1808	-0.2736	0.020
	90.0	-0.6785	-0.2889	-0.5542	0.017
	100.0	-0.5599	-0.1691	-0.6487	0.038
	110.0	-0.5975	-0.2069	-0.4854	0.015
	120.0	-0.5461	-0.1584	-0.5052	0.016
	130.0	-0.5270	-0.2196	-0.5970	0.013
140.0	-0.5189	-0.1945	-0.5208	0.013	
313.15	0.1	-0.7983	0.1077	-0.4496	0.005
	10.0	-0.7775	-0.1327	-0.6159	0.015
	20.0	-0.8075	-0.1677	-0.6507	0.011
	30.0	-0.7434	-0.0847	-0.5260	0.013
	40.0	-0.7246	-0.1444	-0.6990	0.001
	50.0	-0.6372	-0.0561	-0.6107	0.008
	60.0	-0.5967	0.0169	-0.5589	0.008
	70.0	-0.4564	0.2645	-0.0846	0.011
	80.0	-0.4305	0.2132	-0.1494	0.009
	90.0	-0.3768	0.3159	-0.0723	0.010
	100.0	0.1521	0.0054	-0.0027	0.001
	110.0	-0.4731	0.0411	-0.2218	0.002
	120.0	-0.4600	-0.0389	-0.1983	0.011
	130.0	-0.4780	-0.0559	-0.2564	0.009
140.0	-0.4339	-0.0296	-0.2082	0.015	
333.15	0.1	-0.2964	0.766	-0.4996	0.057
	10.0	-0.2268	0.3364	-0.2265	0.040
	20.0	-0.2993	0.2365	-0.2447	0.030
	30.0	-0.1907	0.3609	0.0287	0.033
	40.0	-0.1557	0.3615	-0.039	0.026
	50.0	-0.1653	0.3162	0.0370	0.035
	60.0	-0.1567	0.3654	0.2405	0.028
	70.0	-0.1720	0.2707	0.0880	0.025
	80.0	-0.1893	0.1674	0.0018	0.023
	90.0	-0.0869	0.4552	0.3843	0.032
	100.0	0.1396	0.0746	-0.0778	0.007
	110.0	-0.2402	0.1602	0.1167	0.020
	120.0	-0.4413	-0.1465	-0.1927	0.013
	130.0	-0.3129	0.0584	0.1265	0.012
140.0	-0.3166	0.0579	0.205	0.016	

**Tabla 4.36** (Continuación) Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de  $V^E$  a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B02: DBE (1) +1-Propanol (2) para las diferentes temperaturas y presiones, y resultados de dichos ajustes.

$T / K$	$p / MPa$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
353.15	0.1	0.4836	0.6412	-0.5885	0.004
	10.0	0.3227	0.5838	-0.1203	0.014
	20.0	0.1901	0.3768	-0.2425	0.012
	30.0	0.1108	0.3260	-0.2273	0.018
	40.0	0.0460	0.2787	-0.3244	0.011
	50.0	-0.0294	0.1144	-0.3296	0.017
	60.0	-0.0623	0.0917	-0.3789	0.015
	70.0	-0.2344	-0.2195	-0.5884	0.008
	80.0	-0.1399	-0.0304	-0.2351	0.013
	90.0	-0.0910	-0.0116	-0.3048	0.016
	100.0	0.2226	0.076	-0.1037	0.004
	110.0	-0.006	0.1360	-0.2069	0.016
	120.0	0.0348	0.1386	-0.1256	0.012
	130.0	-0.0648	0.0019	-0.3039	0.009
140.0	-0.0124	0.1248	-0.2705	0.012	
373.15	10.0	0.9486	0.7182	0.2343	0.006
	20.0	0.8389	0.6496	0.5667	0.011
	30.0	0.7981	0.6258	0.8868	0.018
	40.0	0.5493	0.4140	0.5582	0.002
	50.0	0.4565	0.3317	0.5243	0.001
	60.0	0.3920	0.2737	0.4267	0.002
	70.0	0.3701	0.2244	0.3837	0.006
	80.0	0.2650	0.2210	0.1973	0.003
	90.0	0.2553	0.2665	0.2704	0.006
	100.0	0.5000	-0.1049	-0.2016	0.003
	110.0	0.2688	0.3236	0.3834	0.002
	120.0	0.0884	0.0688	0.0949	0.004
	130.0	0.1808	0.2598	0.0295	0.003
	140.0	0.0832	0.1166	0.0454	0.007
393.15	10.0	2.3153	1.3203	0.7233	0.013
	20.0	1.9097	1.1114	0.8269	0.015
	30.0	1.5132	0.6995	0.2127	0.008
	40.0	1.4780	0.8785	0.6115	0.010
	50.0	1.1154	0.4874	0.1536	0.005
	60.0	1.0418	0.5172	0.2662	0.012
	70.0	0.9070	0.4519	0.2322	0.010
	80.0	0.8824	0.5473	0.4439	0.011
	90.0	0.7294	0.2985	0.3103	0.014
	100.0	0.7961	-0.3105	0.0197	0.011
	110.0	0.6165	0.3967	0.2986	0.018
	120.0	0.5104	0.2661	0.1343	0.018
	130.0	0.5193	0.3130	0.3894	0.021
	140.0	0.4346	0.2363	0.1084	0.024



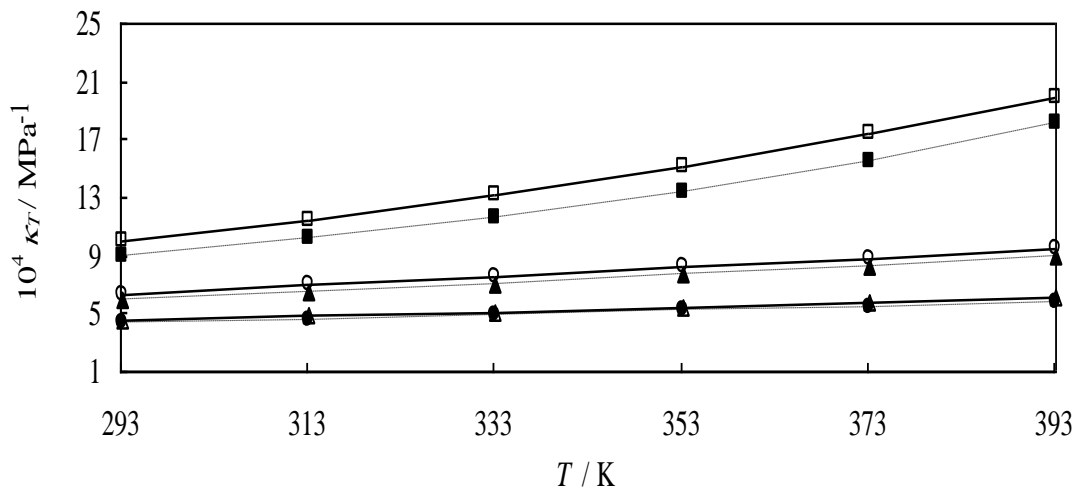
**Figura 4.89:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) en función de la presión ( $p$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter, (a)  $x_1 = 0$ ; (b)  $x_1 = 0.5$  y (c)  $x_1 = 1$ : ( $\diamond$ ) 293.15 K; ( $\square$ ) 333.15 K; ( $\Delta$ ) 393.15 K.



**Figura 4.90:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) en función de la temperatura ( $T$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter ( $x_1$ ):

En  $x_1 = 0.15$  (—); (■) 10 MPa; (▲) 70MPa; (●) 140 MPa.

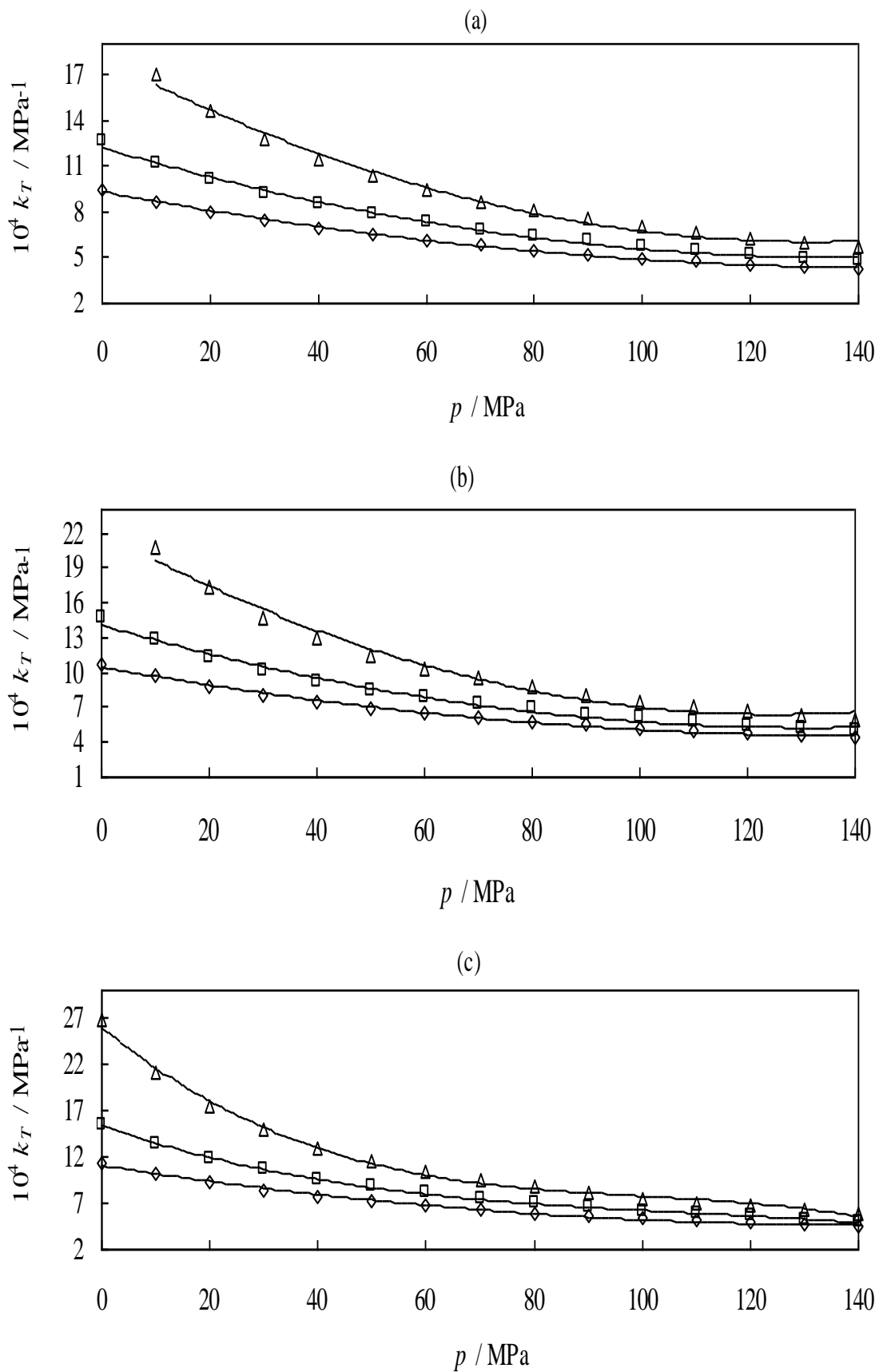
En  $x_1 = 0.85$  (-----); (□) 10 MPa; (△) 70 MPa; (○) 140 MPa.



**Figura 4.91:** Variación de la compresibilidad térmica ( $\kappa_T$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) en función de la temperatura ( $T$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter ( $x_1$ ):

En  $x_1 = 0.15$  (—); (■) 10 MPa; (▲) 70MPa; (●) 140 MPa.

En  $x_1 = 0.85$  (-----); (□) 10 MPa; (△) 70 MPa; (○) 140 MPa.



**Figura 4.92:** variación de la compresibilidad térmica ( $\kappa_T$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Propanol (2) en función de la presión ( $p$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter, (a)  $x_1 = 0$ ; (b)  $x_1 = 0.5$  y (c)  $x_1 = 1$ : ( $\diamond$ ) 293.15 K; ( $\square$ ) 333.15 K; ( $\Delta$ ) 393.15 K.

Binario B03: Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2)

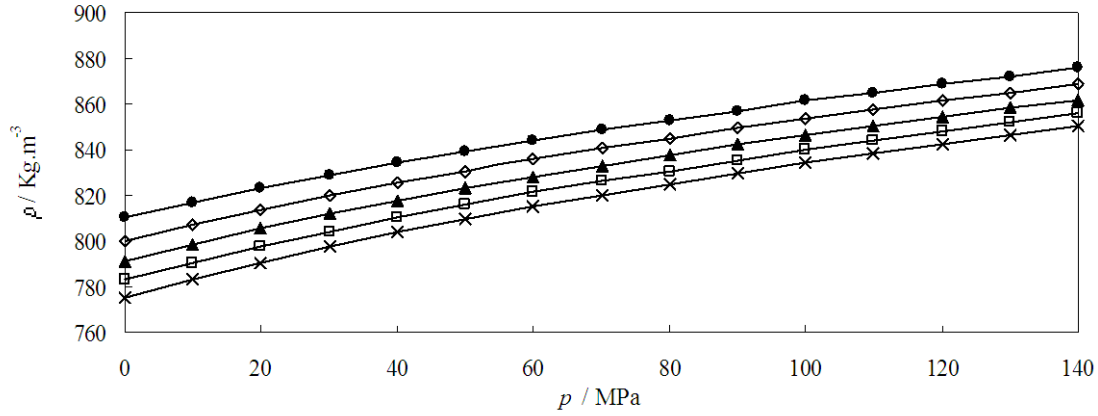
**Tabla 4.37:** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B03: DBE + 1-Hexanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1503	0.1	810.2	795.1	780.1	763.7	746.2	728.0
	10.0	816.9	802.3	788.1	772.7	756.4	740.2
	20.0	823.0	809.0	795.6	780.9	765.8	750.4
	30.0	828.7	815.3	802.4	788.4	774.2	759.3
	40.0	834.2	821.0	808.7	795.3	781.6	767.8
	50.0	839.2	826.6	814.6	801.8	788.5	774.9
	60.0	843.9	831.8	820.1	807.6	794.9	781.8
	70.0	848.5	836.8	825.3	813.2	800.9	788.3
	80.0	852.9	841.4	830.3	818.6	806.4	794.4
	90.0	857.0	845.9	835.3	823.6	811.8	799.9
	100.0	861.3	850.1	839.8	828.3	816.9	805.3
	110.0	865.0	854.2	843.9	832.8	821.8	810.5
	120.0	868.8	858.2	847.6	837.3	826.1	815.2
	130.0	872.4	862.0	851.8	841.4	830.6	819.9
140.0	875.9	865.7	855.6	845.5	834.7	824.3	
0.3248	0.1	800.4	785.1	769.2	752.3	734.6	716.2
	10.0	807.4	792.7	777.7	761.9	745.5	729.1
	20.0	813.9	799.7	785.6	770.6	755.5	740.0
	30.0	819.8	806.4	792.7	778.6	764.4	749.3
	40.0	825.5	812.4	799.4	785.8	772.0	758.3
	50.0	830.8	818.1	805.5	792.5	779.3	765.7
	60.0	835.7	823.5	811.3	798.7	786.0	772.9
	70.0	840.5	828.8	816.6	804.5	792.3	779.6
	80.0	845.0	833.6	821.9	810.1	798.0	786.0
	90.0	849.2	838.2	827.0	815.3	803.7	791.7
	100.0	853.7	842.5	831.6	820.1	808.9	797.2
	110.0	857.5	846.8	835.9	824.9	814.1	802.6
	120.0	861.3	850.9	839.7	829.4	818.5	807.5
	130.0	865.0	854.8	844.0	833.5	823.1	812.3
140.0	868.6	858.6	847.9	837.7	827.3	816.9	

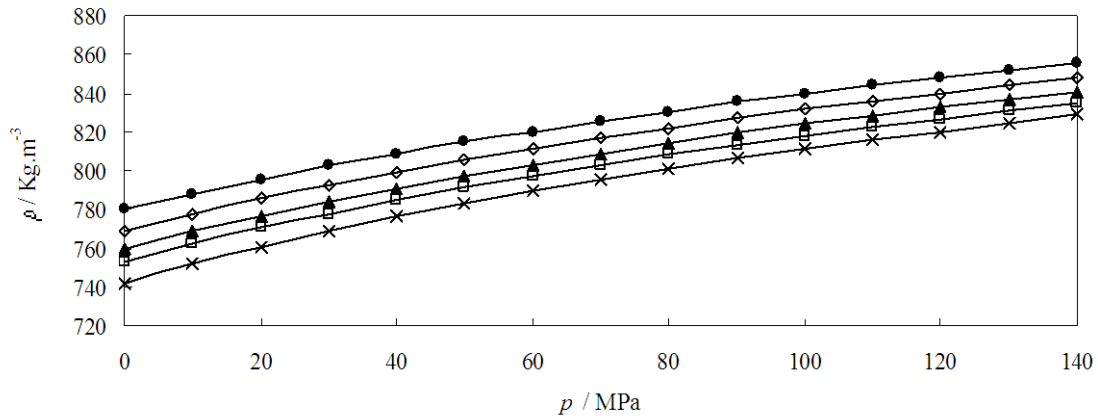


**Tabla 4.37** (continuación) Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B03: DBE + 1-Hexanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

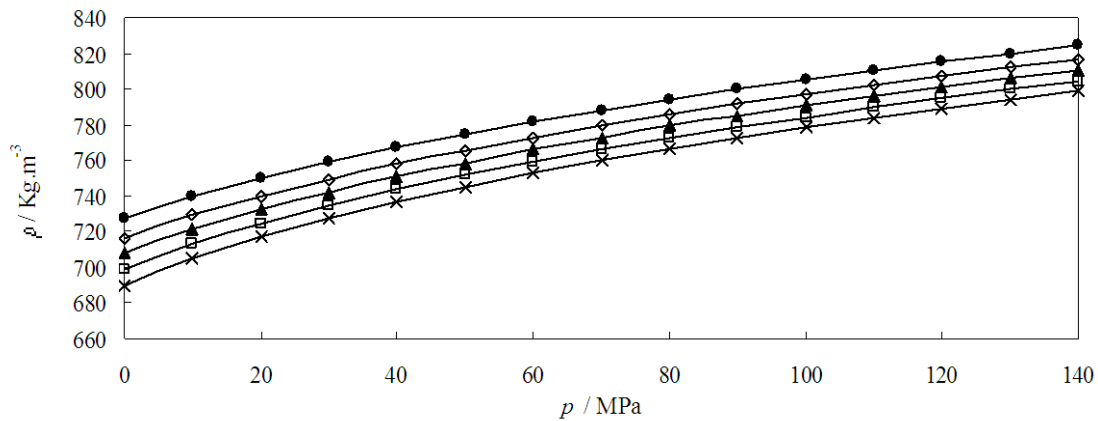
$x_1$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.4999	0.1	791.5	775.3	759.8	742.7	726.0	707.8
	10.0	798.8	783.3	768.6	752.7	737.3	721.2
	20.0	805.6	790.7	776.7	761.7	747.4	732.4
	30.0	811.7	797.7	784.1	769.9	756.5	741.9
	40.0	817.6	804.0	790.9	777.3	764.4	751.1
	50.0	823.0	810.0	797.3	784.2	771.7	758.7
	60.0	828.1	815.6	803.2	790.5	778.6	766.0
	70.0	833.1	821.0	808.7	796.5	784.9	772.8
	80.0	837.8	825.9	814.1	802.2	790.8	779.2
	90.0	842.1	830.7	819.4	807.5	796.4	785.0
	100.0	846.6	835.1	824.1	812.6	801.7	790.6
	110.0	850.6	839.5	828.6	817.5	807.0	796.0
	120.0	854.5	843.7	832.5	822.2	811.4	800.9
	130.0	858.3	847.7	836.9	826.3	816.2	805.8
140.0	862.0	851.7	840.9	830.5	820.5	810.4	
0.6761	0.1	783.1	766.3	753.0	735.5	715.2	699.0
	10.0	790.8	774.7	762.1	745.7	727.2	713.0
	20.0	797.9	782.5	770.4	755.0	737.9	724.6
	30.0	804.3	789.7	777.8	763.3	747.4	734.5
	40.0	810.4	796.2	784.8	770.9	755.6	744.1
	50.0	816.0	802.4	791.2	777.9	763.2	751.7
	60.0	821.2	808.2	797.2	784.3	770.3	759.2
	70.0	826.3	813.7	802.8	790.3	776.9	766.1
	80.0	830.8	818.8	808.2	796.1	783.0	772.7
	90.0	835.3	823.7	813.5	801.5	788.9	778.5
	100.0	839.9	828.2	818.1	806.5	794.4	784.2
	110.0	844.0	832.8	822.5	811.3	799.7	789.7
	120.0	848.0	837.1	826.4	816.0	804.4	794.9
	130.0	851.9	841.2	830.8	820.4	809.2	799.9
140.0	855.7	845.2	834.9	824.7	813.7	804.6	
0.8431	0.1	775.5	758.4	742.0	724.8	708.1	690.0
	10.0	783.4	767.3	751.8	735.9	720.8	704.8
	20.0	790.7	775.3	760.7	745.8	731.8	717.0
	30.0	797.4	782.8	768.7	754.6	741.6	727.3
	40.0	803.7	789.5	776.1	762.5	750.0	737.0
	50.0	809.5	795.9	782.9	769.9	757.9	744.9
	60.0	814.9	801.8	789.2	776.6	765.0	752.6
	70.0	820.0	807.5	795.1	782.8	771.8	759.7
	80.0	824.9	812.7	800.8	788.8	777.9	766.4
	90.0	829.5	817.7	806.4	794.4	783.8	772.5
	100.0	834.2	822.4	811.3	799.6	789.4	778.3
	110.0	838.4	827.0	816.0	804.7	794.8	783.9
	120.0	842.5	831.4	820.0	809.5	799.4	789.0
	130.0	846.4	835.5	824.7	814.1	804.3	794.1
140.0	850.3	839.6	828.9	818.6	808.7	798.9	



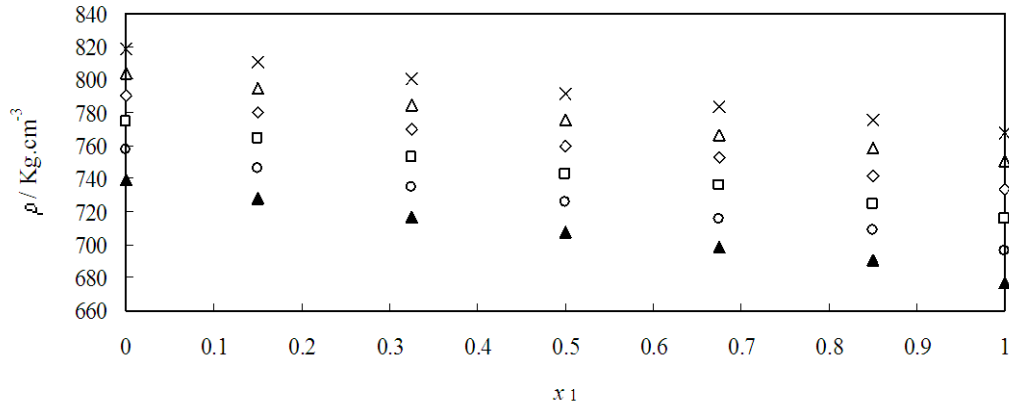
**Figura 4.93:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) a 293.15 K: (●)  $x_1=0.1503$ ; (◊)  $x_1=0.3248$ ; (▲)  $x_1=0.4999$ ; (◻)  $x_1=0.6761$ , (×)  $x_1=0.8431$ ; (-) línea de tendencia.



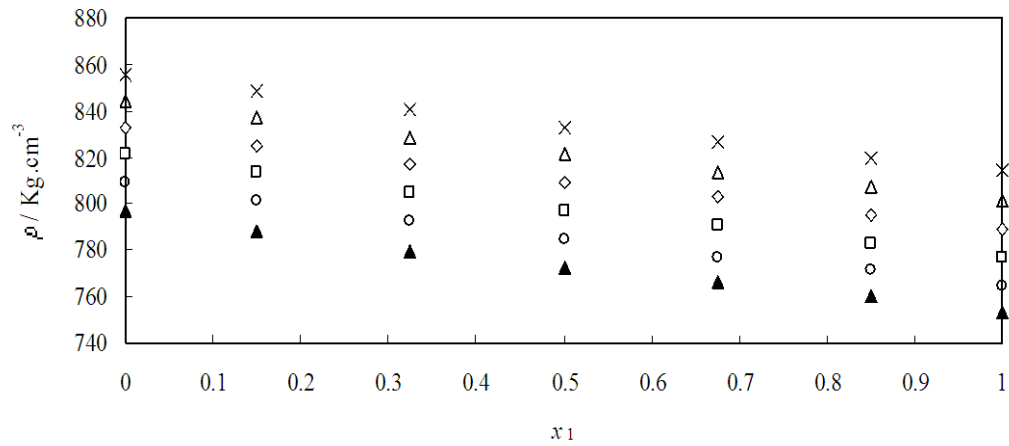
**Figura 4.94:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) a 333.15 K: (●)  $x_1=0.1503$ ; (◊)  $x_1=0.3248$ ; (▲)  $x_1=0.4999$ ; (◻)  $x_1=0.6761$ , (×)  $x_1=0.8431$ ; (-) línea de tendencia.



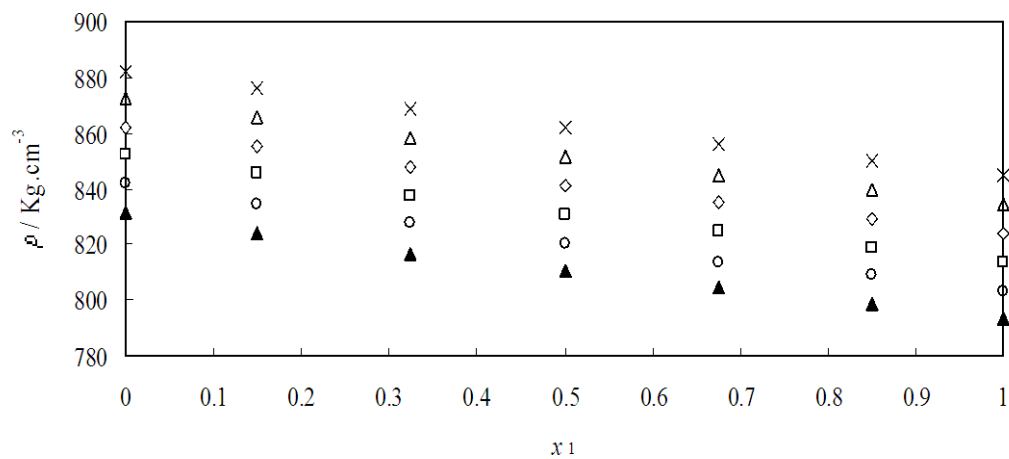
**Figura 4.95:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) a 393.15 K: (●)  $x_1=0.1503$ ; (◊)  $x_1=0.3248$ ; (▲)  $x_1=0.5499$ ; (◻)  $x_1=0.6761$ , (×)  $x_1=0.8431$ ; (-) línea de tendencia.



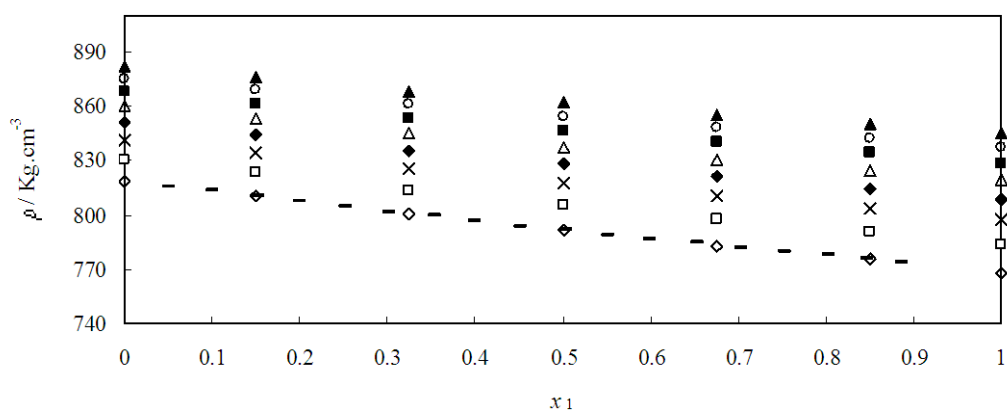
**Figura 4.96:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) a 0.1 MPa a diferentes temperaturas: (x) 293.15K; ( $\Delta$ ) 313.15 K; ( $\emptyset$ ) 333.15 K; ( $\square$ ) 353.15 K; ( $\circ$ ) 373.15 K; ( $\blacktriangle$ ) 393.15K.



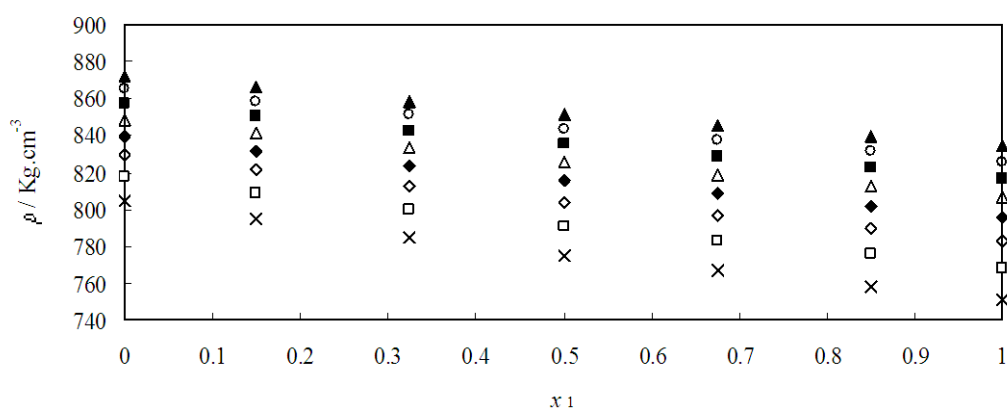
**Figura 4.97:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) a 70 MPa a diferentes temperaturas: (x) 293.15K; ( $\Delta$ ) 313.15 K; ( $\emptyset$ ) 333.15 K; ( $\square$ ) 353.15 K; ( $\circ$ ) 373.15 K; ( $\blacktriangle$ ) 393.15 K.



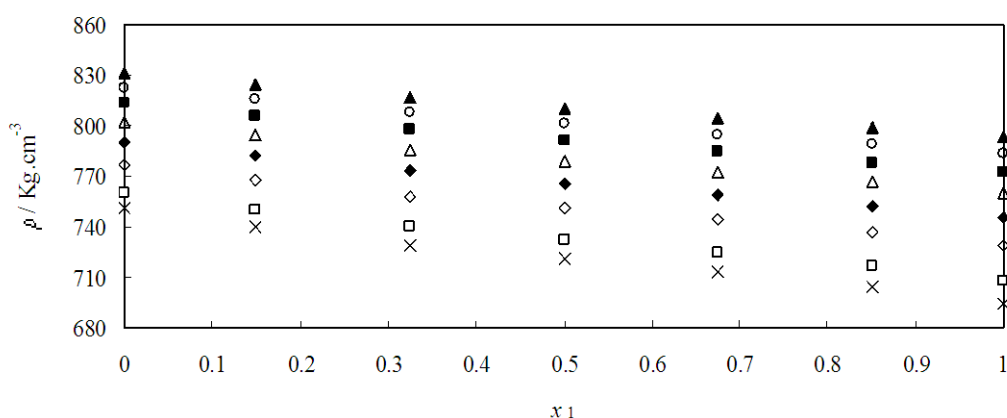
**Figura 4.98:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) a 140 MPa a diferentes temperaturas: (x) 293.15K; ( $\Delta$ ) 313.15 K; ( $\emptyset$ ) 333.15 K; ( $\square$ ) 353.15 K; ( $\circ$ ) 373.15 K; ( $\blacktriangle$ ) 393.15 K.



**Figura 4.99:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) a 293.15 K a diferentes presiones: (◇) 0.1 MPa; (□) 20 MPa; (×) 40 MPa; (◆) 60 MPa; (Δ) 80 MPa; (■) 100 MPa; (○) 120 MPa; (▲) 140 MPa, (-) Mozo et al. a 0.1MPa 2008.



**Figura 4.100:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) a 333.15 K a diferentes presiones: (×) 0.1 MPa; (□) 20 MPa; (◇) 40 MPa; (◆) 60 MPa; (Δ) 80 MPa; (■) 100 MPa; (○) 120 MPa; (▲) 140 MPa.



**Figura 4.101:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) a 393.15 K a diferentes presiones: (×) 10 MPa; (□) 20 MPa; (◇) 40 MPa; (◆) 60 MPa; (Δ) 80 MPa; (■) 100 MPa; (○) 120 MPa; (▲) 140 MPa.

**Tabla 4.38:** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada para las diferentes fracciones molares del sistema binario DBE + 1-Hexanol y los resultados de dichos ajustes.

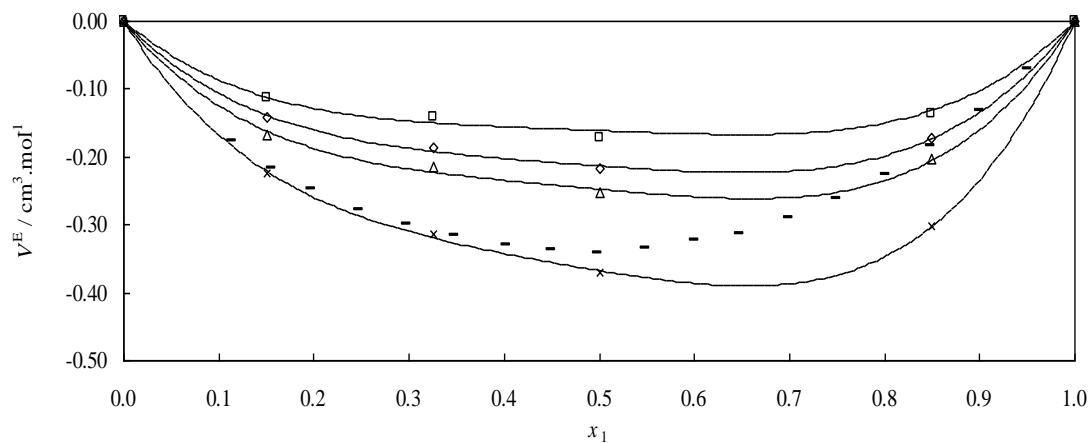
	$x_1$				
	0.1503	0.3248	0.4999	0.6761	0.8431
$A_0 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.9193	0.9295	0.9590	0.9025	0.9947
$A_1 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$-3.898\cdot 10^{-5}$	$-1.415\cdot 10^{-4}$	$-3.775\cdot 10^{-4}$	$-8.316\cdot 10^{-5}$	$-6.722\cdot 10^{-4}$
$A_2 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	$-1.138\cdot 10^{-6}$	$-1.020\cdot 10^{-6}$	$-6.638\cdot 10^{-7}$	$-1.109\cdot 10^{-6}$	$-2.598\cdot 10^{-7}$
$B_0 / \text{MPa}$	356.66	364.20	341.58	269.97	355.32
$B_1 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$	-1.1208	-1.2072	-1.1335	-0.7502	-1.2990
$B_2 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-2}$	$8.617\cdot 10^{-4}$	$1.009\cdot 10^{-3}$	$9.578\cdot 10^{-4}$	$4.250\cdot 10^{-4}$	$1.255\cdot 10^{-3}$
$C$	0.0868	0.0879	0.0885	0.0886	0.0887
$\sigma / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.0002	0.0001	0.0002	0.0007	0.0002
AAD / %	0.0198	0.0135	0.0201	0.0703	0.0246
MD / %	0.06	0.06	0.07	0.25	0.09
Bias / %	$6.983\cdot 10^{-4}$	$7.303\cdot 10^{-4}$	$6.625\cdot 10^{-4}$	$7.828\cdot 10^{-4}$	$8.797\cdot 10^{-4}$

**Tabla 4.39:** Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B03: DBE (1) + 1-Hexanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

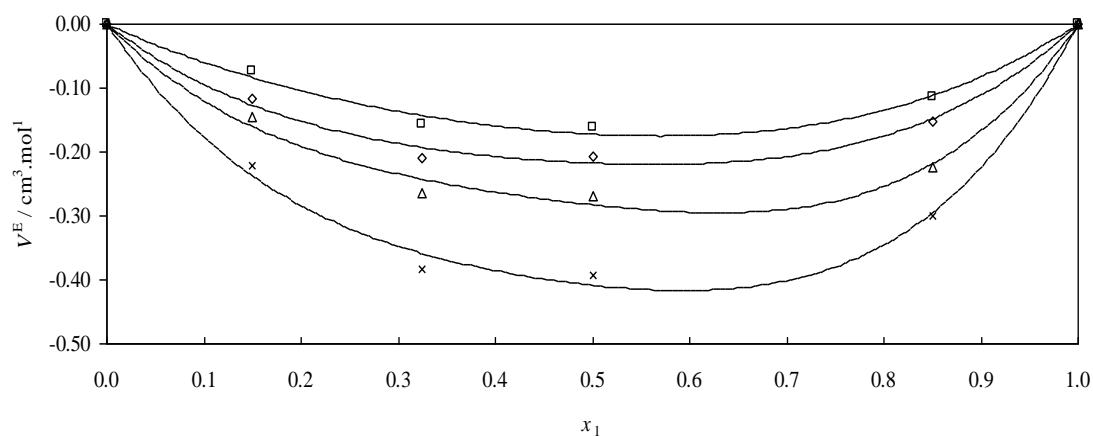
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1503	0.1	-0.225	-0.221	-0.252	-0.250	-0.224	-0.170
	10.0	-0.228	-0.190	-0.210	-0.201	-0.166	-0.104
	20.0	-0.193	-0.177	-0.191	-0.173	-0.133	-0.065
	30.0	-0.176	-0.157	-0.176	-0.151	-0.118	-0.052
	40.0	-0.167	-0.146	-0.138	-0.139	-0.104	-0.040
	50.0	-0.158	-0.135	-0.128	-0.132	-0.098	-0.031
	60.0	-0.148	-0.128	-0.118	-0.130	-0.092	-0.027
	70.0	-0.142	-0.116	-0.138	-0.126	-0.084	-0.028
	80.0	-0.136	-0.111	-0.132	-0.118	-0.081	-0.022
	90.0	-0.137	-0.107	-0.128	-0.115	-0.073	-0.020
	100.0	-0.133	-0.103	-0.126	-0.106	-0.069	-0.016
	110.0	-0.127	-0.099	-0.126	-0.100	-0.068	-0.016
	120.0	-0.120	-0.096	-0.114	-0.097	-0.069	-0.019
	130.0	-0.117	-0.091	-0.116	-0.102	-0.065	-0.018
140.0	-0.114	-0.074	-0.112	-0.095	-0.064	-0.018	
0.3248	0.1	-0.313	-0.383	-0.362	-0.384	-0.390	-0.370
	10.0	-0.297	-0.332	-0.285	-0.283	-0.274	-0.210
	20.0	-0.250	-0.305	-0.252	-0.237	-0.225	-0.138
	30.0	-0.229	-0.280	-0.224	-0.207	-0.192	-0.100
	40.0	-0.214	-0.264	-0.184	-0.183	-0.163	-0.077
	50.0	-0.206	-0.242	-0.169	-0.172	-0.153	-0.057
	60.0	-0.194	-0.233	-0.154	-0.166	-0.144	-0.056
	70.0	-0.186	-0.209	-0.164	-0.173	-0.136	-0.052
	80.0	-0.177	-0.200	-0.159	-0.168	-0.133	-0.046
	90.0	-0.177	-0.193	-0.150	-0.167	-0.135	-0.044
	100.0	-0.173	-0.187	-0.144	-0.141	-0.134	-0.042
	110.0	-0.163	-0.183	-0.140	-0.137	-0.132	-0.042
	120.0	-0.154	-0.179	-0.133	-0.127	-0.130	-0.042
	130.0	-0.148	-0.173	-0.131	-0.115	-0.126	-0.041
140.0	-0.142	-0.157	-0.129	-0.102	-0.125	-0.039	
0.4999	0.1	-0.371	-0.392	-0.521	-0.627	-0.936	-1.055
	10.0	-0.334	-0.346	-0.392	-0.460	-0.710	-0.753
	20.0	-0.295	-0.313	-0.330	-0.366	-0.562	-0.576
	30.0	-0.272	-0.284	-0.276	-0.295	-0.469	-0.470
	40.0	-0.253	-0.268	-0.227	-0.251	-0.399	-0.401
	50.0	-0.236	-0.251	-0.193	-0.209	-0.344	-0.345
	60.0	-0.225	-0.247	-0.174	-0.185	-0.312	-0.297
	70.0	-0.216	-0.207	-0.171	-0.189	-0.263	-0.259
	80.0	-0.208	-0.197	-0.159	-0.170	-0.241	-0.222
	90.0	-0.205	-0.192	-0.146	-0.161	-0.214	-0.197
	100.0	-0.194	-0.184	-0.143	-0.150	-0.189	-0.177
	110.0	-0.188	-0.178	-0.137	-0.147	-0.180	-0.151
	120.0	-0.180	-0.172	-0.132	-0.139	-0.166	-0.138
	130.0	-0.174	-0.168	-0.128	-0.122	-0.163	-0.126
140.0	-0.172	-0.163	-0.121	-0.093	-0.150	-0.116	

**Tabla 4.39:** (continuación) Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B03: DBE (1) + 1-Hexanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.6761	0.1	-0.377	-0.384	-0.562	-0.750	-1.306	-1.573
	10.0	-0.348	-0.323	-0.402	-0.559	-1.046	-1.148
	20.0	-0.318	-0.291	-0.321	-0.444	-0.818	-0.889
	30.0	-0.291	-0.263	-0.270	-0.435	-0.681	-0.734
	40.0	-0.278	-0.250	-0.230	-0.305	-0.583	-0.614
	50.0	-0.259	-0.230	-0.195	-0.245	-0.505	-0.522
	60.0	-0.247	-0.222	-0.180	-0.222	-0.447	-0.451
	70.0	-0.236	-0.179	-0.160	-0.221	-0.391	-0.390
	80.0	-0.176	-0.169	-0.152	-0.197	-0.354	-0.332
	90.0	-0.176	-0.160	-0.140	-0.188	-0.320	-0.289
	100.0	-0.164	-0.154	-0.140	-0.199	-0.224	-0.254
	110.0	-0.163	-0.152	-0.123	-0.138	-0.241	-0.214
	120.0	-0.156	-0.146	-0.120	-0.127	-0.240	-0.192
	130.0	-0.153	-0.141	-0.110	-0.136	-0.220	-0.182
140.0	-0.150	-0.135	-0.114	-0.104	-0.202	-0.167	
0.8431	0.1	-0.301	-0.300	-0.413	-0.655	-1.159	-1.434
	10.0	-0.252	-0.278	-0.295	-0.482	-0.919	-1.062
	20.0	-0.227	-0.256	-0.240	-0.386	-0.748	-0.825
	30.0	-0.218	-0.226	-0.202	-0.306	-0.624	-0.687
	40.0	-0.204	-0.224	-0.172	-0.252	-0.538	-0.568
	50.0	-0.196	-0.208	-0.147	-0.216	-0.469	-0.478
	60.0	-0.182	-0.191	-0.138	-0.204	-0.410	-0.413
	70.0	-0.172	-0.152	-0.129	-0.195	-0.367	-0.356
	80.0	-0.162	-0.144	-0.122	-0.171	-0.332	-0.302
	90.0	-0.162	-0.140	-0.113	-0.165	-0.300	-0.258
	100.0	-0.147	-0.136	-0.109	-0.107	-0.265	-0.225
	110.0	-0.155	-0.129	-0.101	-0.095	-0.243	-0.187
	120.0	-0.140	-0.126	-0.091	-0.085	-0.222	-0.166
	130.0	-0.140	-0.121	-0.087	-0.125	-0.195	-0.162
140.0	-0.136	-0.115	-0.093	-0.102	-0.179	-0.149	

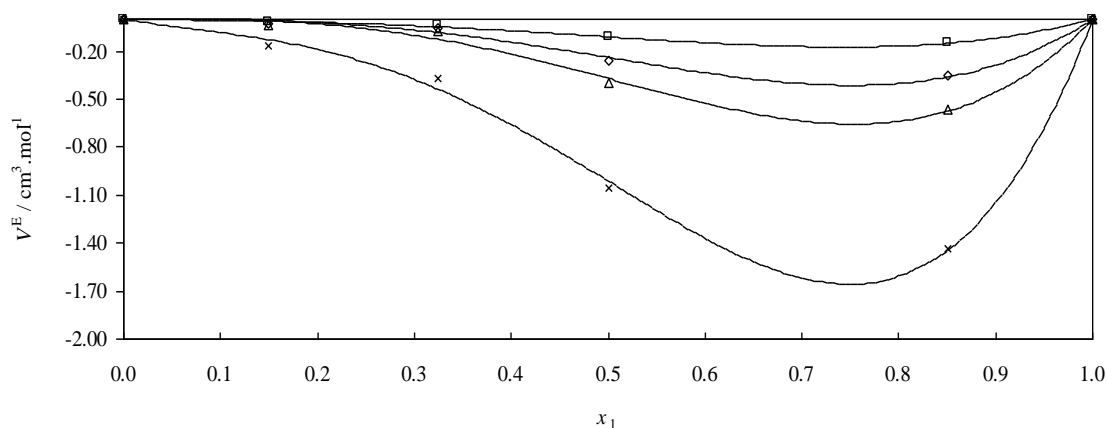


**Figura 4.102:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 293.15 K para el sistema binario B03: Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) a diferentes presiones: (×) 0.1 MPa; (Δ) 40 MPa; (◊) 70 MPa; (◻) 140MPa, (—) Mozo I. et al a 0.1 MPa 2008; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

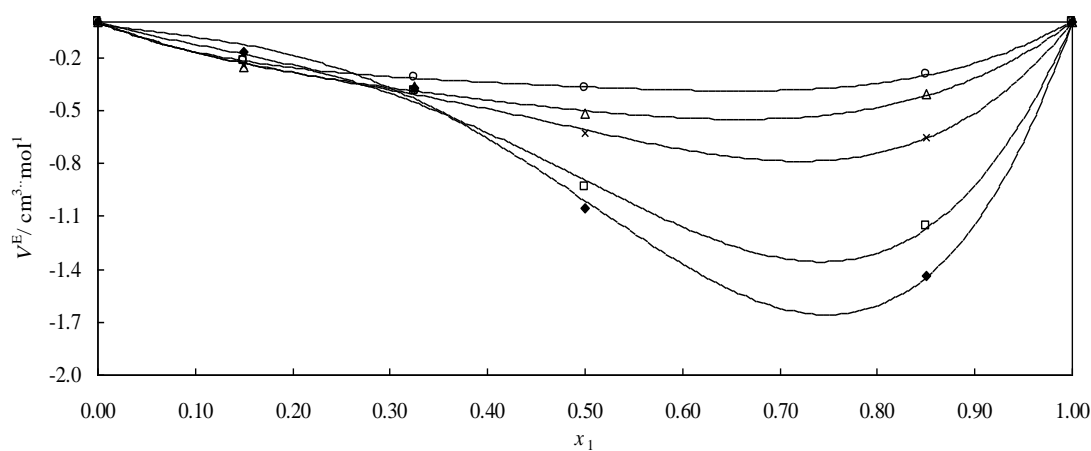


**Figura 4.103:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el sistema binario B03: Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) a diferentes presiones: (×) 10 MPa; (Δ) 40 MPa; (◊) 70 MPa; (◻) 140 MPa; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.





**Figura 4.104:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 393.15 K para el sistema binario B03: Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) a diferentes presiones: (x) 10 MPa; ( $\Delta$ ) 40 MPa; ( $\diamond$ ) 70 MPa; ( $\square$ ) 140MPa; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



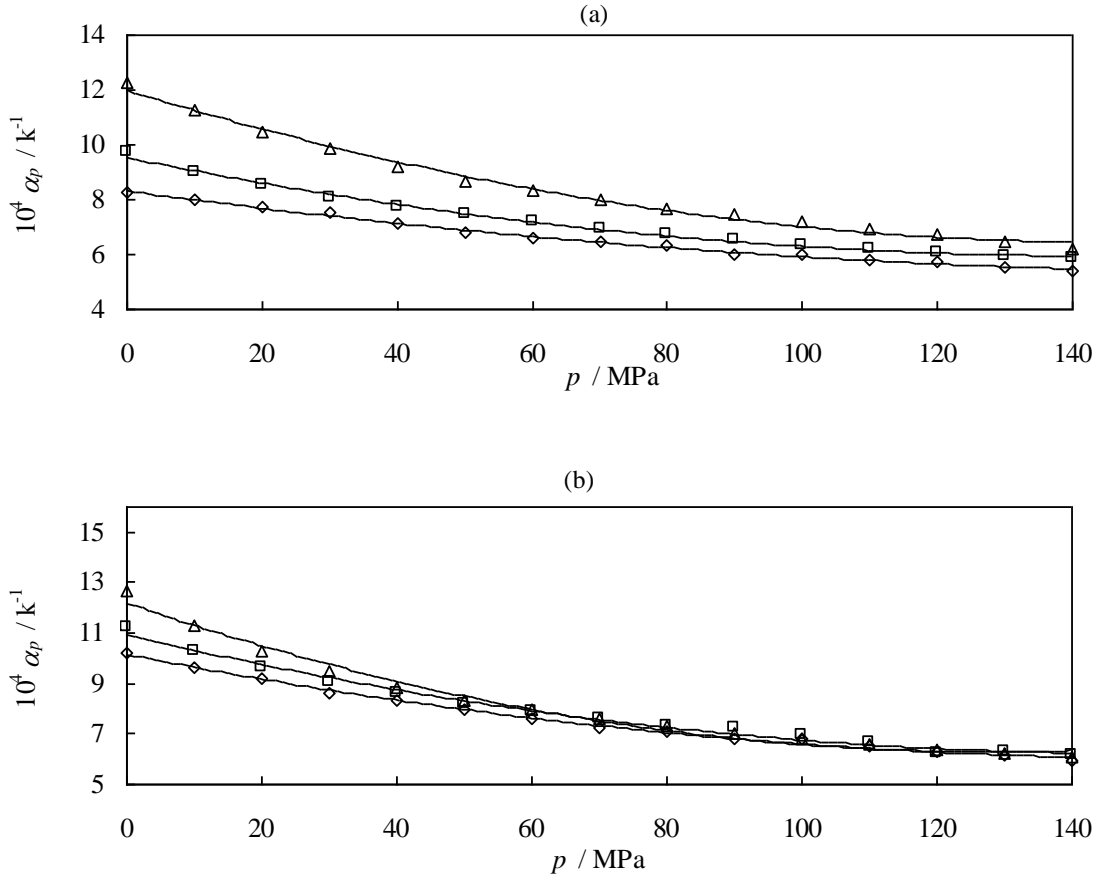
**Figura 4.105:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la presión de 0.1 MPa para el sistema binario B03: Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) a diferentes temperaturas: (○) 293.15 K; ( $\Delta$ ) 333.15 K; (x) 353.15 K; ( $\square$ ) 373.15 K; ( $\blacklozenge$ ) 393.15K; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

**Tabla 4.40:** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de  $V^E$  a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B03: DBE (1) + 1-Hexanol (2) para diferentes temperaturas y presiones, y los resultados de dichos ajustes.

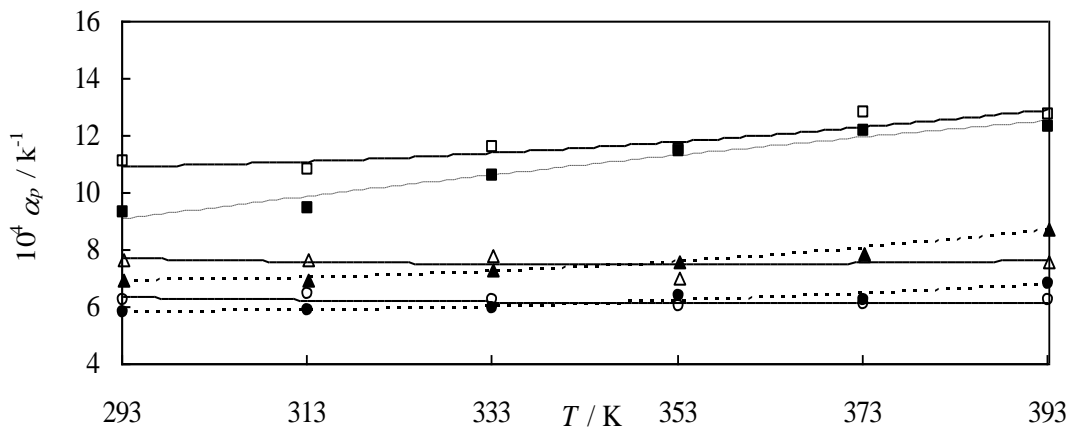
$T / K$	$p / MPa$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
293.15	0.1	-1.4687	-0.6275	-1.1881	0.009
	10.0	-1.3357	-0.4027	-1.1116	0.012
	20.0	-1.1778	-0.5360	-0.9553	0.015
	30.0	-1.0782	-0.4574	-0.9396	0.012
	40.0	-1.0113	-0.4881	-0.9023	0.012
	50.0	-0.9455	-0.3927	-0.9036	0.007
	60.0	-0.9030	-0.3935	-0.7984	0.007
	70.0	-0.8678	-0.3711	-0.7394	0.007
	80.0	-0.7686	0.0581	-0.7373	0.009
	90.0	-0.7614	0.0537	-0.7640	0.009
	100.0	-0.7251	0.1070	-0.6971	0.144
	110.0	-0.6972	0.0477	-0.7649	0.007
	120.0	-0.6695	0.0180	-0.6484	0.008
	130.0	-0.6458	-0.0009	-0.6688	0.009
140.0	-0.6360	-0.0277	-0.6335	0.011	
313.15	0.1	-1.5687	0.3635	-0.9776	0.034
	10.0	-1.3827	0.2365	-0.9169	0.030
	20.0	-1.2499	0.2625	-0.9131	0.028
	30.0	-1.1410	0.2796	-0.7458	0.029
	40.0	-1.0750	0.2680	-0.7674	0.030
	50.0	-0.9962	0.2455	-0.6981	0.025
	60.0	-0.9776	0.2132	-0.5425	0.021
	70.0	-0.8269	0.3338	-0.4575	0.023
	80.0	-0.7886	0.3300	-0.4336	0.021
	90.0	-0.7599	0.3474	-0.4137	0.020
	100.0	-0.7309	0.3509	-0.4132	0.000
	110.0	-0.7167	0.3210	-0.3599	0.022
	120.0	-0.6928	0.3476	-0.3671	0.023
	130.0	-0.6738	0.3309	-0.3259	0.021
140.0	-0.6470	0.2687	-0.1884	0.020	
333.15	0.1	-2.0228	-1.4384	-1.1112	0.040
	10.0	-1.5079	-0.8615	-0.8895	0.033
	20.0	-1.2613	-0.5046	-0.7908	0.026
	30.0	-1.0620	-0.3523	-0.7985	0.020
	40.0	-0.8855	-0.3345	-0.6479	0.013
	50.0	-0.7609	-0.1917	-0.6339	0.007
	60.0	-0.6899	-0.1925	-0.6299	0.005
	70.0	-0.6634	0.0169	-0.7519	0.007
	80.0	-0.6265	0.0399	-0.7383	0.003
	90.0	-0.5767	0.0609	-0.7357	0.004
	100.0	-0.5634	0.0024	-0.7271	0.000
	110.0	-0.5285	0.1062	-0.7096	0.007
	120.0	-0.5158	0.0722	-0.5745	0.006
	130.0	-0.4941	0.1299	-0.5917	0.006
140.0	-0.4804	0.0946	-0.6509	0.002	

**Tabla 4.40:** (continuación) Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de  $V^E$  a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B03: DBE (1) + 1-Hexanol (2) para diferentes temperaturas y presiones, y los resultados de dichos ajustes.

$T / \text{K}$	$p / \text{MPa}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
353.15	0.1	-2.4043	-2.4258	-2.1987	0.036
	10.0	-1.7651	-1.8731	-1.7657	0.033
	20.0	-1.4117	-1.4004	-1.5196	0.024
	30.0	-1.2513	-1.6943	-1.2041	0.014
	40.0	-0.9917	-0.8500	-1.0880	0.013
	50.0	-0.8270	-0.4820	-1.0854	0.004
	60.0	-0.7397	-0.3530	-1.1753	0.003
	70.0	-0.7658	-0.2895	-1.0187	0.007
	80.0	-0.7012	-0.1479	-0.9048	0.012
	90.0	-0.6731	-0.0916	-0.9042	0.016
	100.0	-0.6647	-0.5069	-0.4388	0.001
	110.0	-0.5850	-0.0158	-0.3619	0.003
	120.0	-0.5463	-0.0226	-0.3245	0.007
	130.0	-0.4787	-0.1482	-0.8255	0.004
140.0	-0.3698	-0.0223	-0.8195	0.001	
373.15	0.1	-3.5772	-6.2032	-3.5442	0.088
	10.0	-2.7340	-5.2968	-2.9612	0.074
	20.0	-2.1514	-4.0044	-2.5293	0.051
	30.0	-1.7945	-3.3034	-2.1672	0.043
	40.0	-1.5259	-2.8380	-1.9272	0.037
	50.0	-1.3274	-2.3616	-1.7603	0.026
	60.0	-1.2012	-2.0401	-1.5040	0.023
	70.0	-1.0353	-1.6806	-1.4746	0.009
	80.0	-0.9534	-1.4543	-1.3479	0.005
	90.0	-0.8722	-1.1848	-1.2225	0.008
	100.0	-0.7109	-0.4079	-1.1699	0.000
	110.0	-0.7224	-0.6148	-1.0166	0.016
	120.0	-0.6985	-0.6673	-0.9389	0.017
	130.0	-0.6759	-0.5781	-0.7311	0.013
140.0	-0.6324	-0.4585	-0.6959	0.017	
393.15	0.1	-4.0447	-8.0796	-4.3593	0.091
	10.0	-2.8395	-6.3542	-3.3070	0.090
	20.0	-2.1576	-5.1005	-2.5260	0.077
	30.0	-1.7488	-4.3187	-2.1688	0.069
	40.0	-1.4784	-3.6800	-1.6804	0.066
	50.0	-1.2599	-3.1981	-1.3419	0.063
	60.0	-1.0944	-2.7065	-1.1584	0.050
	70.0	-0.9537	-2.3183	-1.0175	0.044
	80.0	-0.8179	-1.9582	-0.8305	0.036
	90.0	-0.7300	-1.6758	-0.6571	0.031
	100.0	-0.6556	-1.4501	-0.5220	0.000
	110.0	-0.5657	-1.1762	-0.4187	0.020
	120.0	-0.5165	-1.0290	-0.3810	0.019
	130.0	-0.4781	-0.9585	-0.4326	0.014
140.0	-0.4393	-0.8643	-0.4035	0.012	



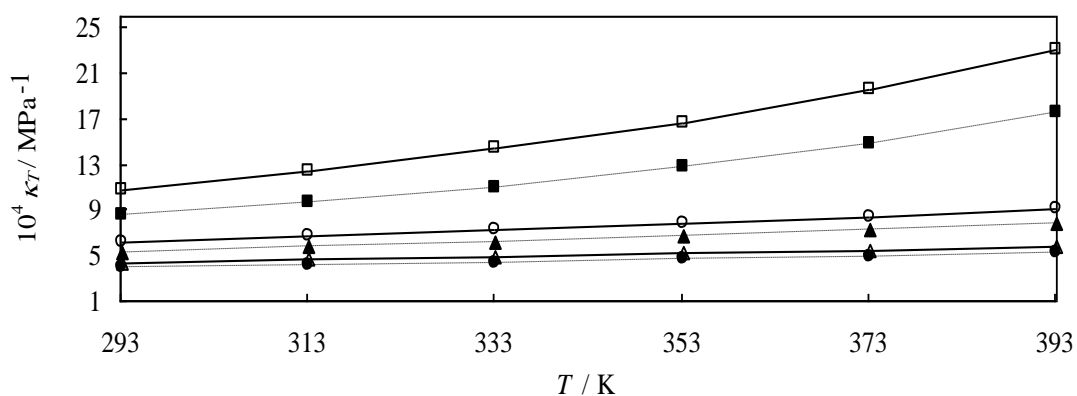
**Figura 4.106:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) en función de la presión ( $p$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter, (a)  $x_1 = 0$  y (b)  $x_1 = 0.4999$ : ( $\diamond$ ) 293.15 K; ( $\square$ ) 333.15 K; ( $\Delta$ ) 393.15K.



**Figura 4.107:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) en función de la temperatura ( $T$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter ( $x_1$ ):

En  $x_1 = 0.1503$  (—); ( $\blacksquare$ ) 0.1 MPa; ( $\blacktriangle$ ) 70MPa; ( $\bullet$ ) 140 MPa.

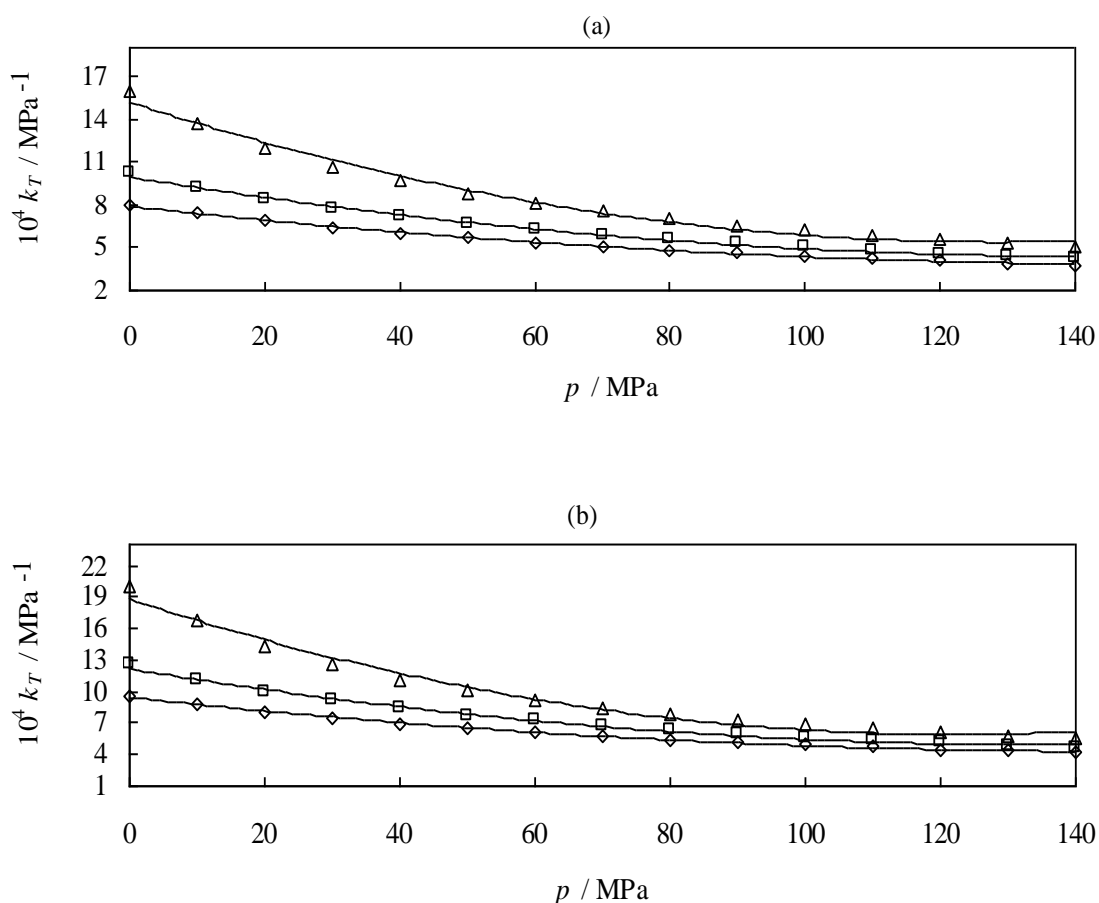
En  $x_1 = 0.8431$  (-----); ( $\square$ ) 0.1 MPa; ( $\Delta$ ) 70 MPa; ( $\circ$ ) 140 MPa.



**Figura 4.108:** Variación de la compresibilidad térmica ( $\kappa_T$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) en función de la temperatura ( $T$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter ( $x_1$ ):

En  $x_1 = 0.1503$  (—); (■) 0.1 MPa; (▲) 70 MPa; (●) 140 MPa.

En  $x_1 = 0.8431$  (-----); (□) 0.1 MPa; (Δ) 70 MPa; (○) 140 MPa.



**Figura 4.109:** variación de la compresibilidad térmica ( $\kappa_T$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 1-Hexanol (2) en función de la presión ( $p$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter, (a)  $x_1 = 0$  y (b)  $x_1 = 0.4999$ : (◊) 293.15 K; (□) 333.15 K; (Δ) 393.15 K.

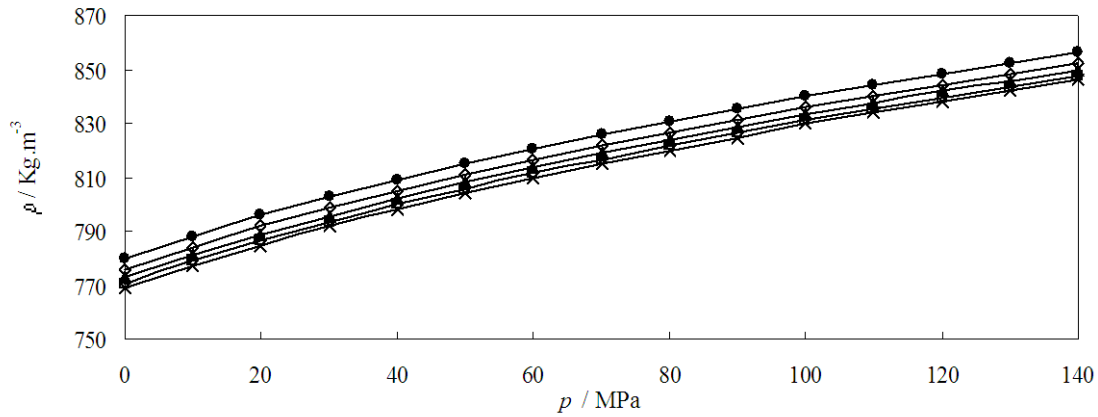
**Binario B04: Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2)**

**Tabla 4.41:** Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B04: DBE +2-Propanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

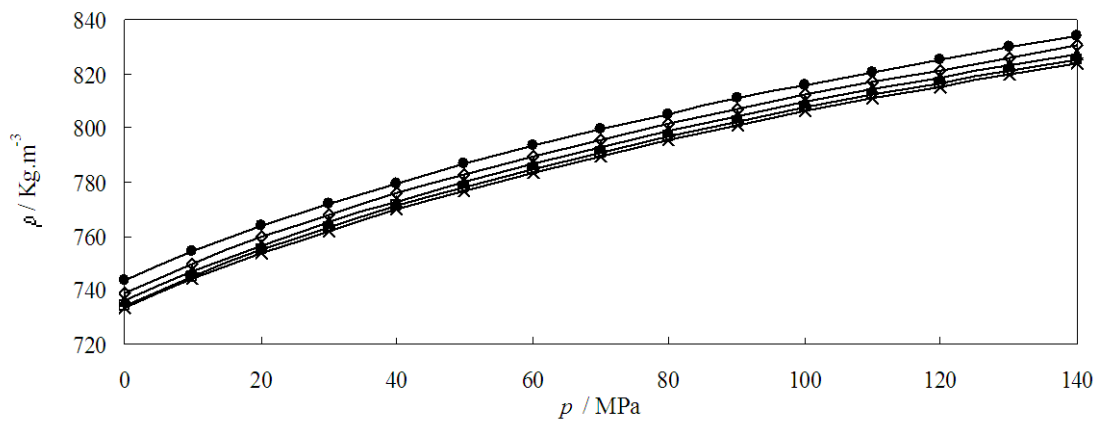
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1499	0.1	780.0	762.2	743.4	722.4		
	10.0	788.3	771.5	754.1	734.9	714.2	692.3
	20.0	795.9	779.8	763.5	745.7	726.9	707.0
	30.0	802.7	787.5	771.9	755.3	737.9	719.0
	40.0	809.0	794.4	779.6	763.8	747.2	730.0
	50.0	814.9	800.9	786.7	771.6	755.8	739.0
	60.0	820.4	806.9	793.2	778.6	763.6	747.6
	70.0	825.7	812.7	799.2	785.3	770.8	755.5
	80.0	830.7	818.0	805.1	791.6	777.5	762.9
	90.0	835.4	823.1	810.8	797.4	783.8	769.5
	100.0	840.2	827.8	816.0	802.8	789.7	775.8
	110.0	844.3	832.5	820.8	808.0	795.4	781.9
	120.0	848.5	837.0	824.9	813.0	800.4	787.4
	130.0	852.5	841.2	829.6	817.8	805.4	792.7
140.0	856.4	845.4	833.9	822.3	810.1	797.9	
0.3251	0.1	775.7	757.8	739.2	718.0		
	10.0	784.1	767.1	749.9	730.6	710.8	689.8
	20.0	791.7	775.6	759.4	741.5	723.3	704.4
	30.0	798.5	783.3	768.0	751.1	734.3	716.4
	40.0	804.8	790.3	775.7	759.7	743.6	727.3
	50.0	810.7	796.8	782.8	767.5	752.2	736.3
	60.0	816.3	802.9	789.4	774.6	760.0	744.9
	70.0	821.6	808.8	795.5	781.3	767.3	752.8
	80.0	826.6	814.1	801.4	787.6	773.9	760.1
	90.0	831.3	819.3	807.1	793.5	780.3	766.7
	100.0	836.1	824.0	812.2	798.9	786.2	773.1
	110.0	840.3	828.7	817.0	804.1	791.9	779.1
	120.0	844.5	833.2	821.2	809.1	797.2	784.6
	130.0	848.5	837.4	826.0	813.9	802.3	790.0
140.0	852.4	841.6	830.2	818.5	807.0	795.1	

**Tabla 4.41** (Continuación) Valores experimentales de densidad  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario B04: DBE +2-Propanol a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ . Incertidumbre estimada de  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

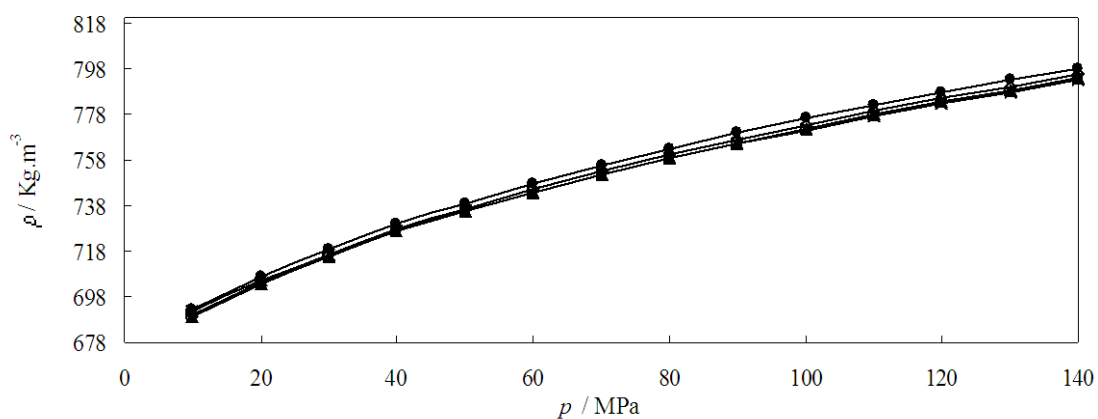
$x_1$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.5080	0.1	772.8	754.8	736.2	715.8		
	10.0	781.2	764.1	747.0	728.3	708.9	689.2
	20.0	788.8	772.6	756.6	739.2	721.5	703.6
	30.0	795.7	780.4	765.1	748.8	732.5	715.4
	40.0	802.1	787.3	772.8	757.4	741.8	726.3
	50.0	808.1	794.0	780.0	765.2	750.3	735.2
	60.0	813.6	800.1	786.6	772.4	758.2	743.7
	70.0	818.9	805.9	792.7	779.0	765.4	751.5
	80.0	824.0	811.3	798.6	785.4	772.0	758.8
	90.0	828.7	816.5	804.3	791.2	778.4	765.3
	100.0	833.5	821.2	809.4	796.7	784.2	771.6
	110.0	837.7	825.9	814.2	801.9	789.9	777.6
	120.0	841.9	830.4	818.4	807.0	794.9	783.1
	130.0	845.9	834.7	823.1	811.7	800.0	788.4
140.0	849.9	838.9	827.4	816.3	804.7	793.5	
0.6750	0.1	770.6	752.7	734.5	714.6		
	10.0	778.9	762.0	745.2	727.0	708.6	690.0
	20.0	786.5	770.4	754.8	737.8	721.1	704.1
	30.0	793.4	778.2	763.3	747.3	731.9	715.7
	40.0	799.9	785.2	771.0	755.8	741.2	726.4
	50.0	805.8	791.8	778.1	763.7	749.6	735.2
	60.0	811.4	797.9	784.7	770.7	757.4	743.6
	70.0	816.7	803.8	790.8	777.4	764.3	751.3
	80.0	821.8	809.1	796.6	783.7	770.8	758.5
	90.0	826.5	814.3	802.4	789.6	777.2	765.0
	100.0	831.3	819.0	807.5	795.0	783.0	770.9
	110.0	835.5	823.8	812.3	800.2	788.7	776.9
	120.0	839.7	828.3	816.5	805.2	793.6	782.3
	130.0	843.7	832.5	821.2	809.9	798.7	787.6
140.0	847.6	836.7	825.5	814.5	803.4	792.7	
0.8477	0.1	769.0	751.4	733.3	714.2		
	10.0	777.3	760.6	744.0	726.5	708.8	691.4
	20.0	784.9	769.0	753.5	737.2	721.0	705.2
	30.0	791.8	776.8	762.0	746.7	731.7	716.3
	40.0	798.3	783.8	769.7	755.2	740.8	726.8
	50.0	804.2	790.4	776.8	762.9	749.2	735.5
	60.0	809.7	796.5	783.3	770.0	756.9	743.8
	70.0	815.1	802.4	789.4	776.6	764.0	751.4
	80.0	820.1	807.7	795.3	782.9	770.4	758.5
	90.0	824.8	812.9	801.0	788.7	776.7	764.9
	100.0	829.7	817.6	806.1	794.1	782.5	771.1
	110.0	833.9	822.3	810.9	799.3	788.2	777.0
	120.0	838.1	826.9	815.1	804.3	793.1	782.4
	130.0	842.1	831.1	819.8	809.0	798.2	787.6
140.0	846.1	835.3	824.1	813.6	802.8	792.6	



**Figura 4.110** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter (1) + 2 -Propanol (2) a 293.15 K: (●)  $x_1=0.1499$ ; (◊)  $x_1=0.3251$ ; (▲)  $x_1=0.5080$ ; (◻)  $x_1=0.6750$ , (×)  $x_1=0.8477$ ; (–) línea de tendencia.

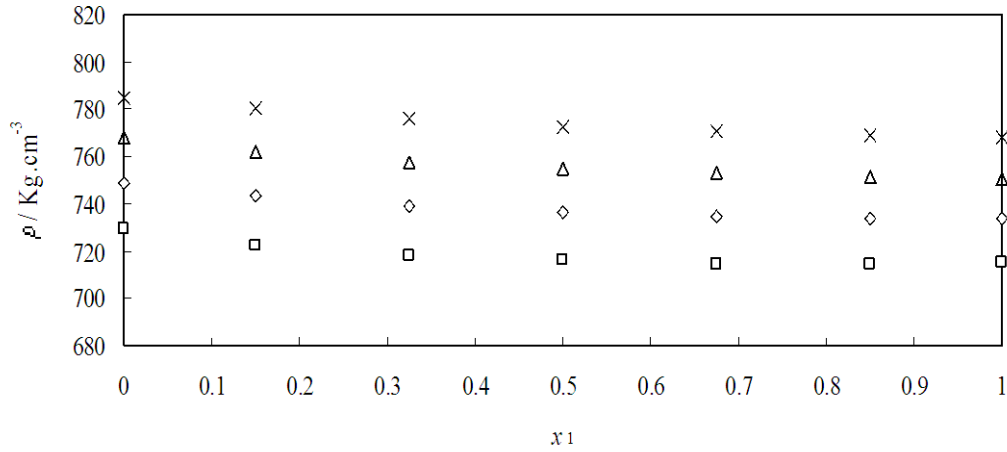


**Figura 4.111:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) a 333.15 K: (●)  $x_1=0.1499$ ; (◊)  $x_1=0.3251$ ; (▲)  $x_1=0.5080$ ; (◻)  $x_1=0.6750$ , (×)  $x_1=0.8477$ ; (–) línea de tendencia.

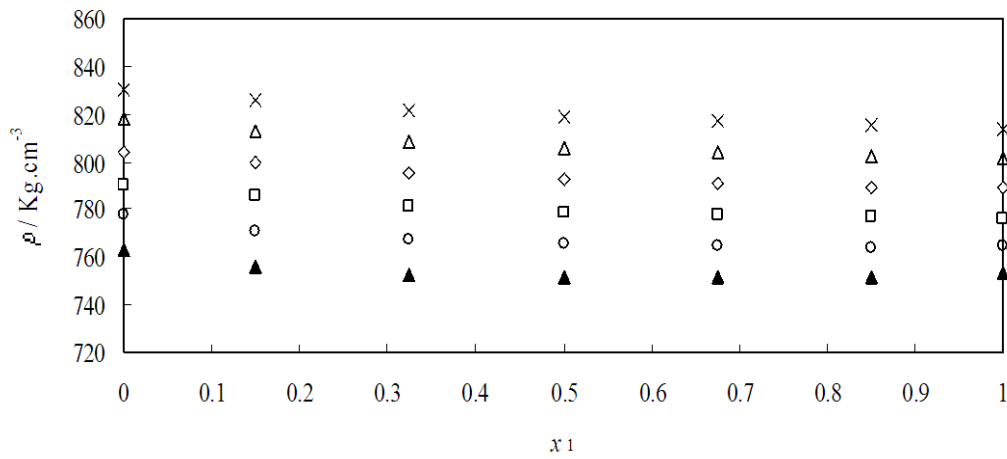


**Figura 4.112:** Valores experimentales de densidad  $\rho(p)$  para diferentes fracciones molares del sistema binario Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) a 393.15 K: (●)  $x_1=0.1499$  (◊)  $x_1=0.3251$ ; (▲)  $x_1=0.5080$ ; (◻)  $x_1=0.6750$ , (×)  $x_1=0.8477$ ; (–) línea de tendencia.

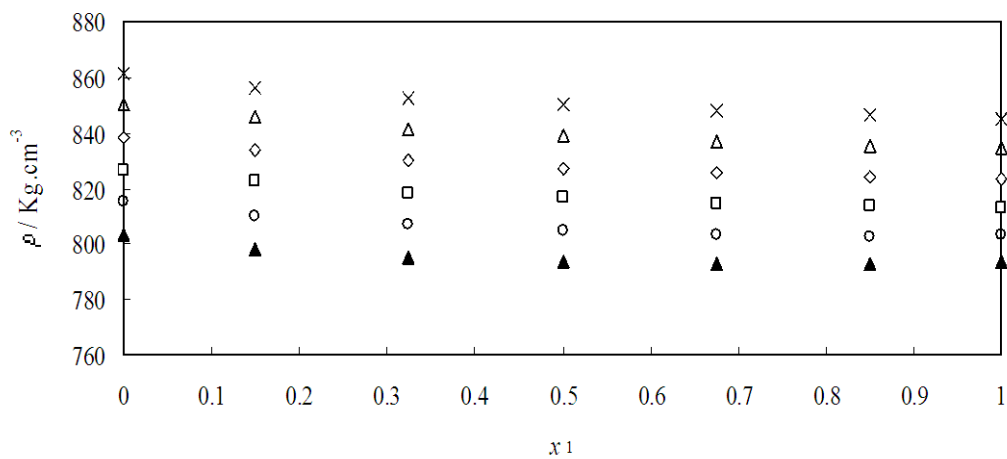




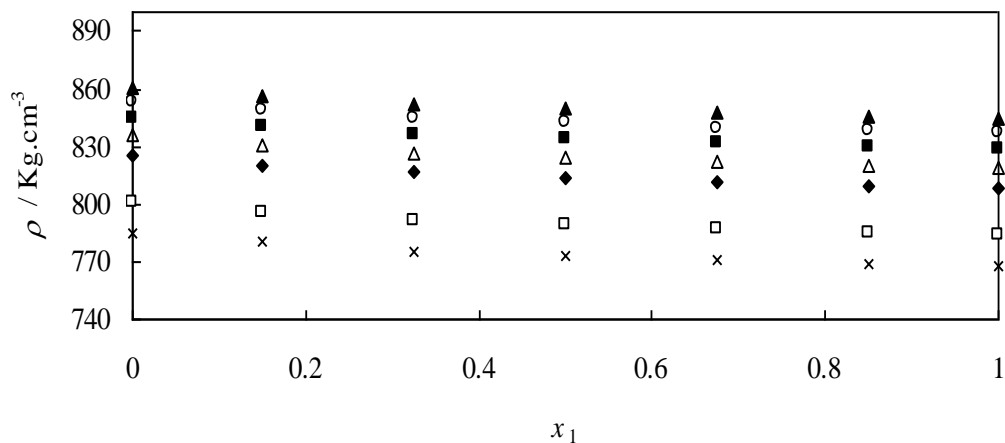
**Figura 4.113:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) a 0.1 MPa a diferentes temperaturas: (×) 293.15K; (Δ) 313.15 K; (◊) 333.15 K; (◻) 353.15 K.



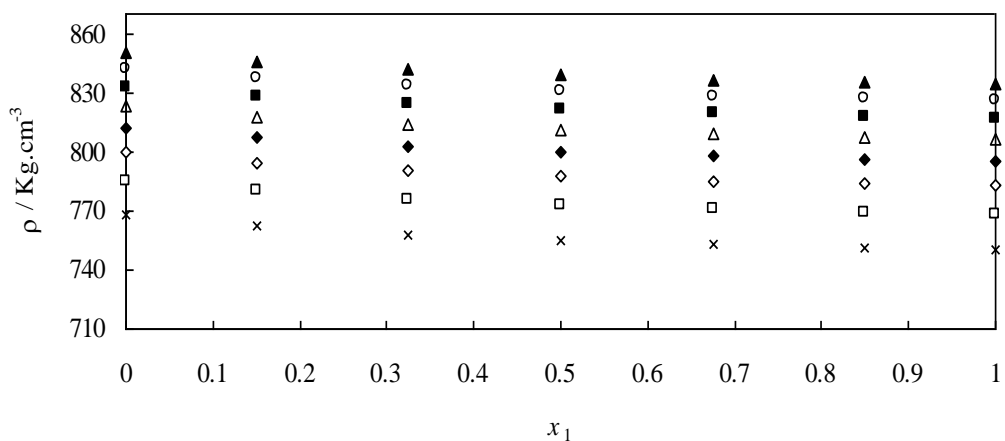
**Figura 4.114:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) a 70 MPa a diferentes temperaturas: (×) 293.15K; (Δ) 313.15 K; (◊) 333.15 K; (◻) 353.15 K; (◉) 373.15 K; (▲) 393.15 K.



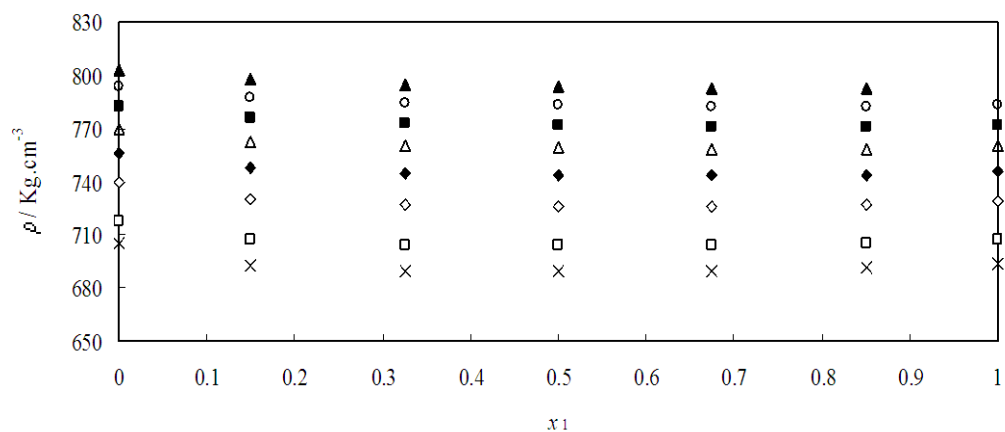
**Figura 4.115:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) a 140 MPa a diferentes temperaturas: (×) 293.15K; (Δ) 313.15 K; (◊) 333.15 K; (◻) 353.15 K; (◉) 373.15 K; (▲) 393.15 K.



**Figura 4.116** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) a 293.15 K a diferentes presiones: (x) 0.1 MPa; (□) 20 MPa; (◇) 40 MPa; (◆) 60 MPa; (Δ) 80 MPa; (■) 100 MPa; (○) 120 MPa; (▲) 140 MPa.



**Figura 4.117:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) a 333.15 K a diferentes presiones: (x) 0.1 MPa; (□) 20 MPa; (◇) 40 MPa; (◆) 60 MPa; (Δ) 80 MPa; (■) 100 MPa; (○) 120 MPa; (▲) 140 MPa.



**Figura 4.118:** Valores experimentales densidad  $\rho(x_1)$  del sistema binario Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) a 393.15 K a diferentes presiones: (x) 10 MPa; (□) 20 MPa; (◇) 40 MPa; (◆) 60 MPa; (Δ) 80 MPa; (■) 100 MPa; (○) 120 MPa; (▲) 140 MPa.

**Tabla 4.42:** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada para las diferentes fracciones molares del sistema binario DBE + 2-Propanol y los resultados de dichos ajustes.

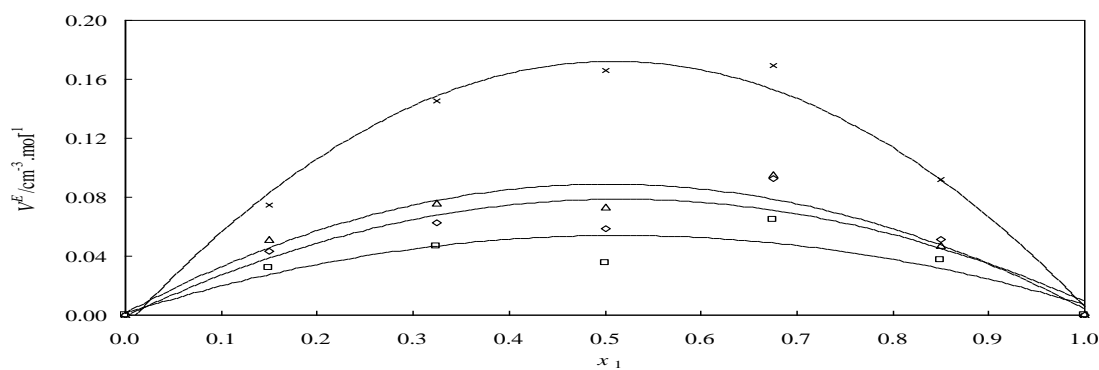
	$x_1$				
	0.1499	0.3251	0.5080	0.6750	0.8477
$A_0 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.8537	0.8654	0.8849	0.9105	0.9459
$A_1 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$3.409\cdot 10^{-4}$	$2.352\cdot 10^{-4}$	$8.629\cdot 10^{-5}$	$-1.022\cdot 10^{-5}$	$-3.463\cdot 10^{-4}$
$A_2 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	$-2.020\cdot 10^{-6}$	$-1.847\cdot 10^{-6}$	$-1.600\cdot 10^{-6}$	$-1.281\cdot 10^{-6}$	$-8.766\cdot 10^{-7}$
$B_0 / \text{MPa}$	385.45	374.44	355.37	353.57	364.09
$B_1 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$	-1.4380	-1.3837	-1.2937	-1.2957	-1.3627
$B_2 / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-2}$	$1.357\cdot 10^{-3}$	$1.290\cdot 10^{-3}$	$1.183\cdot 10^{-3}$	$1.203\cdot 10^{-3}$	$1.315\cdot 10^{-3}$
$C$	0.0882	0.0886	0.0881	0.0878	0.0882
$\sigma / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
AAD / %	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01
MD / %	0.093	0.05	0.049	0.073	0.09
Bias / %	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002

**Tabla 4.43:** Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B04: Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

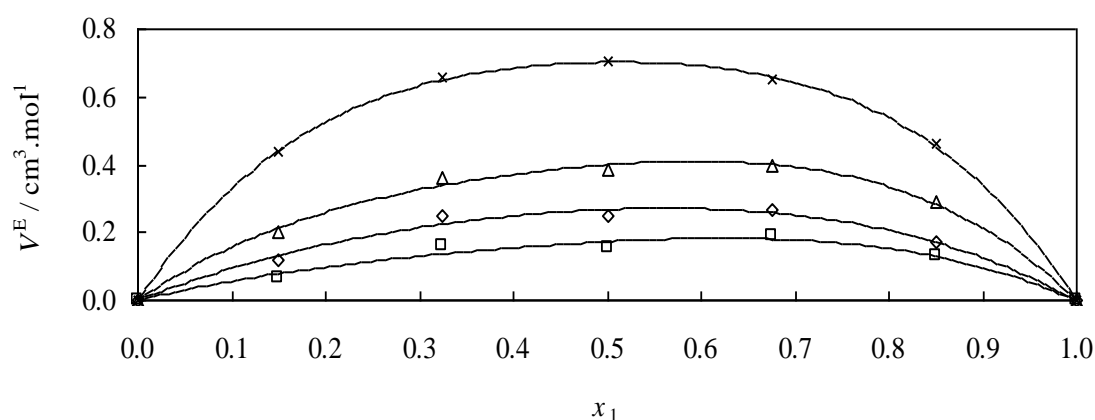
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1499	0.1	0.018	0.075	0.162	0.436		
	10.0	0.023	0.078	0.149	0.342	0.914	1.360
	20.0	0.027	0.065	0.131	0.279	0.773	1.123
	30.0	0.015	0.064	0.121	0.230	0.648	0.955
	40.0	0.022	0.051	0.105	0.199	0.555	0.835
	50.0	0.014	0.051	0.101	0.172	0.485	0.746
	60.0	0.026	0.042	0.093	0.147	0.425	0.667
	70.0	0.020	0.046	0.082	0.119	0.373	0.591
	80.0	0.033	0.048	0.076	0.107	0.325	0.531
	90.0	0.029	0.043	0.071	0.094	0.290	0.485
	100.0	0.026	0.048	0.053	0.089	0.258	0.437
	110.0	0.011	0.041	0.050	0.083	0.232	0.402
	120.0	0.016	0.033	0.047	0.078	0.203	0.372
	130.0	0.015	0.030	0.039	0.065	0.200	0.336
140.0	0.013	0.032	0.039	0.065	0.177	0.308	
0.3251	0.1	0.069	0.145	0.284	0.658		
	10.0	0.060	0.136	0.254	0.551	1.073	1.603
	20.0	0.058	0.107	0.217	0.467	0.950	1.342
	30.0	0.041	0.100	0.192	0.404	0.812	1.148
	40.0	0.069	0.082	0.167	0.360	0.711	1.019
	50.0	0.060	0.076	0.154	0.324	0.635	0.905
	60.0	0.063	0.064	0.136	0.292	0.568	0.822
	70.0	0.053	0.071	0.119	0.247	0.509	0.740
	80.0	0.060	0.068	0.112	0.223	0.459	0.673
	90.0	0.057	0.063	0.103	0.205	0.419	0.618
	100.0	0.054	0.067	0.094	0.206	0.385	0.567
	110.0	0.039	0.061	0.088	0.198	0.352	0.531
	120.0	0.040	0.050	0.082	0.190	0.289	0.497
	130.0	0.036	0.051	0.071	0.162	0.265	0.457
140.0	0.034	0.047	0.068	0.161	0.244	0.426	
0.5080	0.1	0.059	0.166	0.362	0.702		
	10.0	0.051	0.146	0.314	0.591	1.109	1.587
	20.0	0.046	0.116	0.270	0.498	0.952	1.332
	30.0	0.028	0.102	0.244	0.434	0.823	1.156
	40.0	0.026	0.082	0.214	0.388	0.721	1.024
	50.0	0.020	0.073	0.198	0.346	0.644	0.916
	60.0	0.024	0.058	0.179	0.310	0.580	0.834
	70.0	0.018	0.073	0.161	0.250	0.521	0.763
	80.0	0.024	0.067	0.149	0.229	0.478	0.703
	90.0	0.013	0.059	0.138	0.205	0.433	0.648
	100.0	0.014	0.058	0.129	0.211	0.404	0.601
	110.0	0.024	0.053	0.123	0.198	0.375	0.564
	120.0	0.022	0.041	0.113	0.186	0.344	0.526
	130.0	0.019	0.040	0.106	0.147	0.322	0.494
140.0	0.017	0.035	0.102	0.153	0.302	0.463	

**Tabla 4.43:** (continuación) Valores del volumen de exceso  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario B04: DBE (1) + 2-Propanol (2) a diferentes temperaturas  $T$  y presiones  $p$ .

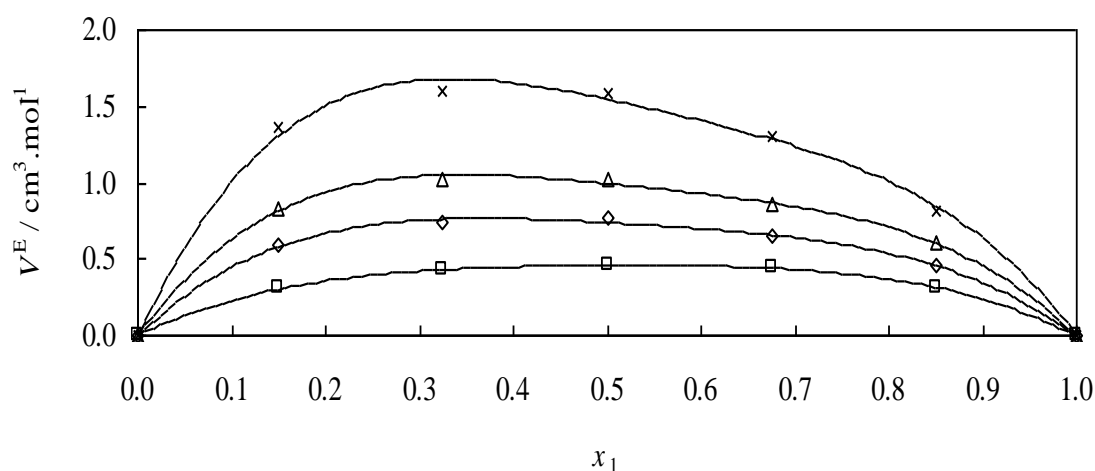
$x_1$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.6750	0.1	0.087	0.169	0.354	0.653		
	10.0	0.081	0.160	0.320	0.572	0.915	1.306
	20.0	0.074	0.133	0.278	0.496	0.788	1.103
	30.0	0.057	0.122	0.253	0.437	0.684	0.959
	40.0	0.058	0.104	0.228	0.399	0.600	0.860
	50.0	0.052	0.096	0.213	0.367	0.537	0.773
	60.0	0.055	0.081	0.198	0.337	0.488	0.706
	70.0	0.045	0.105	0.183	0.264	0.496	0.647
	80.0	0.043	0.099	0.175	0.249	0.456	0.589
	90.0	0.035	0.093	0.160	0.226	0.417	0.547
	100.0	0.037	0.091	0.146	0.245	0.393	0.562
	110.0	0.024	0.081	0.144	0.235	0.370	0.530
	120.0	0.029	0.070	0.136	0.226	0.347	0.502
	130.0	0.027	0.067	0.127	0.181	0.327	0.469
140.0	0.023	0.064	0.125	0.188	0.307	0.444	
0.8477	0.1	0.056	0.092	0.307	0.461		
	10.0	0.063	0.091	0.279	0.407	0.625	0.821
	20.0	0.055	0.070	0.244	0.355	0.538	0.699
	30.0	0.049	0.066	0.224	0.322	0.479	0.669
	40.0	0.045	0.052	0.203	0.290	0.428	0.605
	50.0	0.042	0.047	0.184	0.264	0.389	0.537
	60.0	0.044	0.035	0.176	0.242	0.360	0.501
	70.0	0.039	0.066	0.171	0.173	0.330	0.461
	80.0	0.039	0.061	0.158	0.163	0.320	0.434
	90.0	0.028	0.051	0.149	0.144	0.292	0.407
	100.0	0.032	0.053	0.137	0.179	0.275	0.384
	110.0	0.018	0.051	0.135	0.172	0.260	0.366
	120.0	0.019	0.044	0.129	0.169	0.244	0.348
	130.0	0.018	0.043	0.123	0.118	0.232	0.333
140.0	0.003	0.037	0.117	0.130	0.217	0.314	



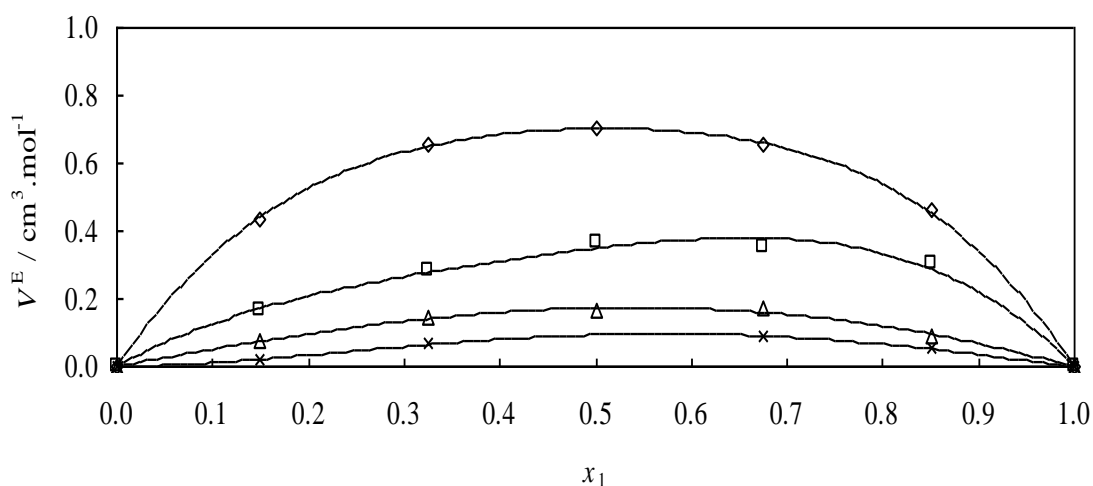
**Figura 4.119:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 293.15 K para el sistema binario B04: Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) a diferentes presiones: (  $\times$  ) 0.1 MPa; ( $\Delta$ ) 50 MPa; ( $\diamond$ ) 90 MPa; ( $\square$ ) 140MPa; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



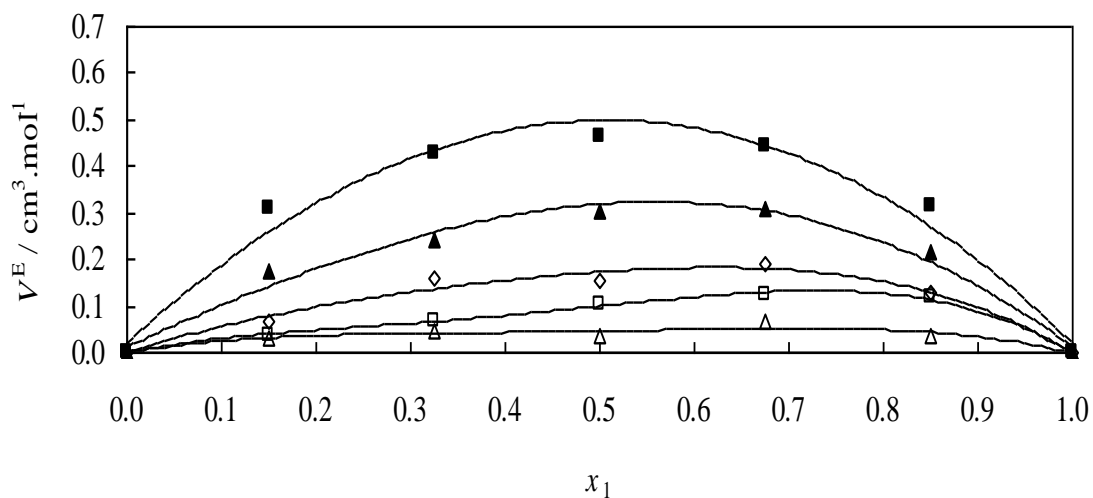
**Figura 4.120:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 353.15 K para el sistema binario B04: Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) a diferentes presiones: (  $\times$  ) 0.1 MPa; ( $\Delta$ ) 40 MPa; ( $\diamond$ ) 70 MPa; ( $\square$ ) 140MPa; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.121:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la temperatura de 393.15 K para el sistema binario B04: Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) a diferentes presiones: (  $\times$  ) 10 MPa; ( $\Delta$ ) 40 MPa; ( $\diamond$ ) 70 MPa; ( $\square$ ) 140MPa; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.122:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la presión de 0.1 MPa para el sistema binario B04: Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) a diferentes temperaturas: (×) 293.15 K; (Δ) 313.15 K; (□) 333.15 K; (◇) 353.15 K; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.123:** Valores experimentales del volumen molar de exceso,  $V^E$ , a la presión de 140 MPa para el sistema binario B04: Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) a diferentes temperaturas: (Δ) 313.15 K; (□) 333.15 K; (◇) 353.15 K; (▲) 373.15 K; (■) 393.15 K; Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

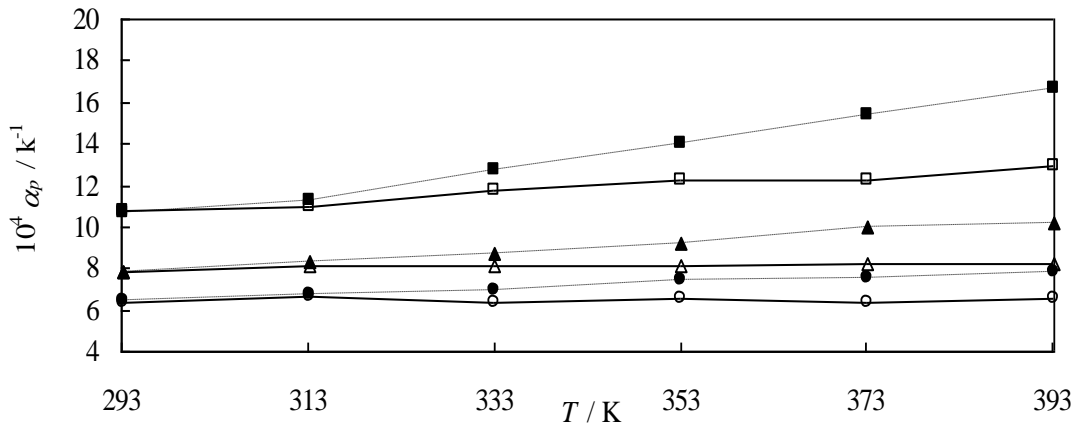
**Tabla 4.44:** Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de  $V^E$  a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B04: Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) para las diferentes temperaturas y presiones, y resultados de dichos ajustes.

$T / \text{K}$	$p / \text{MPa}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
293.15	0.1	0.3767	0.1700	-0.1772	0.005
	10.0	0.3179	0.1875	0.0392	0.005
	20.0	0.2921	0.1350	0.0615	0.003
	30.0	0.2148	0.1537	0.0786	0.005
	40.0	0.2975	0.0439	-0.0741	0.011
	50.0	0.2675	0.0669	-0.0982	0.012
	60.0	0.2680	0.0367	0.0117	0.009
	70.0	0.2183	0.0392	0.0314	0.009
	80.0	0.2208	-0.0280	0.1207	0.009
	90.0	0.2039	-0.0654	0.0436	0.008
	100.0	-0.5599	-0.1691	-0.6487	0.001
	110.0	0.1546	-0.0217	-0.0870	0.008
	120.0	0.1628	-0.0225	-0.0483	0.005
	130.0	0.1472	-0.0114	-0.0375	0.005
140.0	0.1521	-0.0613	-0.1795	0.001	
313.15	0.1	0.6943	0.1217	-0.0449	0.009
	10.0	0.6246	0.1057	0.1280	0.012
	20.0	0.5012	0.0892	0.1045	0.013
	30.0	0.4493	0.0679	0.1708	0.014
	40.0	0.3708	0.0670	0.1200	0.015
	50.0	0.3350	0.0419	0.1579	0.014
	60.0	0.2794	0.0251	0.0990	0.015
	70.0	0.3329	0.1611	0.2678	0.013
	80.0	0.3090	0.1304	0.2884	0.014
	90.0	0.2833	0.1085	0.2411	0.016
	100.0	0.0006	0.0004	-0.0033	0.000
	110.0	0.2527	0.0829	0.2753	0.012
	120.0	0.2063	0.0930	0.2492	0.012
	130.0	0.2032	0.0849	0.2287	0.012
140.0	0.1861	0.0652	0.2334	0.013	
333.15	0.1	1.3973	0.6619	0.8323	0.025
	10.0	1.2254	0.6042	0.8847	0.019
	20.0	1.0507	0.5294	0.8225	0.016
	30.0	0.9438	0.5003	0.7971	0.014
	40.0	0.8315	0.4831	0.7345	0.011
	50.0	0.7690	0.4301	0.6841	0.008
	60.0	0.6936	0.4392	0.7085	0.007
	70.0	0.6206	0.4648	0.7298	0.008
	80.0	0.5827	0.4375	0.6652	0.005
	90.0	0.5353	0.4091	0.6437	0.006
	100.0	0.0010	0.0003	-0.0036	0.000
	110.0	0.4813	0.4305	0.4776	0.007
	120.0	0.4445	0.4139	0.4848	0.007
	130.0	0.4106	0.4257	0.4379	0.007
140.0	0.3989	0.4110	0.4192	0.005	



**Tabla 4.44:** (continuación) Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de  $V^E$  a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B04: Dibutil éter (1) + 2-Propanol (2) para las diferentes temperaturas y presiones, y resultados de dichos ajustes.

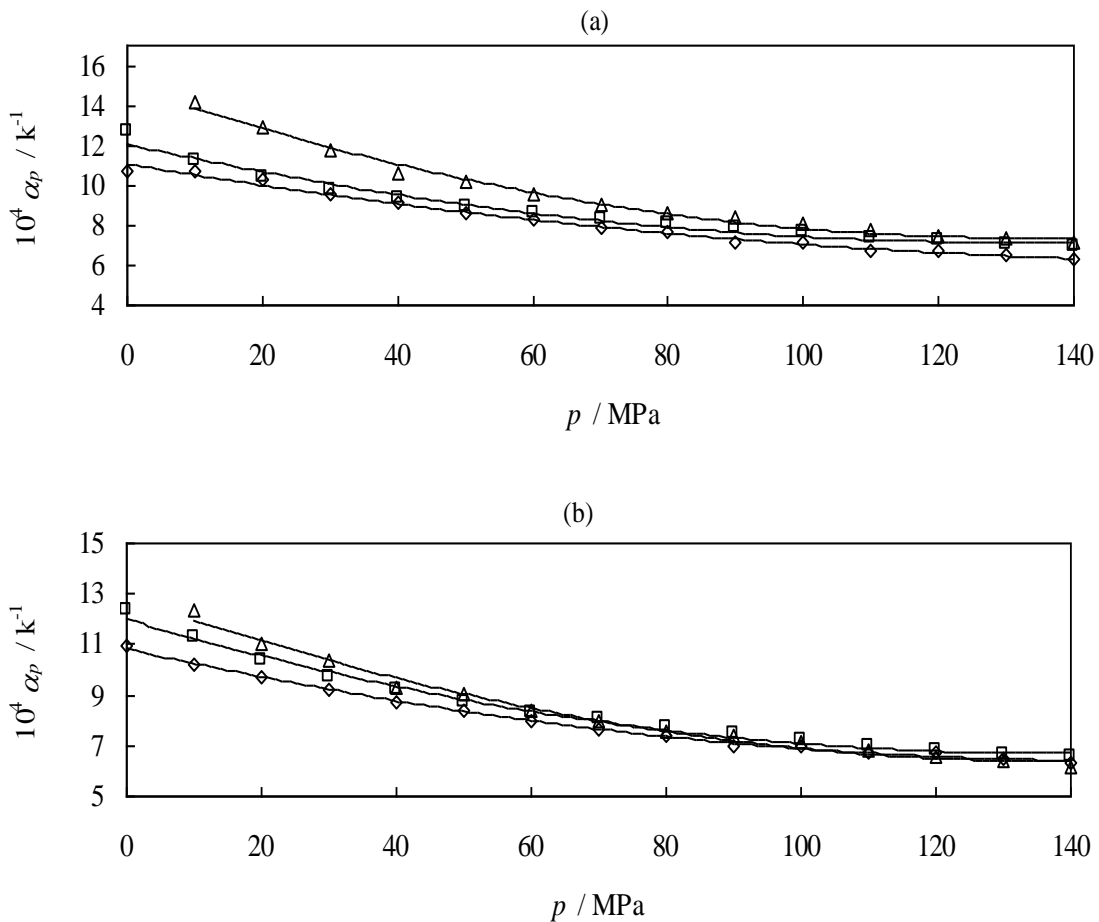
$T / K$	$p / MPa$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
353.15	0.1	2.8112	0.0682	1.4374	0.010
	10.0	2.3933	0.2690	1.1469	0.015
	20.0	2.0368	0.3231	0.9747	0.018
	30.0	1.7786	0.3874	0.8423	0.021
	40.0	1.5999	0.4032	0.7159	0.020
	50.0	1.4474	0.4142	0.6098	0.022
	60.0	1.3074	0.4294	0.5341	0.023
	70.0	1.0722	0.2224	0.2389	0.023
	80.0	0.9848	0.2546	0.2375	0.021
	90.0	0.8934	0.2196	0.1810	0.022
	100.0	0.0025	0.0001	-0.0046	0.000
	110.0	0.8728	0.3904	0.3572	0.026
	120.0	0.8266	0.3907	0.3993	0.028
	130.0	0.6793	0.2238	0.1972	0.027
140.0	0.6933	0.2871	0.2539	0.025	
373.15	10.0	4.2627	-1.3658	3.3950	0.058
	20.0	3.7045	-1.2078	2.8020	0.032
	30.0	3.1980	-0.8987	2.3747	0.026
	40.0	2.8053	-0.7197	2.0401	0.021
	50.0	2.5095	-0.5792	1.7866	0.019
	60.0	2.2622	-0.4323	1.5913	0.018
	70.0	2.1064	-0.1751	1.3519	0.010
	80.0	1.9237	-0.0226	1.2449	0.003
	90.0	1.7513	0.0018	1.1046	0.006
	100.0	0.0026	0.0001	-0.0047	0.001
	110.0	1.5218	0.1377	0.8584	0.006
	120.0	1.3645	0.2942	0.7712	0.009
	130.0	1.2647	0.2756	0.8487	0.015
	140.0	1.1881	0.3022	0.6998	0.013
393.15	10.0	6.1960	-2.5598	4.6162	0.075
	20.0	5.2083	-2.0279	3.7937	0.058
	30.0	4.4771	-1.4459	3.6725	0.045
	40.0	3.9824	-1.1830	3.2419	0.034
	50.0	3.5608	-1.0387	2.8727	0.033
	60.0	3.2434	-0.8548	2.6084	0.027
	70.0	2.9621	-0.6766	2.2587	0.026
	80.0	2.7112	-0.5470	2.0560	0.027
	90.0	2.4994	-0.4479	1.9115	0.025
	100.0	0.0006	0.0004	-0.0033	0.000
	110.0	2.2390	-0.1190	1.5603	0.012
	120.0	2.1000	-0.0614	1.4687	0.010
	130.0	1.9612	0.0248	1.3312	0.007
	140.0	1.8429	0.0706	1.2022	0.005



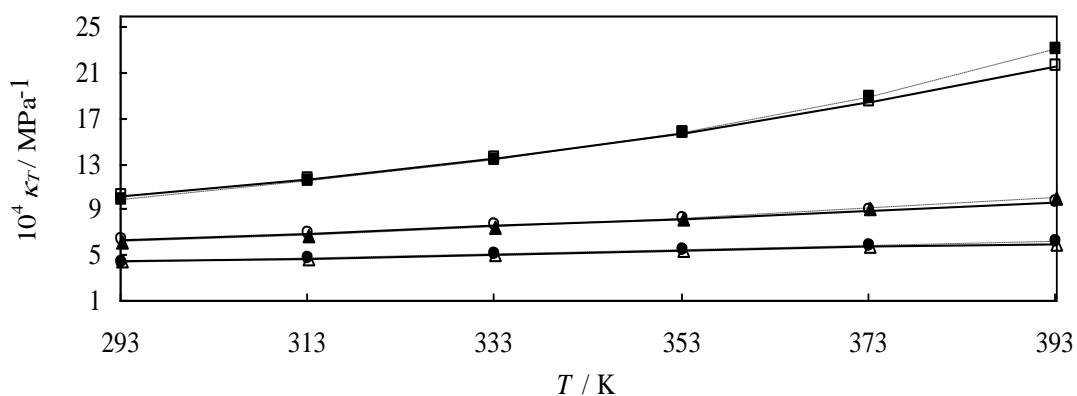
**Figura 4.124:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 2-propanol (2) en función de la temperatura ( $T$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter ( $x_1$ ):

En  $x_1 = 0.1499$  (—); (■) 10 MPa; (▲) 70 MPa; (●) 140 MPa.

En  $x_1 = 0.8477$  (-----); (□) 10 MPa; (Δ) 70 MPa; (○) 140 MPa.



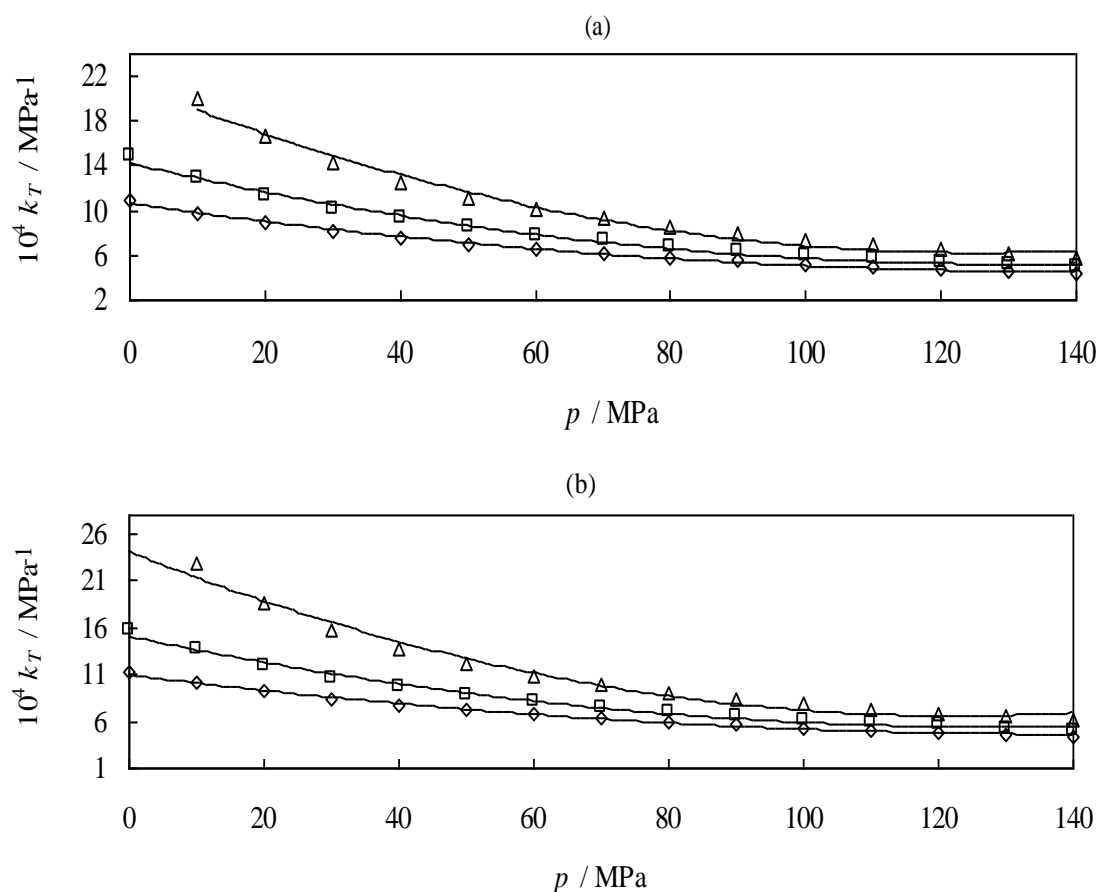
**Figura 4.125:** variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 2-propanol (2) en función de la presión ( $p$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter, (a)  $x_1 = 0$  y (b)  $x_1 = 0.5080$ ; (◇) 293.15 K; (□) 333.15 K; (Δ) 393.15 K.



**Figura 4.126:** variación de la compresibilidad térmica ( $\kappa_T$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 2-propanol (2) en función de la temperatura ( $T$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter ( $x_1$ ):

En  $x_1 = 0.1477$  (—); (■) 10 MPa; (▲) 70 MPa; (●) 140 MPa.

En  $x_1 = 0.8477$  (-----); (□) 10 MPa; (Δ) 70 MPa; (○) 140 MPa.



**Figura 4.127:** variación de la compresibilidad térmica ( $\kappa_T$ ) de mezcla binaria Dibutil éter (1) + 2-propanol (2) en función de la presión ( $p$ ), por diversas fracciones molares en Dibutil éter, (a)  $x_1 = 0$  y (b)  $x_1 = 0.5080$ : (◊) 293.15 K; (□) 333.15 K; (Δ) 393.15 K.

## 4.4 Discusión de los resultados obtenidos

### 4.4.1 Densidades de los puros

Se han medido en este trabajo las densidades de seis compuestos puros diferentes rangos de presión y temperatura. Las medidas del Laboratorio de Ingeniería Energética de Burgos se han realizado en el rango de presiones 0.1 a 70 MPa, y en las isotermas 293.15, 298.15, 313.15, 328.15 y 343.15 K. Las medidas del Laboratorio de Fluidos Complejos de Pau se han hecho en el rango de presiones 0.1 hasta 140 MPa (cada 10 MPa), y en las isotermas 293.15 K hasta 393.15 K, con la excepción del 1-Butanol y 1-Hexanol, medidos en el rango de temperaturas 293.15 hasta 403.15 K.

Los valores experimentales obtenidos muestran una tendencia creciente de la densidad con el aumento de la presión y decreciente al aumentar la temperatura. Los resultados para todos los compuestos puros presentan un acuerdo mejor que 0.002 % en su ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada.

La comparación de los valores experimentales de la densidad de los compuestos puros con la mayoría de los recogidos en la literatura presenta un buen acuerdo con desviaciones inferiores a la incertidumbre estimada de la medida de la densidad, con excepción de los datos del DIPE que son ligeramente superiores.

### 4.4.2 Densidades y volúmenes molares en exceso de sistemas binarios

Los sistemas binarios estudiados en este trabajo son mezclas compuestas por DBE + alcohol (1-Butanol, 1-Propanol, 1-Hexanol, 2-Propanol) y DIPE + 1-Propanol.

Las medidas de los sistemas DBE + 1 Butanol y DBE + 1-Propanol se han realizado en el Laboratorio de Ingeniería Energética de Burgos y se han vuelto a medir en el Laboratorio de Fluidos Complejos de Pau, pero en un rango más amplio de presiones y temperaturas, como se indica en el anterior párrafo de los compuestos puros. Estos sistemas binarios fueron medidos en el Laboratorio de I. E. de Burgos en 9 composiciones diferentes, cubriendo todo el intervalo de composiciones ( $0.1 \leq x_1 \leq 0.9$ , cada 0.1) y también se ha medido en el Laboratorio de F. C de Pau en 5 composiciones ( $x_1 = 0.15, 0.325, 0.5, 0.675, 0.85$ ).

Para los sistemas compuestos citados arriba se calcularon los volúmenes molares de exceso en todo el intervalo de temperaturas, presiones y composiciones medidos,

usando la expresión fundamental (Ecu.3.3) y después estos valores se ajustan con la ecuación de Redlich Kister.

La incertidumbre en los volúmenes de exceso se estima en  $\pm 0.1 \%$  para los dos equipos de medida utilizados. Utilizando la ecuación (4.6), se ha considerado que los volúmenes molares de exceso tienen como variables las fracciones molares de los compuestos, la densidad de la mezcla, y los volúmenes molares de los compuestos puros. La ecuación para calcular la incertidumbre en los volúmenes molares en exceso queda expresada de la siguiente forma:

$$U(V_M^E) = 2 \left[ \left( \frac{M_1}{\rho_{mez}} - V_{m1} \right)^2 u(x_1)^2 + \left( \frac{M_2}{\rho_{mez}} - V_{m2} \right)^2 u(x_2)^2 + \left( \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{(\rho_{mez})^2} \right)^2 u(\rho_{mez})^2 + (x_1)^2 u(V_{m1})^2 + (x_2)^2 u(V_{m2})^2 \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

### Binario B01: DBE + 1-Butanol

Para los datos medidos en el L. I. E de Burgos, la desviación máxima de la densidad entre el valor experimental y el calculado se produce a  $T = 293.15 \text{ K}$  y  $p = 5 \text{ MPa}$  para  $x_1 = 0.9$ . Sin embargo,  $x_1 = 0.9$  es el único punto de datos con la desviación absoluta igual a  $0.05 \%$ . Para los datos medidos en el Laboratorio de F. C. de Pau, la desviación máxima se produce a  $T = 293.15 \text{ K}$  y  $p = 30 \text{ MPa}$  para  $x_1 = 0.325$  con una MD =  $0.12 \%$ , así que entre 445 datos medidos, 444 de ellos tienen una desviación absoluta menor o igual a  $0.07 \%$ .

De la observación del conjunto de Figuras de  $V^E$  en función de las fracciones molares, se deduce que los volúmenes de exceso de la mezcla binaria son negativos en todo el rango de composiciones en las temperaturas entre  $283.15$  y  $333.15 \text{ K}$ . De forma general, esto se debe al mejor empaquetamiento de las moléculas. A  $343.15 \text{ K}$ , las curvas son sigmoides. Al aumentar la temperatura y la presión, los  $V^E$  se vuelven positivos a partir de  $x_1 = 0.8$ , observándose un cruzamiento de los volúmenes molares en exceso aproximadamente en  $x_1 = 0.6$ . Este comportamiento indica que hay un cambio en el tipo de interacciones presentes en este sistema. Por ejemplo, a composiciones inferiores a  $x_1 = 0.8$ , donde los volúmenes molares en exceso son negativos, existen interacciones entre las moléculas, y, a composiciones mayores a  $x_1 = 0.8$ , los  $V^E$  positivos se deben a que hay mayor influencia de las fuerzas de dispersión entre las moléculas y a la ruptura de los puentes de hidrógeno.

*Mozo et al. 2008* es la única referencia de la literatura en que se ha medido este sistema a diferentes temperaturas (293.15, 298.15 y 303.15 K) y a presión atmosférica. Las figuras 4.15 y 4.65 muestran que los datos  $V^E$  a 293.15 K y a 298.15 K y presión atmosférica están de acuerdo con los valores de  $V^E$  de este trabajo.

#### Binario B02: DBE+ 1-Propanol

La mayor desviación entre el valor experimental y el calculado de las densidades medidas en el Laboratorio I. E de Burgos se produce a  $T = 293.15$  K y  $p = 10$  MPa para  $x_1 = 0.8$  con una MD = 0.034 %. Para las densidades medidas en el Laboratorio F. C de Pau, la desviación máxima se produce en  $x_1 = 0.15$  con una MD = 0.063 %, y el resto de las desviaciones son menores que 0.06 %. Al igual que para el caso del sistema DBE + 1-Butanol, los  $V^E$  son negativos en todo el rango de composiciones en las temperaturas inferiores a 343.15 K, y a partir de esta temperatura y  $x_1 = 0.4$  la curva se vuelve positiva.

#### Binario B03: DBE+ 1-Hexanol

La desviación entre el valor experimental y el calculado de los datos de densidad medidos revela un gran porcentaje de desviación en  $x_1 = 0.675$  con una MD = 0.25 % y en  $x_1 = 0.85$  con una MD = 0.09 %.

El ajuste de los valores de  $V^E$  con la ecuación de Redlich-Kister se hizo sin el punto  $x_1 = 0.675$ , porque la desviación standard era demasiado grande.

Las figuras de  $V^E$  en función de la fracción molar  $x_1$  muestran valores negativos de los volúmenes de exceso en todo el rango de composiciones, aumentando en valor absoluto conforme aumenta la temperatura.

La comparación entre los valores molares de exceso presentados en este trabajo y los de Mozo et al. 2008 a la temperatura de 293.15 K y presión de 0.1 MPa, muestra un débil acuerdo entre ambos conjuntos de datos.

#### Binario B04: DBE+ 2-Propanol

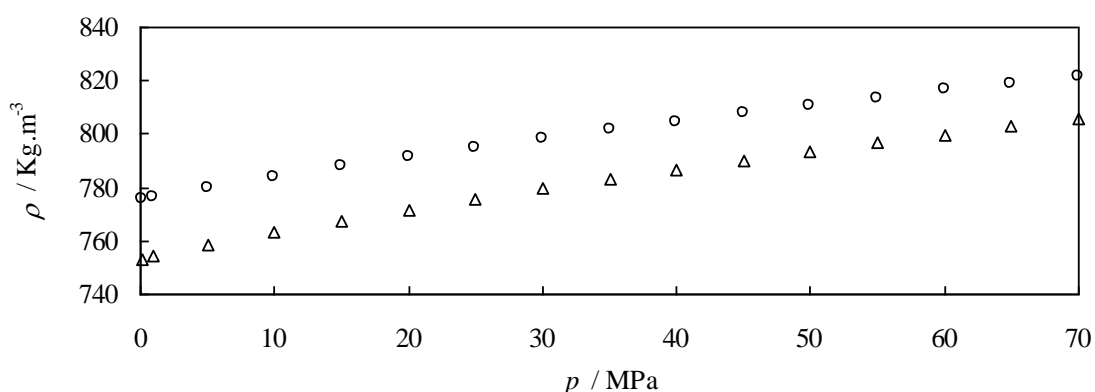
Este sistema muestra un buen acuerdo en su ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada con una MD = 0.09 % a  $x_1 = 0.15$ , y también los valores experimentales del volumen de exceso para las diferentes presiones muestran un buen ajuste a la ecuación de Redlich-Kister.

Los volúmenes des exceso son siempre positivos, decrecientes con la presión y crecientes con la temperatura.

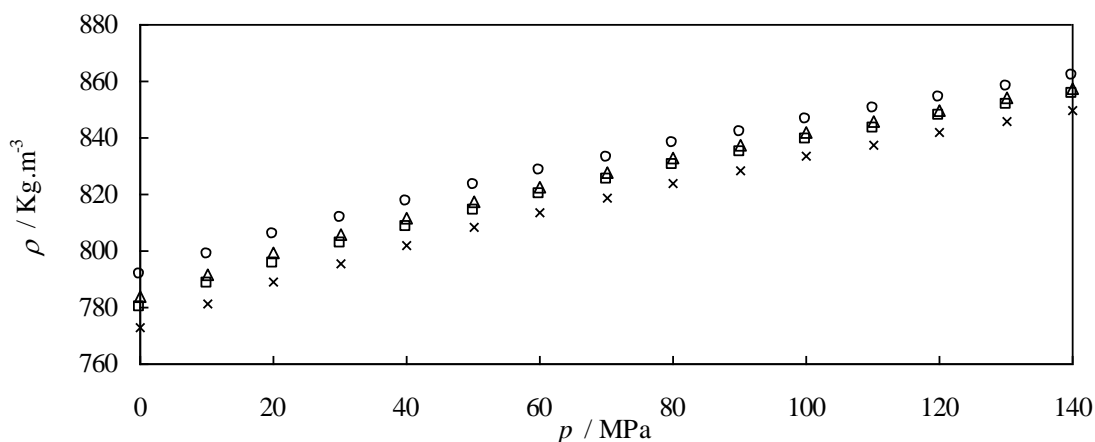
### Binario B05: DIPE+ 1-Propanol

Las mediciones de densidades para la mezcla binaria DIPE + 1-Propanol fueron realizadas en el Laboratorio de I. E de Burgos a las siguientes composiciones:  $0.1 \leq x_1 \leq 0.9$ . Las mediciones fueron realizadas a temperaturas de 283.15 a 343.15 K y a presiones hasta 70 MPa.

El volumen de exceso es negativo en todo el intervalo de concentración, su valor absoluto crece con la temperatura, decrece al aumentar la presión y, con una apreciable asimetría, posee valores máximos del volumen de exceso para  $x_1 = 0.40$ . Los valores experimentales del volumen de exceso para las diferentes temperaturas y presiones muestran un buen ajuste a la ecuación de Redlich-Kister.



**Figura 4.128** Densidades de la composición 1-Propanol mezclado con :( $\Delta$ ) DIPE, ( $\circ$ ) DBE a 293.15 K



**Figura 4.129** Densidades de la composición ( $x_1 = 0.5$ ) DBE mezclado con :( $\times$ ) 2-Propanol, ( $\square$ ) 1-Propanol, ( $\Delta$ ) 1-Butanol, ( $\circ$ ) 1-Hexanol a 293.15 K

Las Figuras de la densidad de todos los sistemas muestran que, como el intervalo de temperatura considerado aquí es lo suficientemente grande, la variación de la densidad en función de la temperatura no es lineal (en particular, a baja presión), lo que justifica el uso de la ecuación (3.25). Siguiendo el mismo comportamiento, la densidad aumenta cuando aumenta la presión. La forma de las curvas isotérmicas de la densidad en comparación con la presión es compatible con la relación logarítmica utilizada en la relación de Tait para modelar la influencia de la presión sobre la densidad.

Para mezclas de un éter con un determinado alcohol, por ejemplo 1-Propanol, a temperatura constante, vemos en la Figura 4.128 que  $\rho_{(DIPE+ 1-Propanol)} < \rho_{(DBE+ 1-Propanol)}$ , y para mezclas de un mismo éter, por ejemplo DBE, y un alcohol a temperatura constante, se ve en la figura 4.129 que:

$$\rho_{(DBE+ 2-Propanol)} < \rho_{(DBE+ 1-Propanol)} < \rho_{(DBE+ 1-Butanol)} < \rho_{(DBE+ 1-Hexanol)}$$

Observamos que la densidad de la mezcla binaria aumenta con el tamaño de la cadena del alcohol y con la del éter (número de átomos de carbono), y también que decrece con el alcohol de cadena ramificada en el caso de 2-Propanol.

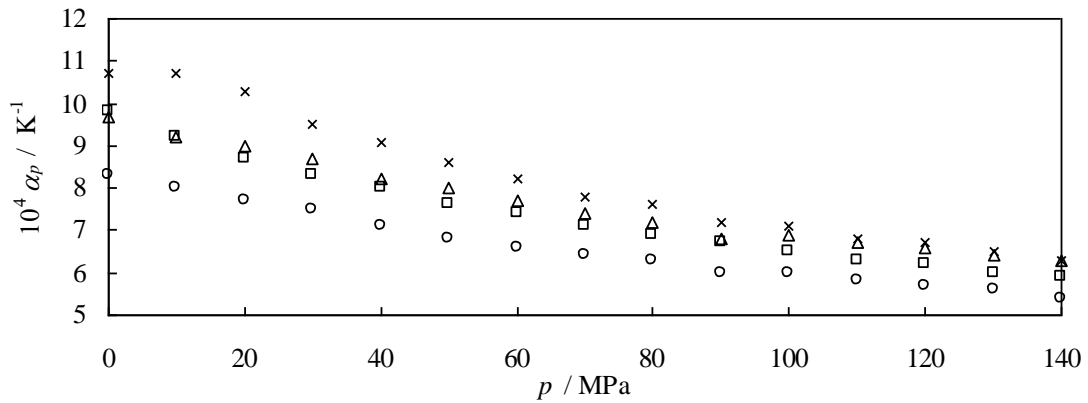
Para las mezclas del DBE con alcohol de cadena más larga, 1-Hexanol, el volumen de exceso es siempre negativo para todas ellas y en todo el intervalo de composición, mientras que para las mezclas con alcoholes intermedios presentan curvas sigmoideas. A medida que aumenta el tamaño del alcohol en la mezcla, el volumen de exceso es cada vez más negativo.

Sobre los volúmenes molares en exceso se ha sugerido que los valores negativos  $V^E$  indican interacciones específicas como son enlaces de puente de hidrogeno. El aumento de la temperatura ocasiona que los puentes de hidrogeno de los alcoholes se rompan, formando cavidades en la mezcla, trayendo como consecuencia que los volúmenes en exceso aumentan negativamente. También valores grandes en los volúmenes de exceso son producto de la diferencia del tamaño entre las moléculas que forman la mezcla, mientras que valores positivos sugieren que las fuerzas dominantes son las de dispersión. Encontramos esta tendencia en el caso de los sistemas binarios que contienen el mismo alcohol y difieren en el éter.

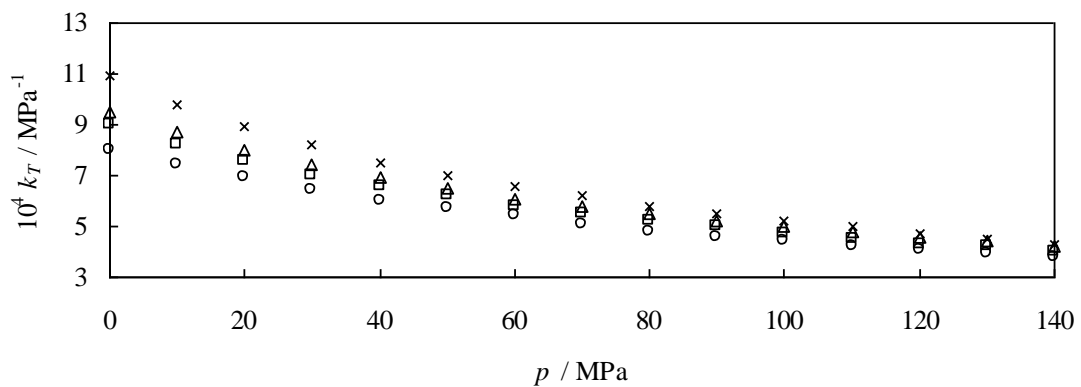


### 4.4.3 Propiedades derivadas

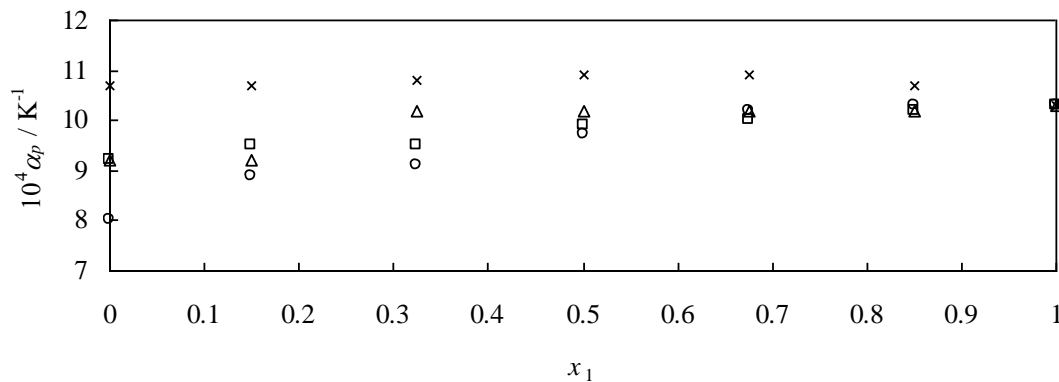
A partir de los resultados tabulados y graficados, se observa que para todas las mezclas binarias éter + alcohol, al aumentar la temperatura a una presión constante,  $\alpha_p$  y  $\kappa_T$  aumentan, y cuando la presión aumenta a temperatura constante,  $\alpha_p$  y  $\kappa_T$  disminuyen.



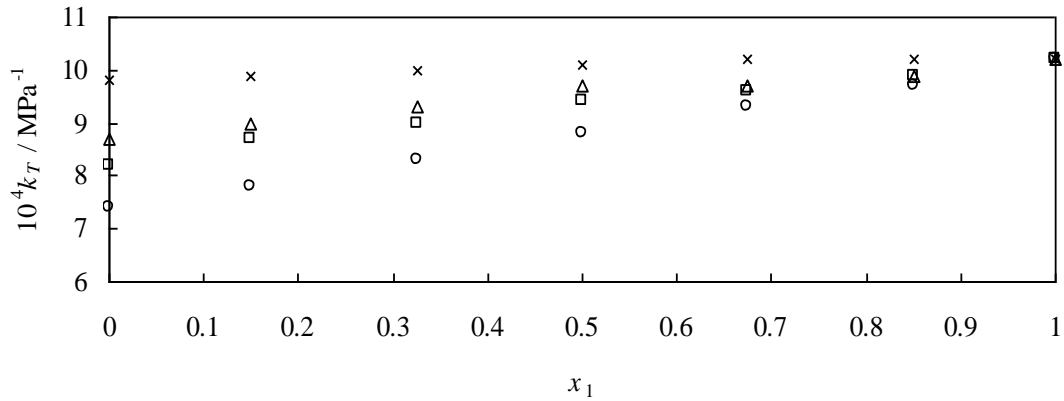
**Figura 4.130:** Variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de los puros de n-Alcoholes en función de la presión ( $p$ ) a 293.15K; (x) 2-Propanol; ( $\Delta$ ) 1-Propanol; ( $\square$ ) 1-Butanol; ( $\circ$ ) 1-Hexanol.



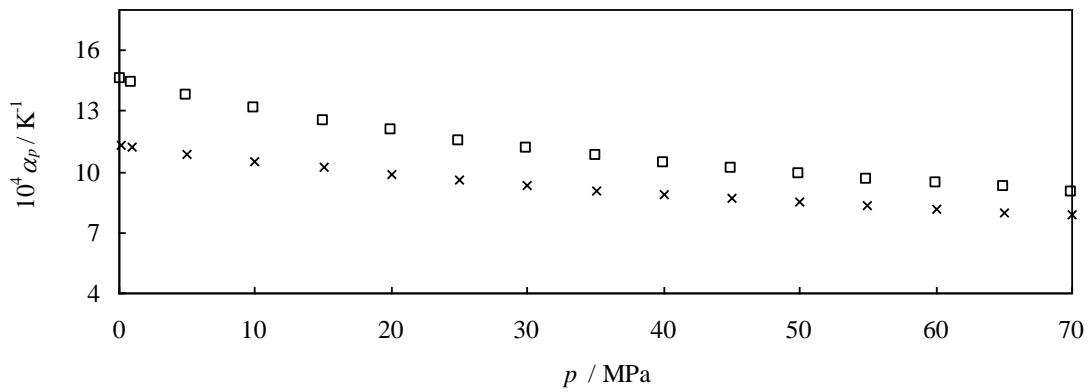
**Figura 4.131:** variación de la compresibilidad térmica ( $\kappa_T$ ) de los puros de n-Alcoholes en función de la presión ( $p$ ) a 293.15K; (x) 2-Propanol; ( $\Delta$ ) 1-Propanol; ( $\square$ ) 1-Butanol; ( $\circ$ ) 1-Hexanol.



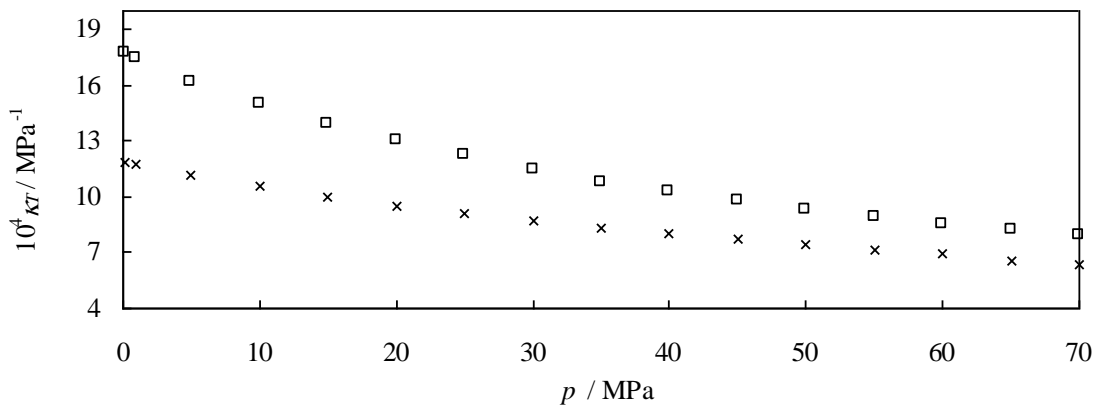
**Figura 4.132:** Variación de la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) de las mezclas binarias en función de la fracción molar en Dibutil éter a 293.15 K y a 10MPa; (x) DBE + 2-Propanol; ( $\Delta$ ) DBE + 1-Propanol; ( $\square$ ) DBE + 1-Butanol; ( $\circ$ ) DBE + 1-Hexanol.



**Figura 4.133:** variación de la compresibilidad térmica ( $\kappa_T$ ) de las mezclas binarias en función de la fracción molar en Dibutil éter a 293.15 K y a 10 MPa: ( $\times$ ) DBE + 2-Propanol; ( $\Delta$ ) DBE + 1-Propanol; ( $\square$ ) DBE + 1-Butanol; ( $o$ ) DBE + 1-Hexanol.



**Figura 4.134:** Variación de la expansión isobárica ( $\alpha_p$ ) de los puros de los éteres en función de la presión ( $p$ ) a 298.15 K; ( $\times$ ) DBE; ( $\square$ ) DIPE.



**Figura 4.135:** Variación de la compresibilidad térmica ( $\kappa_T$ ) de los puros de los éteres en función de la presión ( $p$ ) a 298.15 K; ( $\times$ ) DBE; ( $\square$ ) DIPE.

Para los compuestos puros de los n-alcohol, a una ( $p$ ,  $T$ ) fijadas, las figuras 4.130 y 4.131 muestran que:

$$\alpha_p (1\text{-Hexanol}) \leq \alpha_p (1\text{-Butanol}) \leq \alpha_p (1\text{-Propanol}) \leq \alpha_p (2\text{-Propanol})$$

y tenemos la misma tendencia con  $\kappa_T$ . Esta clasificación de los n-alcohol puros puede justificarse por consideraciones sobre las estructuras moleculares.

La molécula de 2-Propanol tiene una estructura ramificada y los puentes de hidrógeno entre las moléculas asociadas le confieren más volumen libre. El 1-Hexanol con su cadena carbónica más larga presenta menos volumen libre. Cuando el volumen libre es más elevado, se garantiza una expansión isobárica y compresión isotérmica superior, así, se justifica la clasificación de  $\alpha_p$  y  $\kappa_T$ . En el caso de los compuestos puros tipo éter Fig. 4.134 y 4.135, tenemos  $\alpha_p (\text{DBE}) \leq \alpha_p (\text{DIPE})$  y  $\kappa_T$  sigue la misma clasificación. Esto se explica porque la molécula del DBE, con su estructura en cadena carbónica más larga, presenta un volumen libre menos elevado en la fase líquida, por lo tanto su compresión y su dilatación son menos elevadas.

La Figura 4.132 muestra las variaciones de la expansión isobárica  $\alpha_p$  de 4 mezclas binarias DBE (1) + n-Alcohol (2) en función de la fracción molar ( $x_1$ ), para una temperatura de 293.15 K y una presión de 10 MPa.

La Figura 4.133 muestra las variaciones de la compresibilidad térmica  $\kappa_T$  de 4 mezclas binarias DBE (1) + n-Alcohol (2) en función de la fracción molar ( $x_1$ ), para una temperatura de 293.15 K y una presión de 10 MPa.

Estas dos Figuras muestran que, a cada composición de la mezcla,  $\alpha_p$  y  $\kappa_T$  aumentan con el compuesto más compresible y dilatado. Zeberg-Mikkelsen C. K. (*Zeberg-Mikkelsen et al. 2005*) explica estas tendencias como producto de la variación de distancia molecular en el seno del volumen libre del líquido.

Las variaciones de  $\alpha_p$  en función de la fracción molar en éter ( $x_1$ ) no son monótonas para todas las mezclas binarias a ( $p, T$ ) fijadas, y presentan máximos, y el mismo comportamiento se da para  $\kappa_T$  de las mezclas.

## 4.5 Referencias

- Albert, H. J., Gates J. A., Robert, Wood R. H., Grolier J. P. E., Densities of toluene, of butanol and of their binary mixtures from 298 K to 400 K, and from 0.5 to 20.0 MPa, *Fluid Phase Equilib.* (1985) 20, 321-330.
- Al-Hayan M.N.M., Abdul-Haq M. Abdul-latif, Excess molar volumes and viscosities of (1, 1, 2, 2-tetrabromoethane + 1-alkanols) at  $T = (293.15 \text{ and } 303.15) \text{ K}$ , *J. Chem. Thermodynamics* (2006) 38, 68–74.
- Anil Kumar Nain, Rajni Sharma, Anwar Ali, Densities and volumetric properties of binary mixtures of methyl acrylate with 1-alkanols (C4–C10) at different temperatures, *J. Mol. Liq.* (2011) 158,139-144.
- Arce A., Rodríguez H., Rodríguez O., Soto A., (Liquid + liquid) equilibrium of (dibutyl ether + methanol + water) at different temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* (2005) 37, 1007–1012.
- Audonnet F. and Pádua A. A. H., Density and Viscosity of Mixtures of n-Hexane and 1-Hexanol from 303 to 423 K up to 50 MPa, *Inter. J. of Therm.*(2002) 23, 6.
- Awwad Akl M., Hatem M. Alsyouri, Malyuba A. Abu-Daabes b, Kifah A. Jbara, Densities and volumetric properties of (N-(2-hydroxyethyl)morpholine + ethanol, + 1-propanol, + 2-propanol, + 1-butanol, and + 2-butanol) at (293.15, 298.15, 303.15, 313.15, and 323.15) K, *J. Chem. Thermodynamics* (2008) 40, 592–598.
- Carballo E., Peleteiro J., Cerdeirifia C.A., C.A. Tovar, J.L. Legido, Ability of the Nitta-Chao model for the prediction of pressure and temperature dependence of the volumetric properties of n-alkane + 1-alkanol systems, *Fluid Phase Equilib.* (1997) 133, 45-55.
- Cibulka I., Saturated liquid densities of 1-alkanols from C<sub>1</sub> to C<sub>10</sub>, and n-alkanes from C<sub>5</sub> to C<sub>16</sub>: a critical evaluation of experimental data, *Fluide Phase Equilibria*, (1993) 89, 1-18.
- Cibulka I., Zikova M., Liquid Densities at Elevated Pressures of 1-Alkanols from C<sub>1</sub> to C<sub>10</sub>: A Critical Evaluation of Experimental Data, *J. Chem. Eng. Data*, (1994) 39, N° 4, 876-886.

- Cibulka I. and L. Hnedkovsky, Liquid densities at elevated pressures of n-alkanes from C5 to C16: A critical evaluation of experimental data. *J. Chem. Eng. Data* (1996) 41(4), 657-668.
- Cibulka I., Hnedkovský L., and Takagi T., P-G-T Data of Liquids: Summarization and Evaluation. 3. Ethers, Ketones, Aldehydes, Carboxylic Acids, and Esters, *J. Chem. Eng. Data* (1997) 42, 2-26.
- Cibulka, I. and T. Takagi. pρT Data of Liquids: Summarization and Evaluation. 5. Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* (1999) 44, 411-429.
- Cibulka I., Hnědkovský L. and Takagi T., P-ρ-T Data of Liquids, Summarization and Evaluation. 4. Higher 1-Alkanols (C11, C12, C14, C16), Secondary, Tertiary, and Branched Alkanols, Cycloalkanols, Alkanediols, Alkanetriols, Ether Alkanols, and Aromatic Hydroxy Derivatives, *J. Chem. Eng. Data* (1997) 42, 415-433.
- Claus K. Zéberg-Mikkelsen and Simon I. Andersen, Density Measurements under Pressure for the Binary System 1-Propanol + Toluene, *J. Chem. Eng. Data* (2005) 50 (2), 524-528.
- Domańska U., Lachwa J., Letcher T. M., Excess molar volumes, and excess molar enthalpies of (N-methyl-2-pyrrolidinone + an ether) at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* (2002) 34, 885-893.
- Fong-Meng Pang , Chye-Eng Seng , Tjoon-Tow Teng , Ibrahim M.H.; Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K, *J. Mol. Liq.* (2007) 136, 71-78.
- Garg S. K., Banipal T. S., and Ahluwalia J. C., Densities, Molar Volumes, Cubic Expansion Coefficients, and Isothermal Compressibilities of 1-Alkanols from 323.15 to 373.15 K and at Pressures up to 10 MPa, *J. Chem. Eng. Data* (1993) 38, 227-230.
- George, J., Sastry, N. V., Densities, excess molar volumes at  $T = (298.15 \text{ to } 313.15) \text{ K}$ , speeds of sound, excess isentropic compressibilities, relative permittivities, and deviations in molar polarizations at  $T = (298.15 \text{ and } 308.15) \text{ K}$  for methyl methacrylate + 2-butoxyethanol or dibutyl ether + benzene, toluene, or pxylene, *J. Chem. Eng. Data* (2004) 49, 1116-1126.

- Govender U. P.; Letcher T. M.; Garg S. K.; Ahluwalia J. C., Effect of Temperature and Pressure on the Volumetric Properties of Branched and Cyclic Ethers. *J. Chem. Eng. Data* (1996) 41, 147- 150.
- Ihmels E. C. and Gmehling J., Compressed Liquid Densities of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE), Ethyl tert-Butyl Ether (ETBE), and Diisopropyl Ether (DIPE), *J. Chem. Eng. Data* (2002) 47, 1307-1313.
- Ihmels E. C. and Gmehling J., Liquid Densities and Excess Volumes of Diisopropyl Ether (DIPE) + 1-Butanol Mixtures from 273 to 473 K and Pressures up to 35 MPa, *J. Chem. Eng. Data* (2002) 47 (5), 1314–1319.
- Jiménez E., Segade L., Franjo C., Casas H., Legido J. L., Paz Andrade M. I., Viscosity deviations of ternary mixtures di-n-butyl ether+ 1-propanol + n-octane at several temperatures, *Fluid Phase Equilib.* (1998) 149, 339–358.
- Kubota H., Tanaka Y., and Makita T. , Volumetric Behavior of Pure Alcohols and Their Water Mixtures Under High Pressure, *Inter. J. Thermophy.* (1987) 8, 1.
- Kurnia K. A. and Mutalib M. I., Densities and Viscosities of Binary Mixture of the Ionic Liquid Bis(2-hydroxyethyl)ammonium Propionate with Methanol, Ethanol, and 1-Propanol at T ) (293.15, 303.15, 313.15, and 323.15) K and at  $p = 0.1$  MPa, *J. Chem. Eng. Data* (2011) 56, 79–83
- Lagourette, B., Boned C., et al., Densimeter calibration method versus temperature and pressure, *Meas. Sci. Technol.* (1992) 3, 699-703.
- Lladosa E., Montón J. B., Burguet M. C., Muñoz R., Isobaric vapor–liquid equilibria for the binary systems 1-propyl alcohol + dipropyl ether and 1-butyl alcohol + dibutyl ether at 20 and 101.3 KPa, *Fluid Phase Equilib.* (2006) 247, 47–53.
- Matsuo S. and Makita T., Volumetric Properties of 1-Alkanols at Temperatures in the Range 298-348 K and Pressures up to 40 MPa, *Inter. J. Thermophysics* (1989) 10, No. 4
- Ming-Jer Lee, Ting-Kuei Lin, Yung-Hsiang Pai, and Kuo-Sheng Lin, Density and Viscosity for Monoethanolamine + 1-Propanol, + 1-Hexanol, and + 1-Octanol, *J. Chem. Eng. Data* (1997) 42 (5), 854–857.

- Meng X., Wu J. and Liu Z., Viscosity and Density Measurements of Diisopropyl Ether and Dibutyl Ether at Different Temperatures and Pressures<sup>†</sup>, *J. Chem. Eng. Data* (2009) 54 (9), 2353–2358.
- Monge M., Montaña D. F., Bandrés I., Lafuente C., Royo F. M., Volumetric, acoustic and refractive properties at several temperatures of dibutyl ether + 1-chlorobutane system, *J. Mol. Liq.* (2009) 150, 73–76.
- Mozo I., García de la Fuente I., González J. A. and Cobos J. C., 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* (2008) 53 (3), 857–862.
- Nain A. K. , Sharma R. , Ali A., Densities and volumetric properties of binary mixtures of methyl acrylate with 1-alkanols (C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub>) at different temperatures, *J. Mol. Liq.* (2011) 158, 139-144.
- Pang F. M., Seng C. E., Teng T. T., Ibrahim M. H., Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 to 333.15 K. *J. Mol. Liq.* ( 2007) 136, 71– 78.
- Papaioannou D., Bridakis M., Panayiotou C. G., Excess dynamic viscosity and excess volume of N-butylamine + 1-alkanol mixtures at moderately high pressures, *J. Chem. Eng. Data* (1993) 38 (3), 370–378
- Park S. J., Hwang I. C., Kwak H. Y., Binary Liquid–Liquid Equilibrium (LLE) for Dibutyl Ether (DBE) + Water from (288.15 to 318.15) K and Ternary LLE for Systems of DBE + C<sub>1</sub> ~C<sub>4</sub> Alcohols + Water at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* (2008) 53, 2089–2094.
- Qun-Sheng Li, Ming-Gao Su, and Shui Wang, Densities and Excess Molar Volumes for Binary Glycerol + 1-Propanol, + 2-Propanol, + 1,2-Propanediol, and + 1,3-Propanediol Mixtures at Different Temperatures, *J. Chem. Eng. Data* (2007) 52 (3), 1141–1145
- Riddick, J. A. B., W.B.; Sakano, T.K., *Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, Techniques of Chemistry*, vol. II. New York, Interscience, Wiley (1986).

- Serna A., García de la Fuente I., González J. A., Cobos, J. C., Casanova, C., Excess molar volumes of 1-alcohol + aliphatic monoethers at 298.15 K, *Fluid Phase Equilib.* (1995) 110, 361–367.
- Shama B. Lomte, Madhuri J. Bawa, Machhindra K. Lande and Balasaheb R. Arbad, Densities and Viscosities of Binary Liquid Mixtures of 2-Butanone with Branched Alcohols at (293.15 to 313.15) K, *J. Chem. Eng. Data* (2009) 54 (1), 127–130
- Shahram Ranjbar, Kambiz Fakhri and Jahan B. Ghasemi, Densities and Viscosities of (1-Propanol + 1,2-Dichloroethane), (1-Propanol + Benzaldehyde), (Benzaldehyde + 1,2-Dichloroethane), and (1-Propanol + 1,2-Dichloroethane + Benzaldehyde) Mixtures from  $T = 288.15$  K to 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data* (2009) 54 (12), 3284–3290.
- Stringari P., Scalabrin G. and Richon D., Compressed and Saturated Liquid Densities for the 2-Propanol + Water System, *J. Chem. Eng. Data* (2008) 53 (8), 1789–1795
- Tanaka Y., Matsuda Y., Fujiwara H., Kubota H. and Makita T., Viscosity of (Water + Alcohol) Mixtures Under High Pressure, *Inter. J. of Thermophysics* (1987) 8, No. 2.
- Tanaka R., Toyama S., Excess Molar Volumes and Excess Molar Heat Capacities for Binary Mixtures of Ethanol with Chlorocyclohexane, 1-Nitropropane, Dibutyl Ether, and Ethyl Acetate at the Temperature of 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* (1996) 41, 1455-1458.
- Tovar C. A., Carballo E., Cerdeiriña C. A., Romaní L., Excess molar volumes and excess molar heat capacities of mixtures containing (mono and poly) ethers + ethyl acetate, *J. Chem. Eng. Data* (1997) 42, 1085-1089.
- Ulbig P., Bubolz M., Kornek C., and Schulz S., Excess Volumes of Binary Mixtures Containing Diisopropyl Ether + 1-Butanol or Diisopropyl Ether + Diethyl Ketone and Ethanol + Heptane at High Pressures, *J. Chem. Eng. Data* (1997) 42 (6), 1290.



- Ulbig P., Geyer H., Gross O., and Schulz S., Excess Volumes for Diisopropyl Ether + Butanoic Acid and + Butyl Formate from 298.15 K to 323.15 K at Pressures up to 60 MPa, *J. Chem. Eng. Data* (1998) 43 (2), 175–177.
- Villa S., Riesco N., Carmen F. J., de la Fuente I. G., González J. A., Cobos, J. C., Temperature dependence of excess properties in alcohols + ethers mixtures. I. Excess molar volumes of 1-propanol or 1-hexanol + ethers at 318.15 K, *Thermochim. Acta* (2000) 362, 169-177.
- Wong C. F., Hayduk W., Molecular diffusivities for propene in 1-butanol, chlorobenzene, ethylene glycol, and n-octane at elevated pressures, *J. Chem. Eng. Data*, (1990) 35 (3), 323–328.
- Venkatesu P., Lee M. L., Lin H. M., Volumetric properties of (N,N-dimethylformamide + aliphatic diethers) at temperatures ranging from (298.15 to 358.15) K, *J. Chem. Thermodyn.* (2005) 37, 996-1002.
- Zarei H. A., Asadi S. , Iloukhani H., Temperature dependence of the volumetric properties of binary mixtures of (1-propanol, 2-propanol and 1,2-propanediol) at ambient pressure (81.5 KPa), *J. Mol. Liq.* (2008) 141, 25–30.
- Zeberg-Mikkelsen C. K., Density Measurements under Pressure for the Binary System 1-Propanol + Toluene, *J. Chem. Eng. Data* (2005) 50, 524-528
- Zuñiga-Moreno A., Galicia-Luna L. A., Betancourt-Cárdenas F. F., and Bernal-García J. M., Compressed Liquid Densities and Excess Molar Volumes of CO<sub>2</sub> + Hexan-1-ol Mixtures from (313 to 363) K and Pressures up to 25 MPa, *J. Chem. Eng. Data* (2006) 51, 1723-1730
- Zuñiga-Moreno A., Galicia-Luna L. A., Camacho-Camacho L. E., Compressed liquid densities of 1-butanol and 2-butanol at temperatures from 313 K to 363 K and pressures up to 25 MPa, *J. Chem. Thermodynamics* (2007) 39, 254–260



**DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA**  
**ENTALPÍA DE EXCESO DE MEZCLAS**  
**FLUIDAS MULTICOMPONENTES.**

5.1 Introducción

5.2 Técnica experimental utilizada para la determinación de la entalpía de mezcla

5.3 Procedimiento experimental de medida

5.4 Ajuste de los datos experimentales

5.5 Validación de la técnica de medida

5.6 Expresión de la incertidumbre en la medida

5.7 Referencias



## 5.1 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.

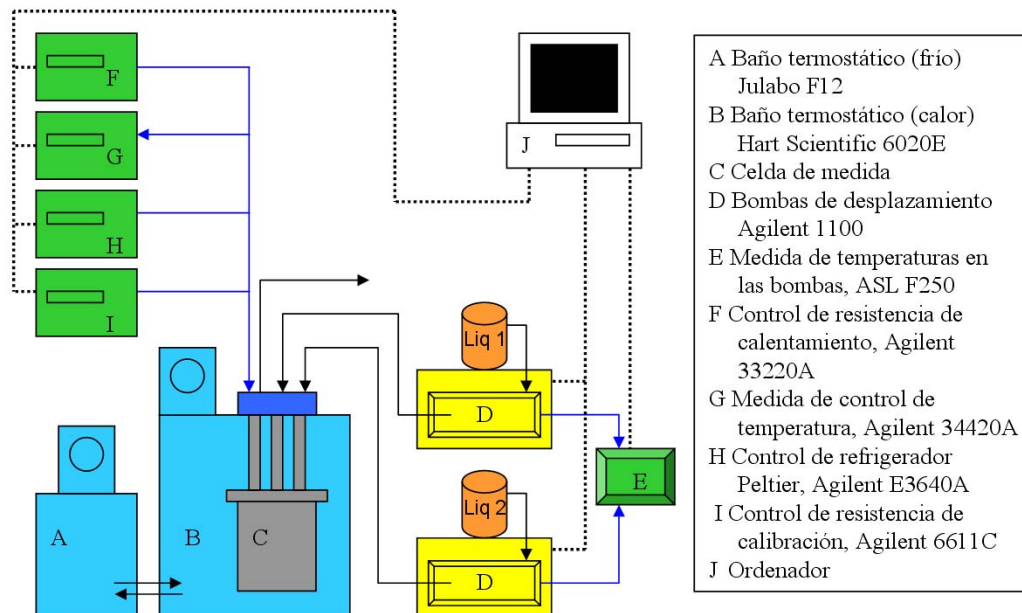
*Calorímetros adiabáticos* en los que no hay pérdidas de calor al exterior; *Calorímetros isotermos* con flujo de calor en los que se provoca una transmisión de calor hacia el exterior; *calorímetros isoperibólicos*, de funcionamiento cuasi-adiabático en los que la temperatura del entorno permanece constante; *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.

## 5.2 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 5.1.



*Figura 5.1: 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  $\pm 25$  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 253.15K o inferiores. La estabilidad en temperatura lograda con este sistema termostático es mejor que  $\pm 0.01$  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  $\pm 25$  mK.

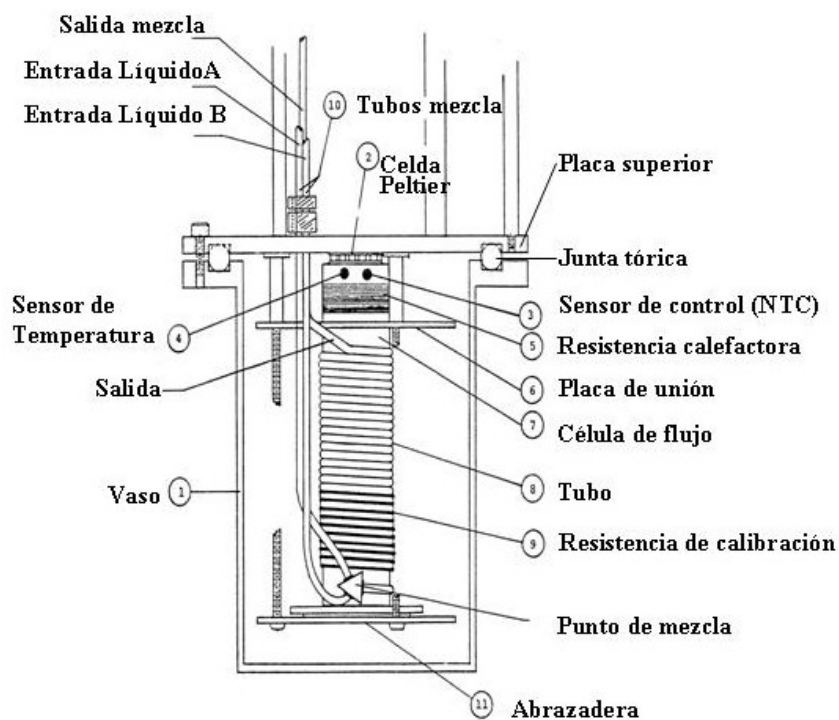


*Figura 5.2: Vista general del equipo experimental para la determinación de la entalpía de mezcla.*

La celda de medida, representada esquemáticamente en la figura 5.3, 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 et al. 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.



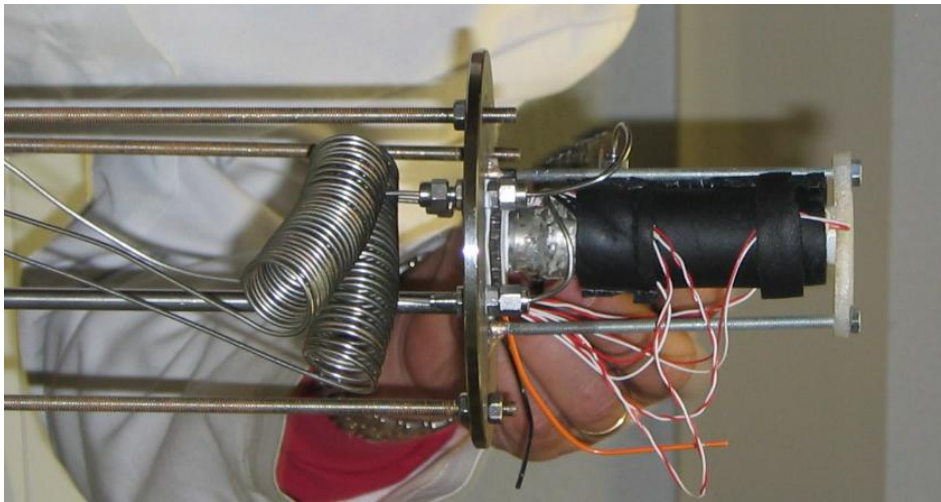
**Figura 5.3:** Esquema de la celda de medida del calorímetro de flujo isoterma

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 5.4, 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 serpentina, 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 250-350 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 5.4: 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:

$$Q_{controlheater} + Q_{mezcla} = Q_{refrigeración} \quad (5.1)$$

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 ( $500 \Omega$ ) 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

$$Q_{controlheater} + Q_{mezcla} + Q_{calibración} = Q_{refrigeración} \quad (5.2)$$

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 (5.2) 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 5.1

**Tabla 5.1:** Características de la instrumentación de control del calorímetro de flujo isoterma.

Baño termostático HART Scientific 6020E	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidad: 27 l.</li> <li>• Rango operación: 20°C - 300°C</li> <li>• Estabilidad en temperatura: <math>\pm 0.001^\circ\text{C}</math> a 40°C</li> </ul>
Baño termostático JULABO F12	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidad: 10 l.</li> <li>• Rango operación: -40°C - 110°C</li> <li>• Estabilidad en temperatura: <math>\pm 0.01^\circ\text{C}</math></li> </ul>
Bomba isocrática Agilent 1100	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rango de flujo: 0.001-10 ml/min</li> <li>• Resolución: 0,001 ml/min.</li> <li>• Exactitud: 0,15%</li> </ul>
Multímetro (NanoVoltímetro/micro-óhmetro) para medida del sensor de control, HP 34420A	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rango de medida empleado: 100 k<math>\Omega</math></li> <li>• Medida a 4 hilos</li> <li>• Precisión medida: (0.0015% de la lectura <math>\pm</math> 0.0003 % del rango de operación)</li> <li>• 5 <sup>1/2</sup> dígitos (20 PLC's)</li> </ul>
Fuente de alimentación de la resistencia de calibración, Agilent-6611C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Valor nominal de salida (0-8V/0-5 A)</li> <li>• Precisión lectura V= 0.03% medida + 2 <math>\mu\text{V}</math> I=0.2% medida +0.5 <math>\mu\text{A}</math></li> </ul>
Alimentación de la resistencia de control, Agilent, modelo 33220ªA	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Exactitud de la amplitud 1 mVpp.</li> <li>• Asimetría onda cuadrada 1% periodo + 5 ns.</li> </ul>
Fuente de alimentación de la célula Peltier, Agilent-E3640A	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Valor nominal de salida (0-8V/0-3 A)</li> <li>• Precisión lectura V= 0.05% medida + 5 <math>\mu\text{V}</math> I=0.15% medida +5 <math>\mu\text{A}</math></li> </ul>

### 5.3. 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.

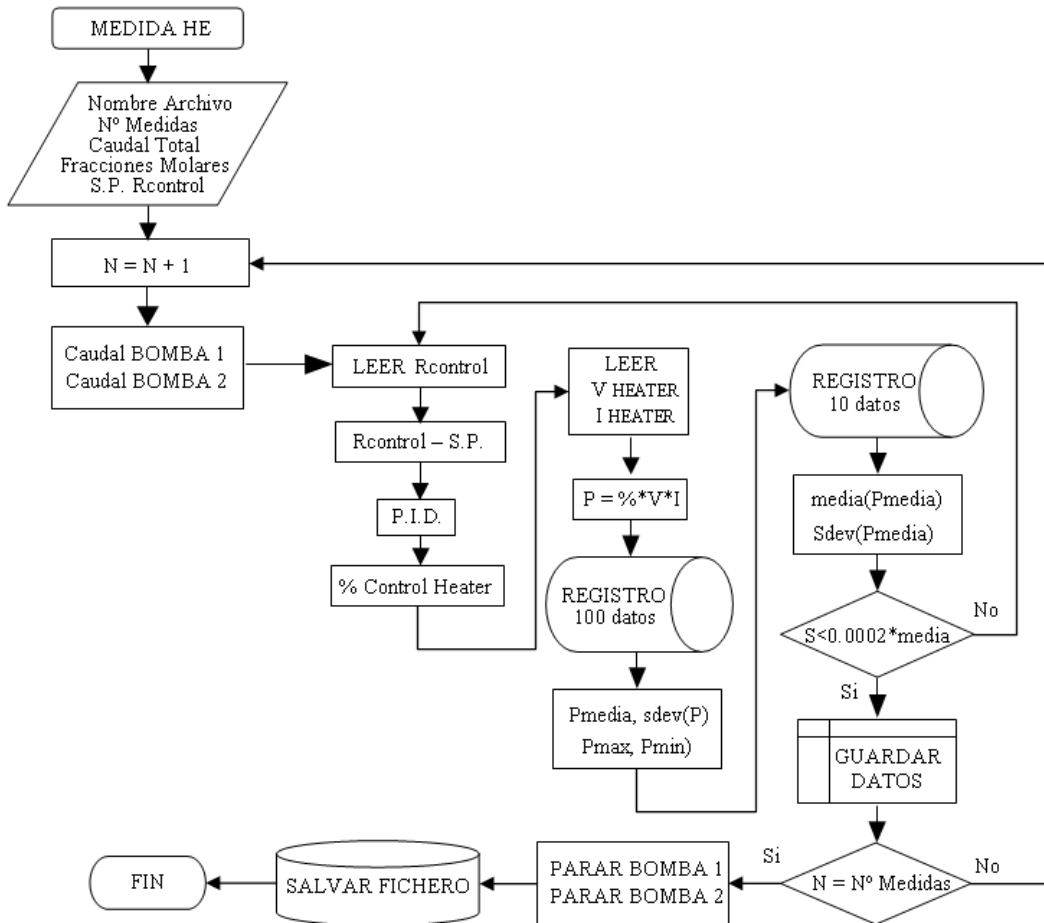
b) Antes de ser utilizados en el calorímetro de flujo isoterma, tanto los compuestos puros como las mezclas preparadas son desgasificados en un baño de ultrasonidos (Marca PSelecta, modelo Ultrason-H), con una frecuencia de 40 kHz, y una potencia de 150 W. Adicionalmente, los líquidos circularán durante todo el experimento por una unidad de desgasificado integrada en el módulo de bombeo (Marca Agilent, serie 1100, modelo G1359A), 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 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 5.5. 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 5.5:** 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 últimos 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.

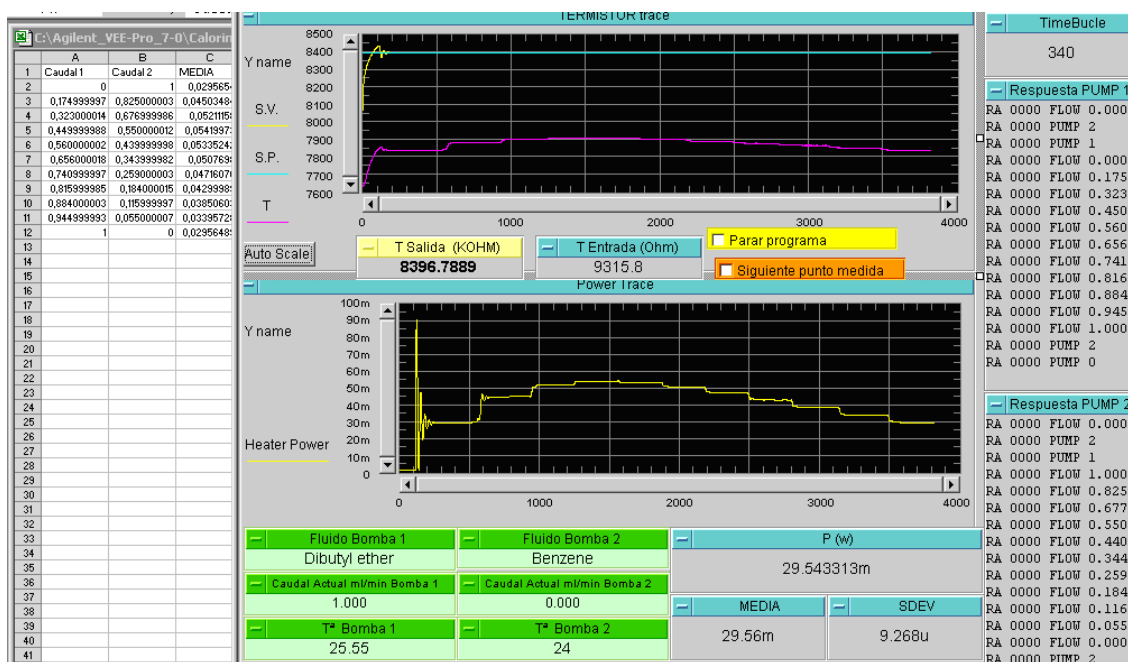


Figura 5.6: Vista del programa de control Medida-HE y datos almacenados en fichero Excel.

e) Para la calibración del efecto del Peltier y del baño termostático sobre el sistema, se utiliza 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.

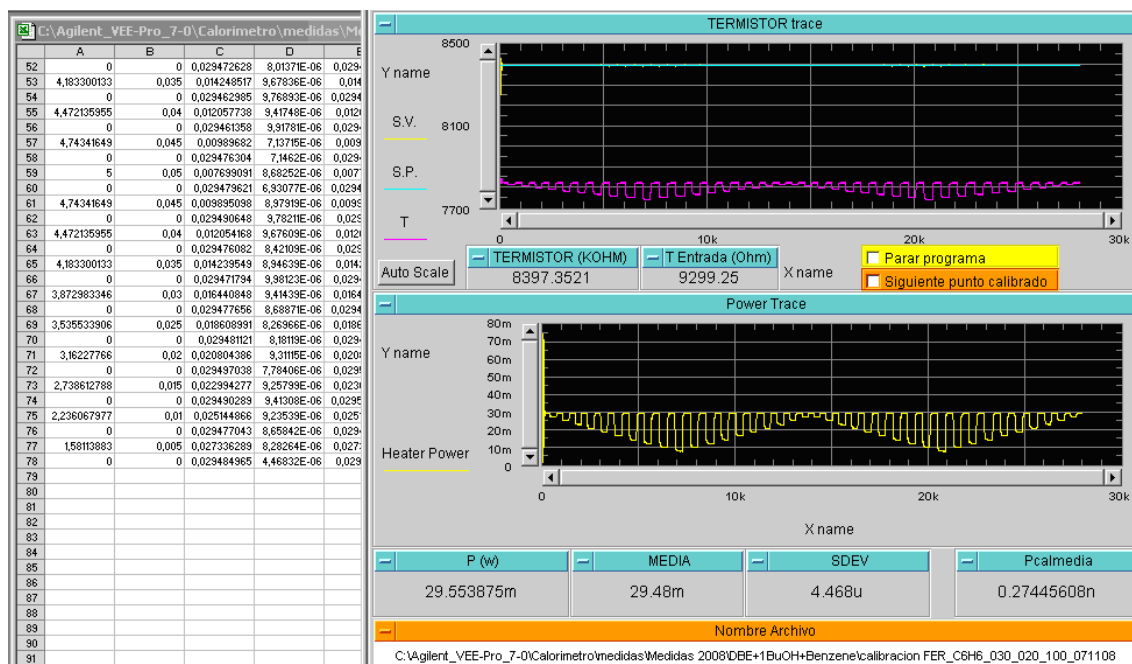


Figura 5.5: Vista del programa Calibración y datos almacenados en fichero Excel.

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:

$$Q_{neta} = a + b \cdot (Q_{lineabase} - Q_{controlheater}) \quad (5.3)$$

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 5.2, 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.

$$rms Q_{neta} = \sqrt{\frac{\sum (Q_{calibracion} - Q_{neta\ calc})^2}{n - p}} \quad (5.4)$$

“ $a$ ” 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 (5.5), 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.

$$H^E = \frac{Q_{mezcla}}{\dot{n}_{mezcla}} = \frac{a + b \cdot (Q_{lineabase} - Q_{controlheater})}{\rho_1(T_{B1}) \cdot \dot{V}_{B1} / M_1 + \rho_2(T_{B2}) \cdot \dot{V}_{B2} / M_2} \quad (5.5)$$

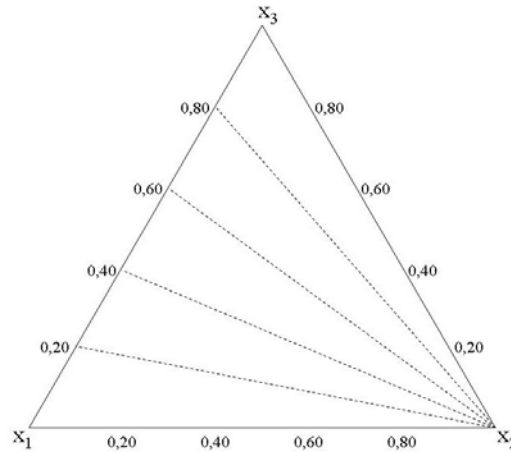
$H^E$  indica, en  $J \cdot mol^{-1}$ , la entalpía de mezcla del sistema para esa composición.  $\rho_i(T_{Bi})$  es la densidad del fluido  $i$ , en  $gr \cdot cm^3$ , calculada a la temperatura de la bomba  $i$ .  $V_{Bi}$  es el caudal volumétrico, en  $cm^3 \cdot s^{-1}$ , impulsado por la bomba  $i$ . Y  $M_1$  y  $M_2$  son las masas moleculares de los respectivos fluidos,  $gr \cdot mol^{-1}$ .

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 5.8.





**Figura 5.8:** 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:

$$H_{ijk}^E = H_{i+jk}^E + (1 - x_i)H_{jk}^E \quad (5.6)$$

#### 5.4 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:

$$H^E = x \cdot (1 - x) \cdot \sum_{i=0}^{n-1} A_i \cdot (2x - 1)^i \quad (5.5)$$

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 et al. 1969*). Simultáneamente, se ha tenido en cuenta la desviación cuadrática media del ajuste obtenido,  $rms$ , definido de la siguiente manera:

$$rms\Delta H^E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i^E - H_{i,calc}^E)^2}{n-p}} \quad (5.8)$$

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:

$$H^E = x_1x_2 \left[ a_{21}x_1 + a_{12}x_2 - \frac{x_1x_2b_{12}b_{21}}{b_{21}x_1 + b_{12}x_2 + x_1x_2(c_{21}x_1 + c_{12}x_2)} \right] \quad (5.9)$$

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:

$$\begin{aligned}
 H^E &= -RT \cdot \sum_{i=1}^n x_i \eta_i \\
 \eta_i &= \frac{\sum_{k=1}^p x_k \tau_{ki} G_{ki} \left[ \alpha \cdot \left( \tau_{ki} - \left( \frac{\sum_{n=1}^p x_n \tau_{ni} G_{ni}}{\sum_{l=1}^n x_l G_{li}} \right) \right) - 1 \right]}{\sum_{l=1}^p x_l G_{li}} \\
 G_{ji} &= \exp(-\alpha \cdot \tau_{ji}) \\
 \tau_{ji} &= (g_{ji} - g_{ii})/RT
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

donde  $g_{ij}$  representa la energía de interacción entre cada par de moléculas  $i$ - $j$ . El término  $\tau_{ii}$  se hace nulo y se consideran los términos  $\tau_{ij}$  como parámetros ajustables a partir de los datos experimentales. El parámetro de no distribución al azar,  $\alpha$ , 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  $\alpha$  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:

$$H^E = \sum_{i=1}^n q_i x_i \cdot \frac{\sum_{j=1}^n \mathcal{G}_j \Delta u_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{j=1}^n \mathcal{G}_j \tau_{ji}} \tag{5.11}$$

siendo,  $\mathcal{G}_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$  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.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad ; \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \tag{5.12}$$

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:

$$H_{123}^E = H_{12}^E + H_{13}^E + H_{23}^E + x_1 x_2 x_3 \Delta H_{123}^E \quad (5.13)$$

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  $\Delta H_{123}^E$  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:

$$\Delta H_{123}^E = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2 + B_3 x_1^2 + B_4 x_2^2 + B_5 x_1 x_2 + B_6 x_1^3 + B_7 x_2^3 + B_8 x_1^2 x_2 + B_9 x_1 x_2^2 + \dots \quad (5.14)$$

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:

$$\Delta H_{123}^E = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2 + B_3 x_1^2 + B_4 x_2^2 + B_5 x_1 x_2 + B_6 x_1^3 + B_7 x_2^3 \quad (5.15)$$

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

$$\Delta H_{123}^E = B_1 x_1 + B_2 x_2 + B_3 x_3 \quad (5.16)$$

## 5.5. 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 5.2 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  $\Delta H^E$ .

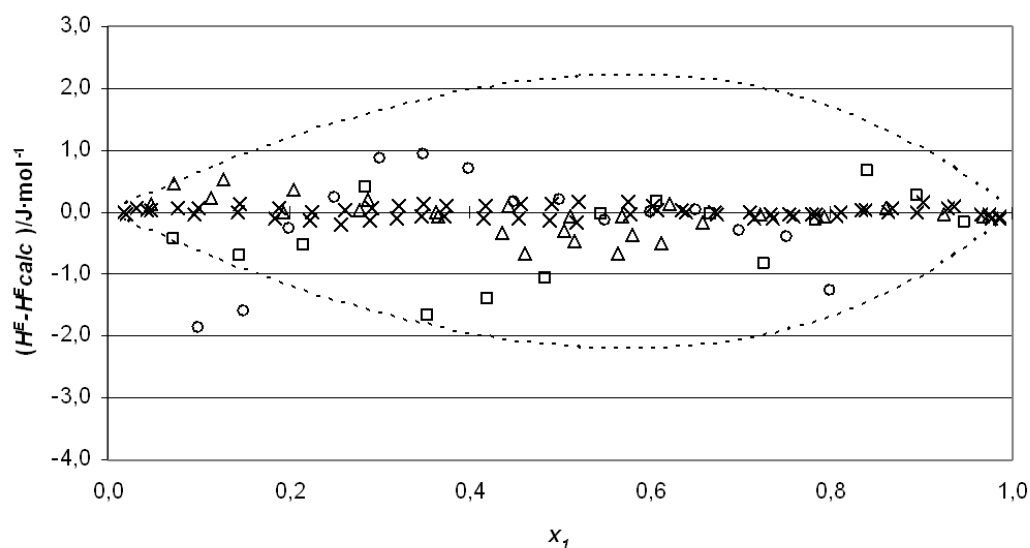
**Tabla 5.2** Resultados del ajuste de cada conjunto de datos a la ecuación de Redlich-Kister.

Técnica Calorimétrica	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	rms $\Delta H^E$ J·mol <sup>-1</sup>	max. $ \Delta H^E $ J·mol <sup>-1</sup>
Ciclohexano (1) + Hexano (2)						
Calorímetro de Desplazamiento Isoterma. <sup>a</sup>	864.7	249.5	99.1	33.2	0.1	0.2
Calorímetro de dilución continua. <sup>b</sup>	863.5	248.8	104.5	31.1	0.2	0.4
Calorímetro de flujo isoterma. <sup>c</sup>	861.6	264.4	103.8		0.8	1.6
Calorímetro de flujo isoterma. <sup>d</sup>	867.2	245.3	63.8	23.7	0.8	1.4

<sup>a</sup>(*Marsh et al. 1969*) <sup>b</sup>(*Murakami et al. 1974*) <sup>c</sup>(*Gmehling et al. 1992*) <sup>d</sup>este 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 5.9 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  $H^E_{calc}$  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 5.9:** 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 Ciclohexano (1) + Hexano (2). (O), Este trabajo; (x), Marsh y Stokes; ( $\Delta$ ), Murakami y Benson; ( $\square$ ), Gmehling y Meents. La entalpía calculada  $H^E_{calc}$  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.

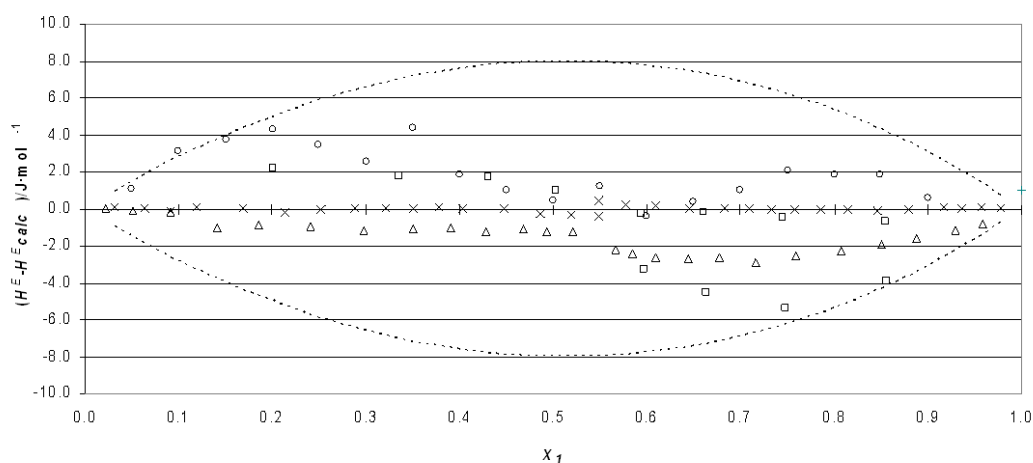
El segundo sistema de comprobación es la mezcla Benceno (1) + Ciclohexano (2) a la temperatura de 298.15 K. de manera similar a lo descrito con el sistema anterior, se ha realizado la comparación entre los datos de Ewing (*Ewing et al., 1973*), Lundberg

(Lundberg 1974) y Savini (Savini et al. 1974) y los de este trabajo. En la Tabla 5.3 y la Figura 5.10 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 5.3** 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 $\Delta H^E$ J·mol <sup>-1</sup>	max. $ \Delta H^E $ J·mol <sup>-1</sup>
Benzeno (1) + Ciclohexano (2)						
Calorímetro de Desplazamiento Isotermo. <sup>e</sup>	3197.1	155.4	121.5	28.5	0.2	0.5
Calorímetro de dilución continua. <sup>f</sup>	3196.7	153.9	123.0		2.0	2.7
Calorímetro de dilución continua. <sup>g</sup>	3190.4	163.5	112.5	36.7	0.3	0.6
Calorímetro de flujo isotermo. <sup>d</sup>	3201.3	171.8	151.5		0.9	2.3

<sup>e</sup>(Ewing et al. 1973) <sup>f</sup>(Lundberg 1974) <sup>g</sup>(Savini et al. 1974) <sup>d</sup>este trabajo



**Figura 5.10:** 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.

## 5.6. 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 5.4.

El cálculo de la entalpía de exceso de una mezcla binaria se establece en la ecuación (5.5), a partir de la potencia calorífica neta suministrada durante la mezcla de fluidos en el calorímetro y el flujo molar de la mezcla.

**Tabla 5.4** 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 <sup>-1</sup>
U(Q <sub>neto</sub> )	Resolución	W	4·10 <sup>-6</sup>	2√3	0.8
	Repetibilidad		5·10 <sup>-6</sup>	1	
	No linealidad		1.2·10 <sup>-4</sup>	1	
U(V <sub>1</sub> )	Precisión	cm <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup>	2.5·10 <sup>-5</sup>	2	0.3
	Resolución		1.7·10 <sup>-5</sup>	2√3	
U(V <sub>2</sub> )	Precisión	cm <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup>	2.5·10 <sup>-5</sup>	2	0.3
	Resolución		1.7·10 <sup>-5</sup>	2√3	
U(T)	Estabilidad	K	1·10 <sup>-2</sup>	1	0.1
u(H <sup>E</sup> )	H <sup>E</sup> = 400	J·mol <sup>-1</sup>		k=1	0.9
U(H <sup>E</sup> )		J·mol <sup>-1</sup>		k=2	1.8
U(H <sup>E</sup> )		J·mol <sup>-1</sup> /J·mol <sup>-1</sup>		k=2	5·10 <sup>-3</sup>

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:

$$U(x_1) = \frac{x_1 \cdot [\rho_2 \cdot M_1 \cdot u(V_2)] + (1-x_1) \cdot [\rho_1 \cdot M_2 \cdot u(V_1)]}{(\rho_1 \cdot V_1 \cdot M_2 + \rho_2 \cdot V_2 \cdot M_1)} \quad (5.15)$$

El valor de la incertidumbre calculada para la fracción molar  $x_1 = 0.5$  de la mezcla Benceno (1) + Ciclohexano (2) es  $\pm 0.0015$ , con un coeficiente de cobertura  $k = 2$ .

## 5.7 Referencias

- Abbott, M.M.; Van Ness, H.C. *Vapor-Liquid Equilibrium: Part III. Data Reduction with Precise Expressions for G*, AIChE Journal, 1975, 21: 62-71.
- Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M. *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*. AIChE Journal, 1975 21: 116-128.
- Alonso, C. *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 (2002).
- Bevington, P. R.; Robinson, D. K., *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, New York (1992).
- Cibulka, I., Collect. Czech. Chem. Comm. (1982) 47: 1414.
- Ewing, M.B.; Marsh, K.N.; Stokes, R.H.; Tuxford, C.W., International DATA Series. Selected DATA on Mixtures. Int. DATA Ser. (A), (1973) 23.
- Gmehling, J.; Meents, B., International Data Series. Selected Data Mixtures Ser. A (3), (1992) 144.
- Goodwin, A.R.H.; Marsh, K. N.; Wakeham, W.A., (ed.). *Measurement of the Thermodynamics Properties of Single Phases. Volume VI*. Elsevier. Amsterdam (2003).
- Lundberg, G.W., International DATA Series. Selected DATA on Mixtures, Int. DATA Ser. (1974) 3, 225.
- Margules, M., Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. kl. II 104, (1895) 1243.
- Marsh, K.N.; Stokes, R.H., *Enthalpies of mixing of n-hexane + cyclohexane at 25°C*. J. Chem. Thermodynamics (1969)1, 223-225.

- Marsh, K.N.; O'Hare, P.A.G. (ed.). *Solution Calorimetry. Experimental Thermodynamics. Volume IV.* IUPAC Commission on Thermodynamics. Blackwell Scientific Publications. Oxford (1994).
- Morris, J.W.; Muluey, P.J.; Abbot, M.M.; Van Ness, H.C., *J. Chem. Eng. Data* (1975) 20, 403.
- Murakami, S; Benson, G.C., International Data Series. Selected Data on Mixtures. *Int. Data Series (A)*, 1974 (1), 19.
- Redlich, O.; Kister, A.T., *Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions*, *Ind. & Eng. Chem.* (1948) 40 (2), 345-348.
- Renon, H.; Prausnitz, J.M.. *Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*, *AIChE Journal* (1968) 14, 135-144.
- Savini, C.G.; Winterhalter, D.R.; Kovach, L.H.; Van Ness, H.C. 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., *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*, (2009) 41, 759-763.
- Vega, D. *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 (2009).



**RESULTADOS OBTENIDOS DE ENTALPÍA**  
**DE EXCESO DE MEZCLAS FLUIDAS**  
**MULTICOMPONENTES.**

6.1 Introducción

6.2 Compuestos puros

6.3 Medidas de sistemas Binarios

6.4 Medidas de sistemas Ternarios

6.5 Discusión de los resultados obtenidos

6.6 Referencias



## 6.1 Introducción

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 siete sistemas ternarios formados por la mezcla de un éter, un alcohol y cada uno de los siete 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-Propanol. 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, 2,2,4-trimetilpentano, metilciclohexano, 1-hexeno, tolueno y benceno, son representantes de los constituyentes de una gasolina típica: parafinas, cicloparafinas, iso-parafinas, olefinas y aromáticos.

Resultan así los siguientes sistemas ternarios a 298.15 K:

Ternario T01: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Propanol(3)

Ternario T02: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3)

Ternario T03: DBE (1) + 2, 2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3)

Ternario T04: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3)

Ternario T05: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Propanol (3)

Ternario T06: DBE (1) + Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3)

Ternario T07: DBE (1) + Tolueno (2) + 1-Propanol (3)

Las medidas a 313.15 K de los sistemas ternarios anteriores son:

Ternario T08: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Propanol (3)

Ternario T09: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3)

Ternario T10: DBE (1) + 2, 2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3)

Ternario T11: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3)

Ternario T12: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Propanol (3)

Ternario T013: DBE (1) + Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3)

Ternario T014: DBE (1) + Tolueno (2) + 1-Propanol (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:  $x_I = 0.2$ ,  $x_I = 0.4$ ,  $x_I = 0.6$  y  $x_I = 0.8$ .

Los sistemas binarios correspondientes a 298.15 K son los siguientes:

Binario B01: DBE (1) + 1-Propanol (3)

Binario B02: DBE (1) + Heptano (2)

Binario B03: Heptano (2) + 1-Propanol (3)

Binario B04: DBE (1) + Ciclohexano (2)

Binario B05: Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3)

Binario B06: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2)

Binario B07: 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3)

Binario B08: DBE (1) + 1-Hexeno (2)

Binario B09: 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3)

Binario B10: DBE (1) + Benceno (2)

Binario B11: Benceno (2) + 1-Propanol (3)

Binario B12: DBE (1) + Metilciclohexano (2)

Binario B13: Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3)

Binario B14: DBE (1) + Tolueno (2)

Binario B15: Tolueno (2) + 1-Propanol (3)

Los sistemas binarios correspondientes a 313.15 K, son los siguientes:

Binario B16: DBE (1) + 1-Propanol (3)

Binario B17: DBE (1) + Heptano (2)

Binario B18: Heptano (2) + 1-Propanol (3)



- Binario B19: DBE (1) + Ciclohexano (2)
- Binario B20: Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3)
- Binario B21: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2)
- Binario B22: 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3)
- Binario B23: DBE (1) + 1-Hexeno (2)
- Binario B24: 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3)
- Binario B25: DBE (1) + Benceno (2)
- Binario B26: Benceno (2) + 1-Propanol (3)
- Binario B27: DBE (1) + Metilciclohexano (2)
- Binario B28: Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3)
- Binario B26: DBE (1) + Tolueno (2)
- Binario B30: Tolueno (2) + 1-Propanol (3)

Para cada uno de los sistemas binarios estudiados se muestran, tabulados, los resultados experimentales obtenidos,  $x_1$  y  $H^E$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ), los coeficientes obtenidos de su ajuste a las ecuaciones y modelos descritos en el apartado 5.4, 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 et al. 1948*) y Margules (*Margules et al. 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 (2) + 1-Propanol (3) 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  $H^E$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ). Para estos sistemas ternarios se han

realizado los ajustes de los datos experimentales según la ecuación (5.13) 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,  $\Delta H_{123}^E$ , las funciones polinómicas de las ecuaciones (5.15) y (5.16).

De estos sistemas ternarios se realiza una representación bidimensional, a partir de las ecuaciones de ajuste, empleando los coeficientes calculados de las funciones 5.13 y 5.15, 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.

## 6.2 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 6.1 se referencia la procedencia y la pureza obtenida de sus certificados de análisis cromatográfico.

**Tabla 6.1** 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 <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	Fluka 34460 puriss.p.a.	99.6	0.014 %
1-Hexeno	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Fluka 52940 purum	99.3	< 0.02 %
1-Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Fluka 51745 puriss.p.a.	99.8	0.002 %
Ciclohexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Fluka 28932 puriss.p.a.	99.96	< 0.02 %
2,2,4 Trimetilpentano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Fluka 59045 puriss.pa.	99.9	0.003 %
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Fluka 12552 puriss.p.a.	99.9	0.013 %
Metilciclohexano	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Sigma Aldrich 66295	99.7	0.005 %
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Fluka 89681 puriss.p.a.	99.9	0.006 %
1-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	Fluka 82090 puriss.p.a.	99.9	≤ 0.026 %

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 6.2 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 DMA 602 y comparadas con valores de la literatura.

*Tabla 6.2 Propiedades de los compuestos puros utilizados*

<i>Sustancia</i>	<i>Masa Molecular (g mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>Densidad a 293.15K (kg·m<sup>-3</sup>)</i>	<i>Densidad a 298.15K (kg·m<sup>-3</sup>)</i>	<i>Densidad a 303.15K (kg·m<sup>-3</sup>)</i>
DBE	130.228	768.47 <sup>b</sup>	764.17 <sup>b</sup>	759.83 <sup>b</sup>
1-Hexeno	84.161	673.17	668.48	663.79
1-Heptano	100.203	683.75	679.46	675.19
Ciclohexano	84.161 <sup>a</sup>	778.55 <sup>a</sup>	773.89 <sup>a</sup>	768.45 <sup>a</sup>
2,2,4 Trimetilpentano	114.220	691.93	687.80	683.70
Benceno	78.113	879.00 <sup>a</sup>	873.60 <sup>a</sup>	868.29 <sup>a</sup>
Metilciclohexano	98.186	769.00	764.70	760.40
Tolueno	92.140 <sup>a</sup>	866.83 <sup>a</sup>	862.19 <sup>a</sup>	857.54 <sup>a</sup>
1-Propanol	60.096	803.61 <sup>a</sup>	799.60	795.59

<sup>a</sup> (Riddick et al. 1986), <sup>b</sup> (Mozo et al. 2008).

### 6.3 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-Propanol (3) a 298.15 K**

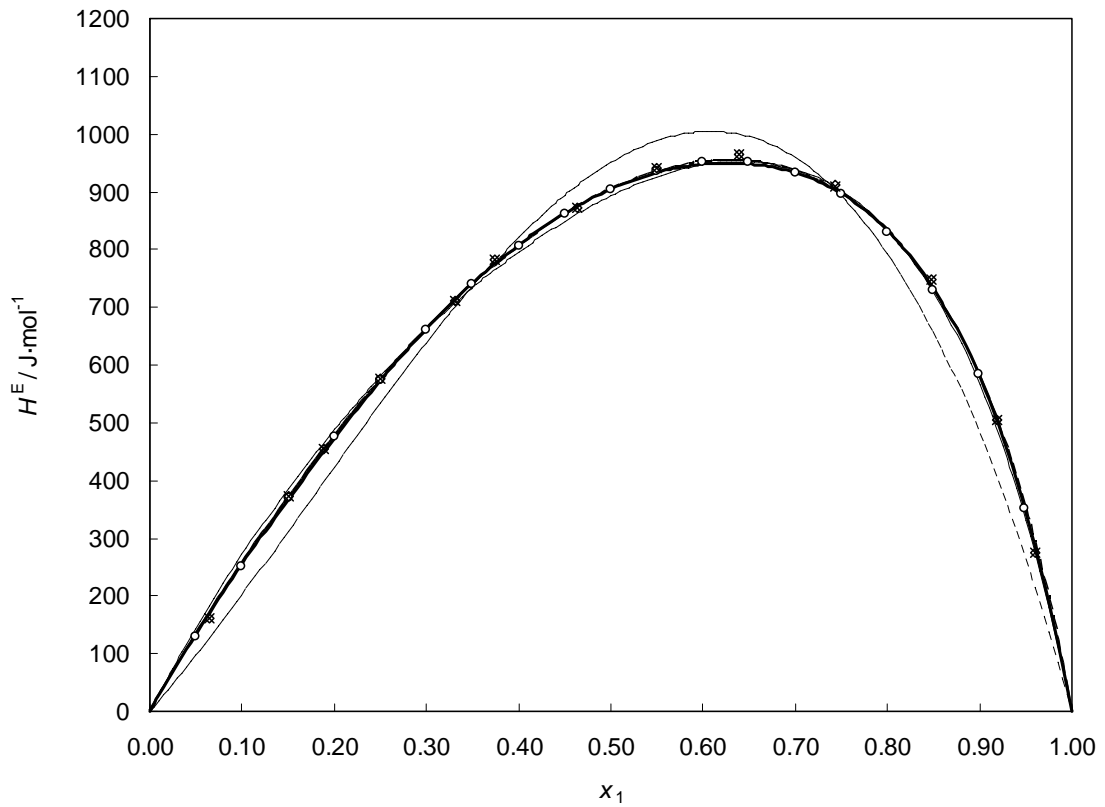
**Tabla 6.3** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B01: DBE (1) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0501	148.02	0.5498	934.7
0.0998	287.68	0.5998	951.2
0.1500	422.26	0.6494	950.9
0.2000	547.47	0.6995	933.6
0.2495	659.55	0.7499	895.1
0.2999	661.9	0.8002	830.5
0.3500	739.0	0.8501	730.6
0.3998	805.5	0.8992	584.1
0.4499	860.4	0.9492	352.5
0.4997	903.4		

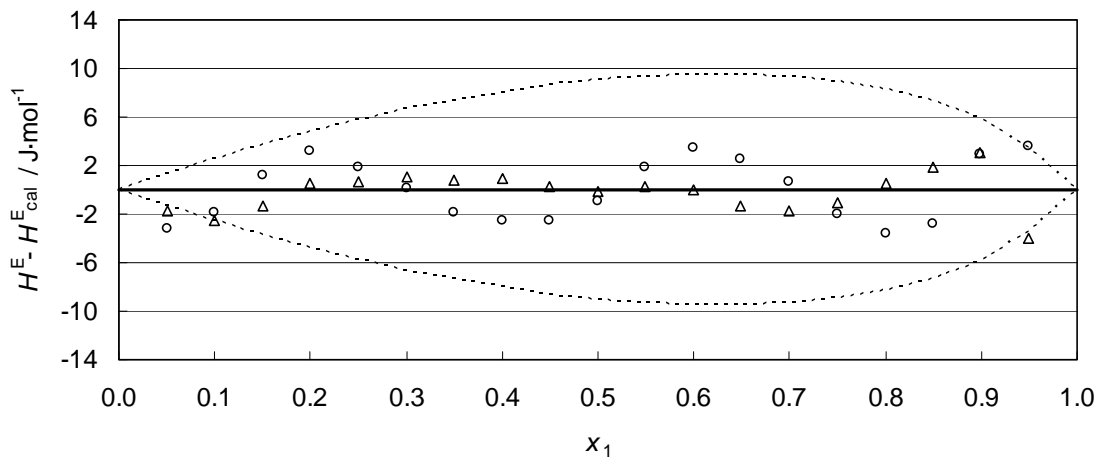
**Tabla 6.4** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B01: DBE (1) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	3618.4	1.092	2.6419	2.6290	2550.8
$A_1$	1400.4	0.875	0.9720	0.9118	-647.2
$A_2$	959.5	-262654	0.30	0.29	
$A_3$	1325.7	-0.7081			
$A_4$	960.0	73313			
$A_5$		194161			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.8	2.0	11.4	10.3	53.0
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	3.6	4.0	18.5	17.4	99.1
Max $( \Delta H^E /H^E)$	2.4%	1.3%	10.2%	7.5%	25.4%

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 6.1:** 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-Propanol (3). O, Este trabajo; x, Jiménez et al. 1997; ◊, Segade et al. 1999. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.2:** Sistema Binario B01: DBE (1) + 1-Propanol (3) 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**

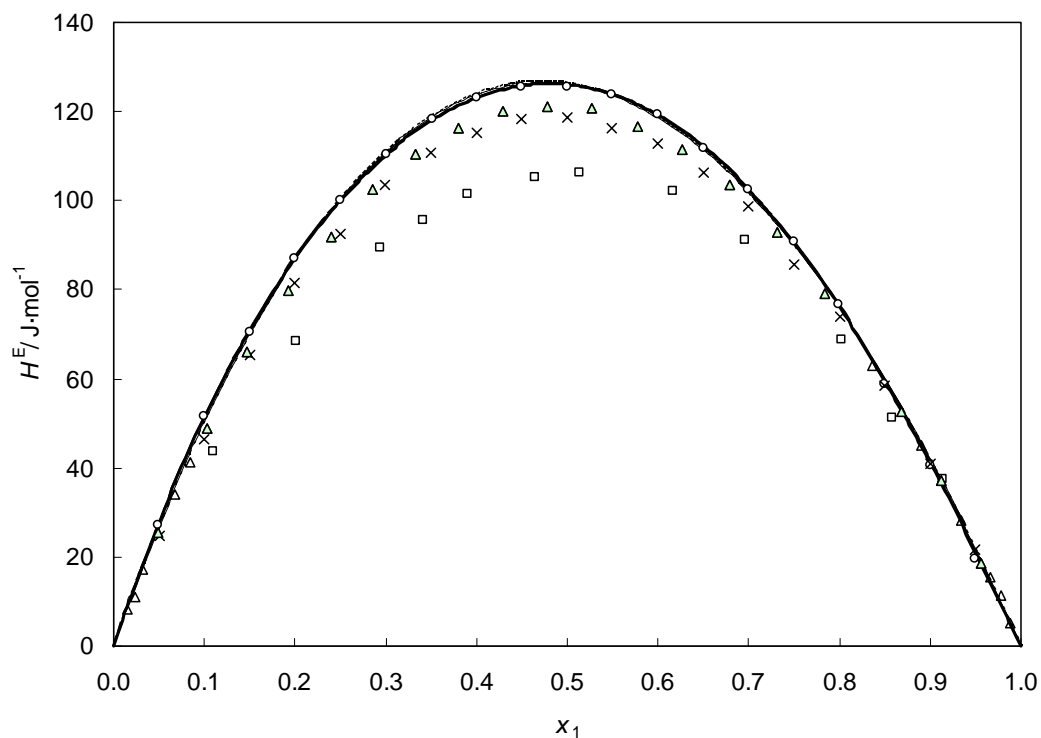
**Tabla 6.5** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B02: DBE (1) + Heptano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
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

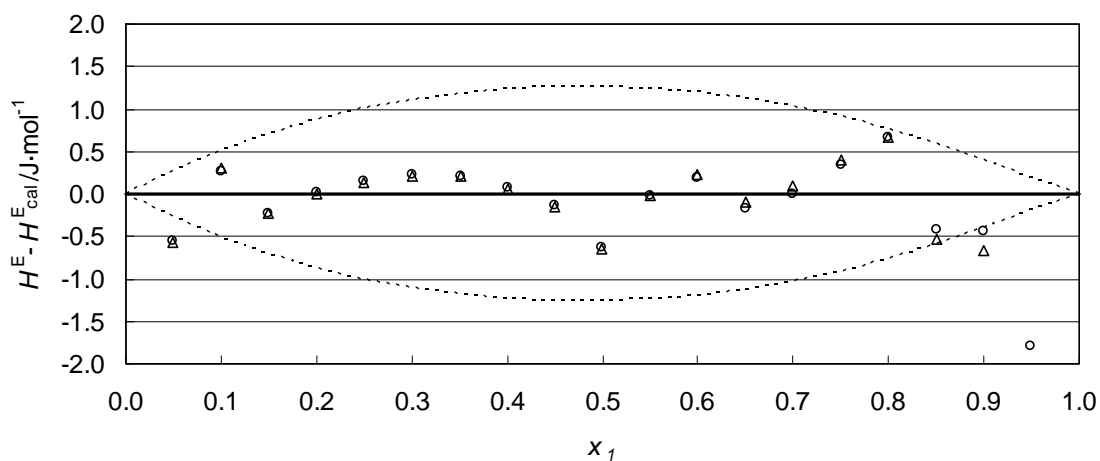
**Tabla 6.6** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B02: DBE (1) + Heptano (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	504.1	0.356	-0.0585	0.0779	16.2
$A_1$	-37.8	0.176	0.2885	0.1673	66.0
$A_2$	14.2	0.085	0.30	1.23	
$A_3$	-52.7	120.4			
$A_4$		-30.5			
$A_5$		-126.0			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.4	0.4	0.9	0.8	0.9
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.7	0.7	1.9	1.5	1.8
Max $( \Delta H^E /H^E)$	2.1%	2.1%	3.7%	3.8%	3.4%

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 6.3:** 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 et al. 1988); □ (Rezanova et al. 2000); Δ, (Villamañán et al. 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 6.4:** 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 (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K**

**Tabla 6.7** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B03: Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

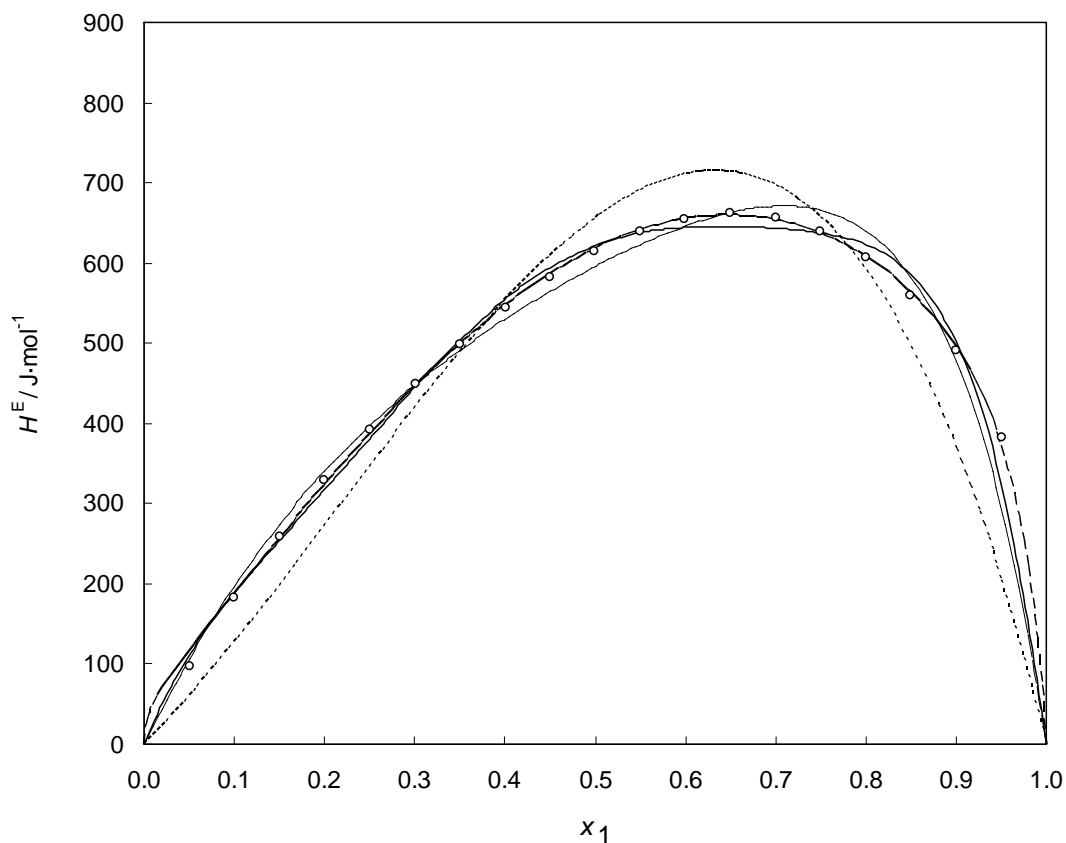
$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0503	96.4	0.5505	639.2
0.1002	182.4	0.5996	655.3
0.1501	259.2	0.6506	661.4
0.2001	328.6	0.7005	656.6
0.2499	391.2	0.7504	638.7
0.3004	448.2	0.8001	606.2
0.3505	499.1	0.8493	558.9
0.4005	543.9	0.8993	491.5
0.4501	582.5	0.9503	382.2
0.4997	614.4		

**Tabla 6.8** 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 B03: Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

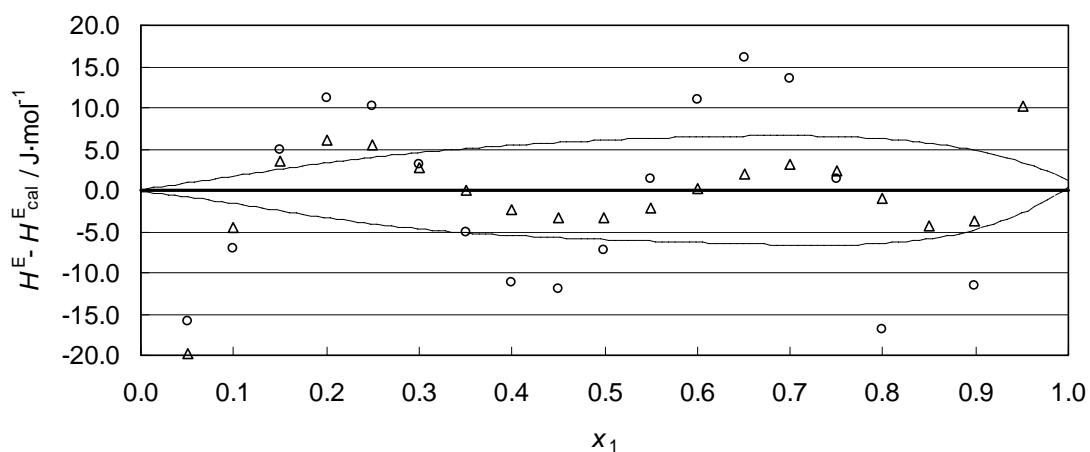
	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	2486.9	5.0737	2.0628	2.6152	2290.5
$A_1$	853.1	6.8146	0.1689	0.9419	-709.4
$A_2$	154.7	173.4	0.30	0.39	
$A_3$	2054.4	965.581			
$A_4$	3053.3	36034.9			
$A_5$		27079.0			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	20.5	7.9	56.1	29.6	71.8
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	56.7	19.9	145.2	86.2	178.3
Max $( \Delta H^E /H^E)$	16.4%	20.6%	38.0%	22.5%	46.6%

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 6.5:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B03: Heptano (2) + 1-Propanol (3). o, Este trabajo;. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.6:** Sistema Binario B03: Heptano (2) + 1-Propanol (3) 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**

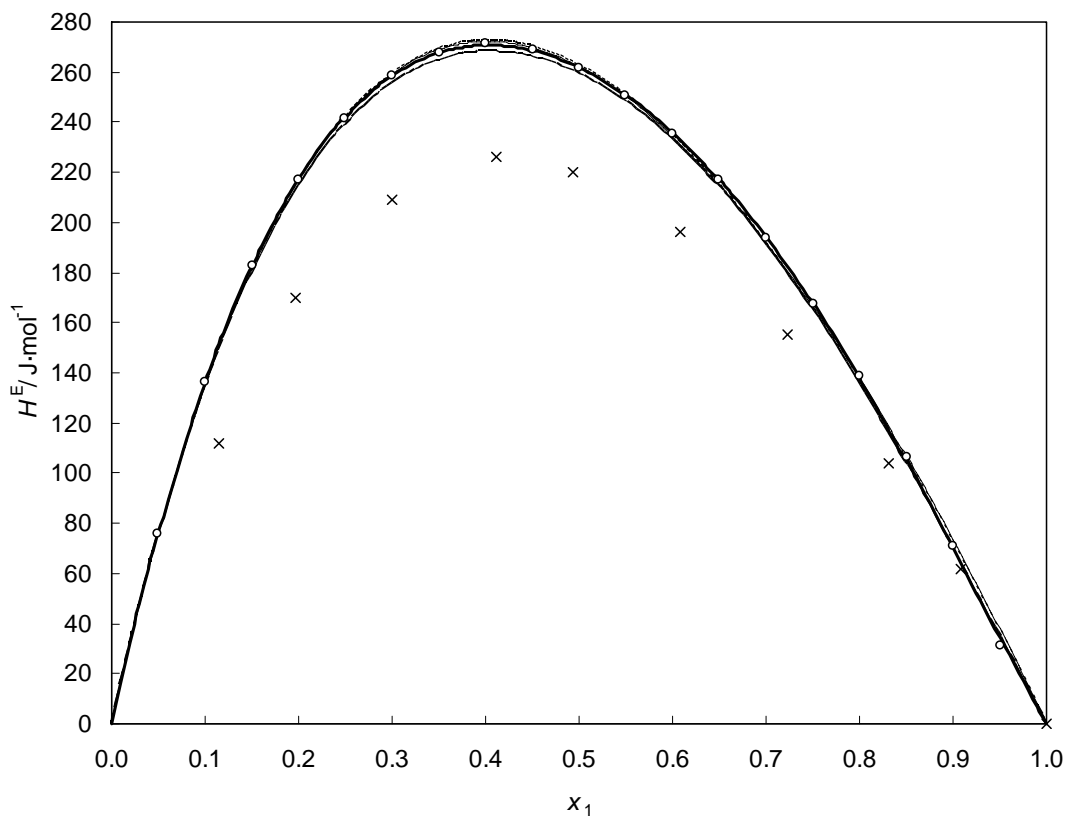
**Tabla 6.9** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B04: DBE (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0499	76.0	0.5499	250.6
0.0998	136.3	0.6003	235.2
0.1503	182.8	0.6495	216.8
0.2005	217.2	0.6995	193.9
0.2500	241.5	0.7503	167.3
0.3003	258.4	0.7992	138.9
0.3504	268.0	0.8501	106.5
0.4001	271.2	0.9002	71.0
0.4502	269.3	0.9507	30.9
0.4995	262.0		

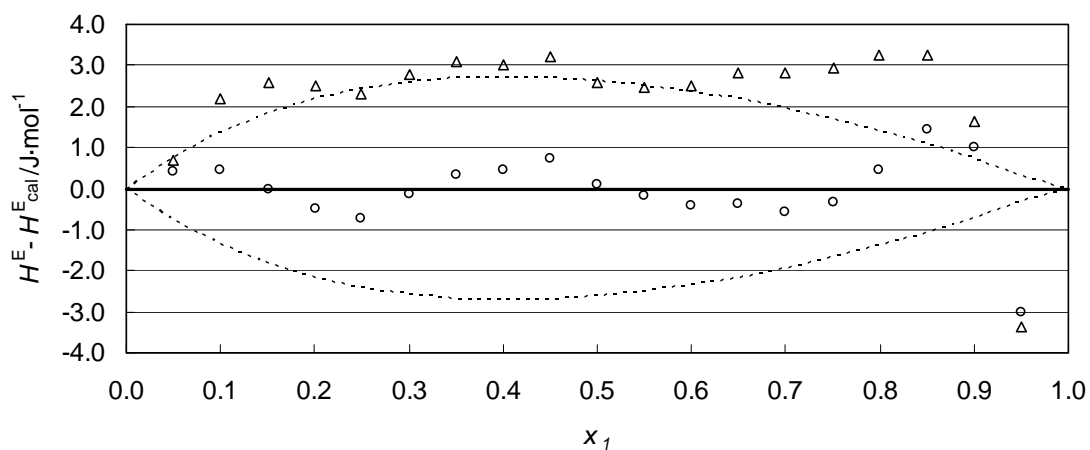
**Tabla 6.10** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B04: DBE (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	1047.14	0.979	-0.2019	0.1323	-205.3
$A_1$	-357.56	0.277	0.8625	0.5707	463.9
$A_2$	205.71	0.328	0.3000	0.8457	
$A_3$	-156.33	117.8			
$A_4$	-82.23	2.6			
$A_5$		-106.4			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.0	3.3	3.5	2.0	1.9
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	3.0	3.4	5.8	6.5	5.9
Max $( \Delta H^E /H^E)$	9.8%	10.9%	14.0%	21.1%	19.0%

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 6.7:** 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 et al. 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 6.8:** 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;  $\Delta$ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de  $\pm 1\%$  respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B05: Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K

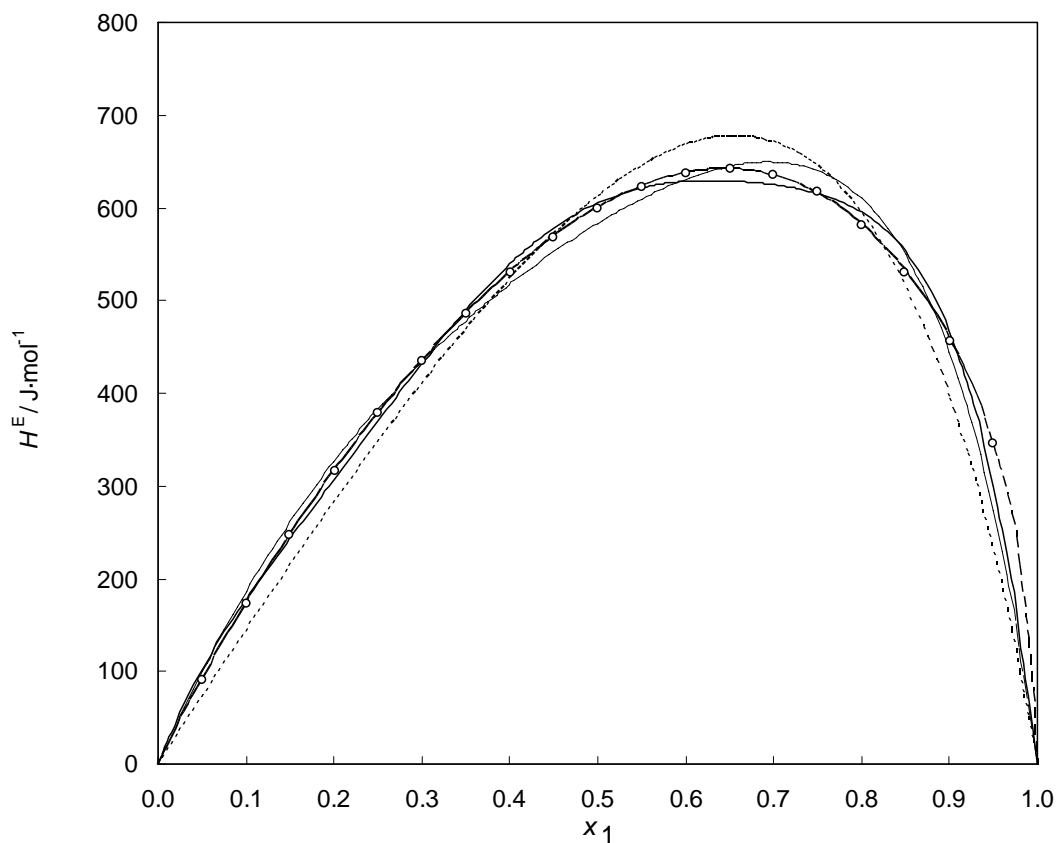
**Tabla 6.11** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B05: Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0503	90.6	0.5504	622.7
0.1005	173.0	0.6006	637.1
0.1499	247.1	0.6503	642.1
0.2005	316.1	0.6995	636.0
0.2499	378.1	0.7504	616.6
0.3005	435.4	0.8005	581.8
0.3503	486.0	0.8497	530.2
0.4003	530.7	0.9005	455.8
0.4501	568.6	0.9502	346.4
0.4998	599.3		

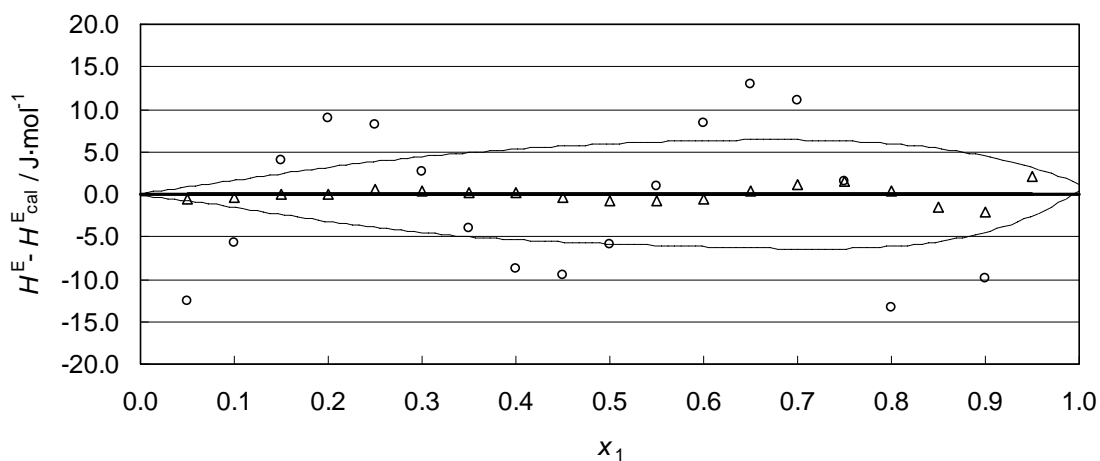
**Tabla 6.12** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B05: Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	2421.4	7.8283	0.1286	0.8378	-433.2
$A_1$	-860.4	0.7700	1.9406	2.3527	1765.9
$A_2$	190.6	7.1226	0.30	0.41	
$A_3$	-1788.8	320.8			
$A_4$	2537.5	21.59			
$A_5$		38.70			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.1	1.1	44.8	23.8	40.8
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	47.0	2.1	124.2	73.9	118.2
Max $( \Delta H^E /H^E)$	13.9%	0.6%	35.9%	21.3%	34.1%

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 6.9:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B05: Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3). o, Este trabajo;. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.10:** Sistema Binario B05: Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) 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**

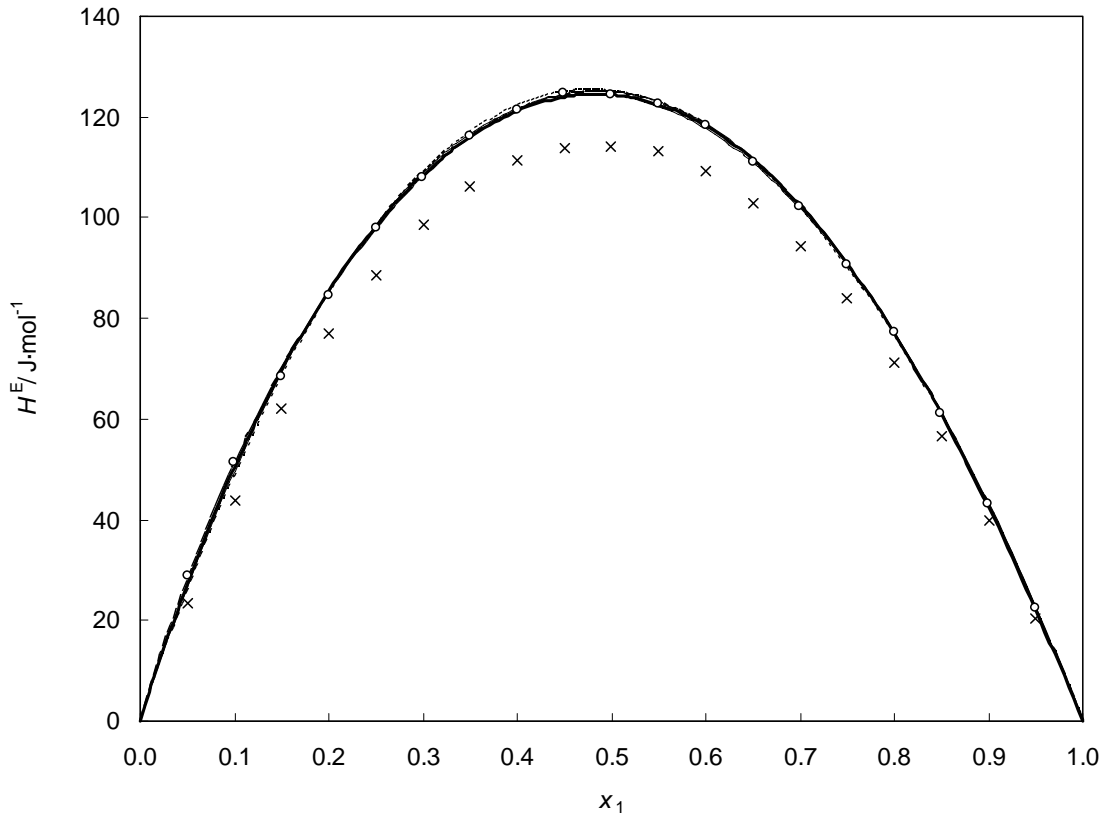
**Tabla 6.13** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B06: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0497	28.8	0.5492	122.7
0.0995	51.4	0.5994	118.4
0.1495	68.5	0.6497	111.2
0.1997	84.6	0.6992	102.2
0.2500	98.0	0.7498	90.6
0.2994	108.1	0.7995	77.2
0.3499	116.3	0.8494	61.2
0.3995	121.4	0.8995	43.1
0.4492	124.7	0.9497	22.5
0.4992	124.6		

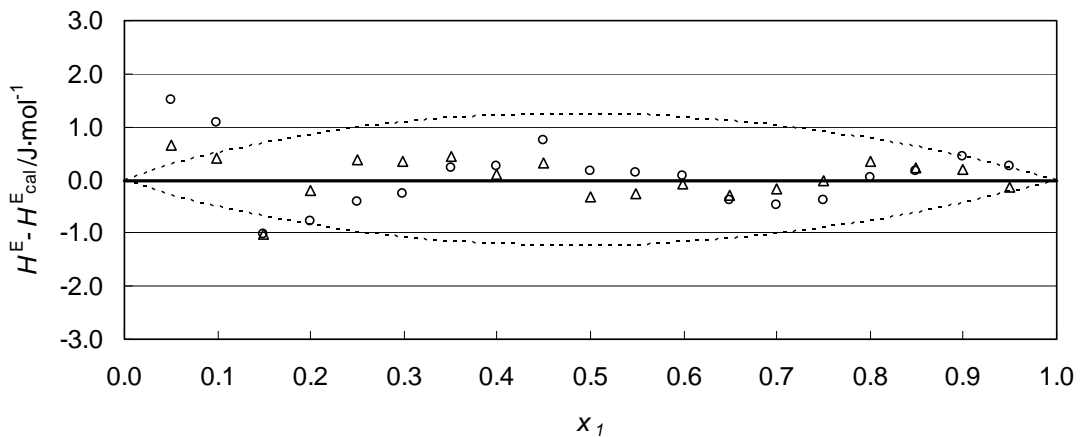
**Tabla 6.14** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B06: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	497.6	3.007	1.8954	1.0699	32.1
$A_1$	-29.5	2.280	1.9888	0.7918	52.7
$A_2$	28.8	0.981	0.30	-0.30	
$A_3$	-40.7	2.1			
$A_4$		-3.1			
$A_5$		7.8			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.7	0.5	25.3	0.9	1.1
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.5	1.0	34.6	2.2	2.9
Max $( \Delta H^E /H^E)$	5.3%	2.3%	27.8%	7.8%	10.2%

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 6.11:** 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 et al. 2002); o, Este trabajo;. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL (3p), (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.12** 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;  $\Delta$ , 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 (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K**

**Tabla 6.15** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B07: 2,2,4, Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

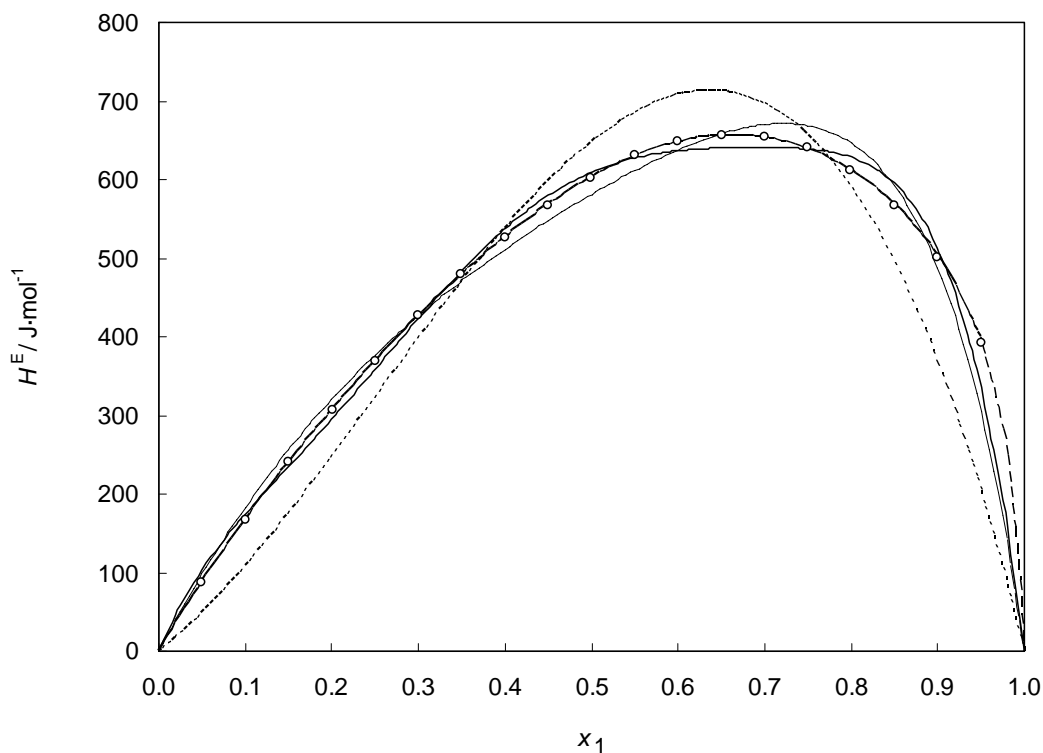
$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0500	86.8	0.5504	630.19
0.1001	167.4	0.5998	648.22
0.1505	240.6	0.6500	656.19
0.2003	307.5	0.7008	654.86
0.2501	369.2	0.7502	640.14
0.2999	426.6	0.7994	611.02
0.3499	478.9	0.8499	566.20
0.4006	526.0	0.8998	501.52
0.4503	567.0	0.9506	391.84
0.4997	602.0		

**Tabla 6.16** 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 B07: 2,2,4, Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

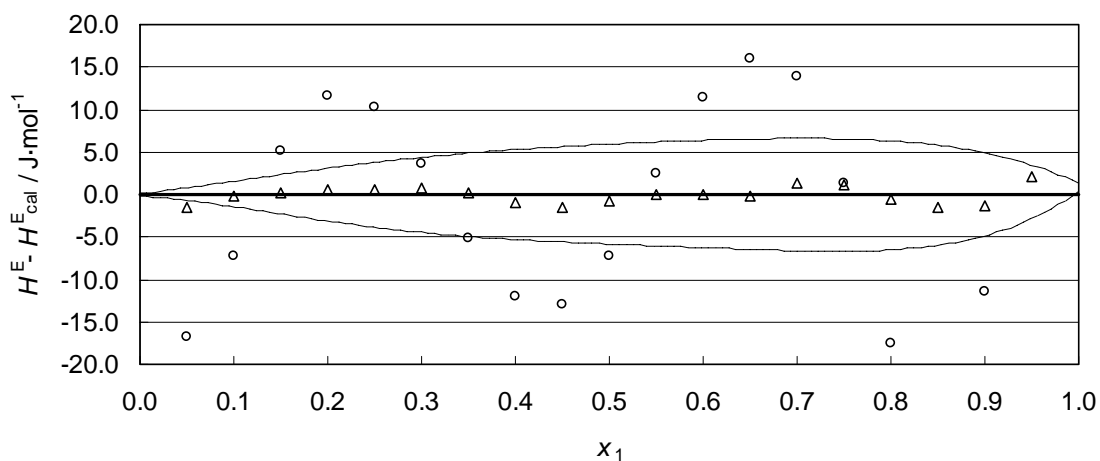
	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	2437.8	0.7561	2.1959	2.7144	2396.0
$A_1$	946.6	8.8944	0.1553	0.8834	-777.8
$A_2$	81.4	335.01	0.30	0.38	
$A_3$	2188.5	8.3497			
$A_4$	3237.6	58.45			
$A_5$		20.39			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.1	1.2	51.6	29.1	72.9
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	58.5	2.0	145.5	88.9	190.5
Max $( \Delta H^E /H^E)$	19.3%	1.7%	37.1%	22.7%	48.6%

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 6.13:** 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 (2) + 1-Propanol (3). o, Este trabajo;. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (- - -) Redlich-Kister, (—) Margules, (- · - ·) NRTL, (·····) UNIQUAC.



**Figura 6.14:** Sistema Binario B07: 2,2,4, Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3) 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

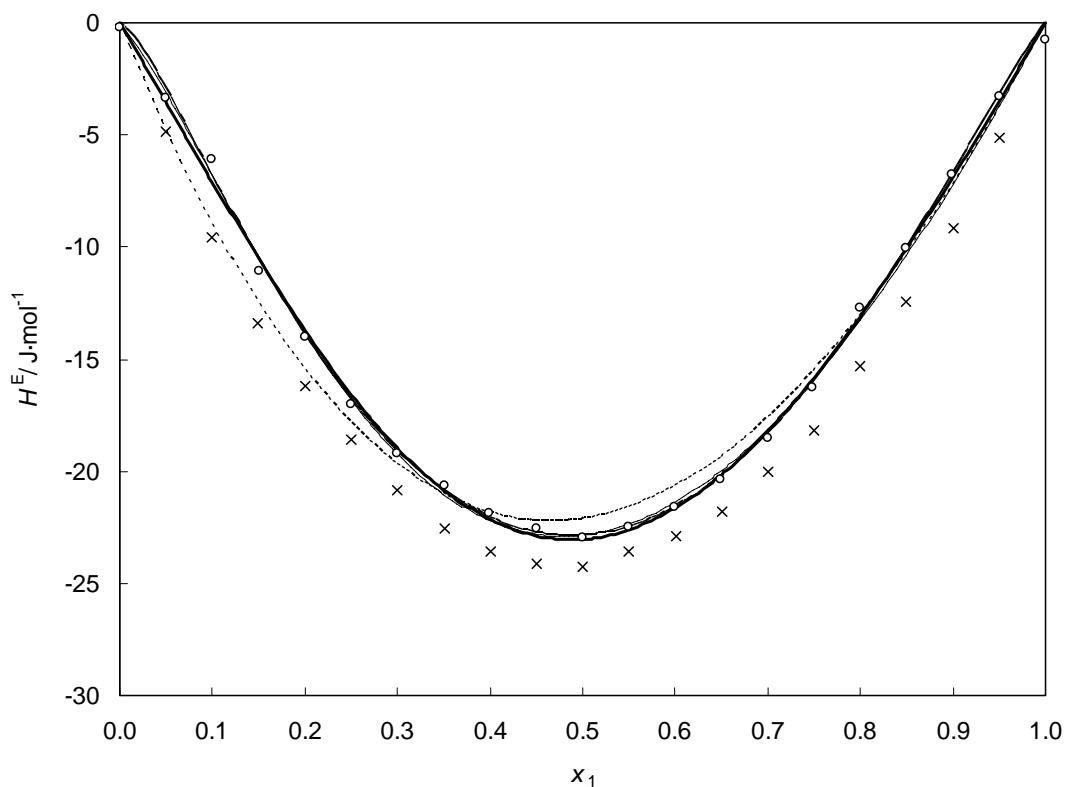
**Tabla 6.17** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B08: DBE (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0503	-3.3	0.5493	-22.5
0.1001	-6.1	0.5995	-21.6
0.1500	-11.0	0.6491	-20.4
0.2000	-14.0	0.7001	-18.5
0.2499	-17.0	0.7491	-16.3
0.2997	-19.2	0.7995	-12.7
0.3502	-20.7	0.8501	-10.0
0.3994	-21.9	0.8996	-6.8
0.4502	-22.5	0.9504	-3.3
0.4995	-22.9		

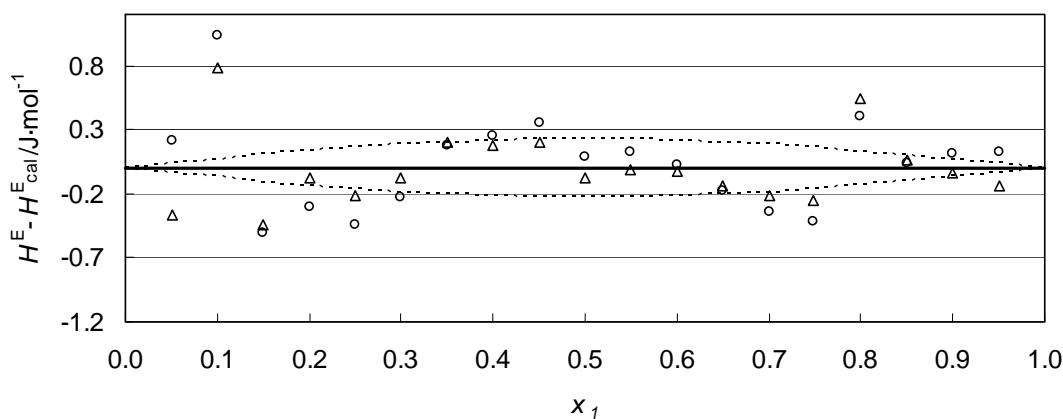
**Tabla 6.18** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B08: DBE (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	-92.2	-0.012	-0.0922	-0.0324	157.5
$A_1$	5.6	-0.023	0.0588	0.0602	-162.7
$A_2$	23.1	0.124	0.30	15.51	
$A_3$	-6.2	0.4			
$A_4$		1.1			
$A_5$		2.0			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.4	0.3	1.1	0.4	1.1
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.0	0.8	2.5	0.7	2.9
Max $( \Delta H^E /H^E)$	17.0%	13.0%	41.20%	11.83%	48.1%

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 6.15:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B08: DBE (1) + 1-Hexeno (2). x, (Wang et al. 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 6.16:** 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 (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K**

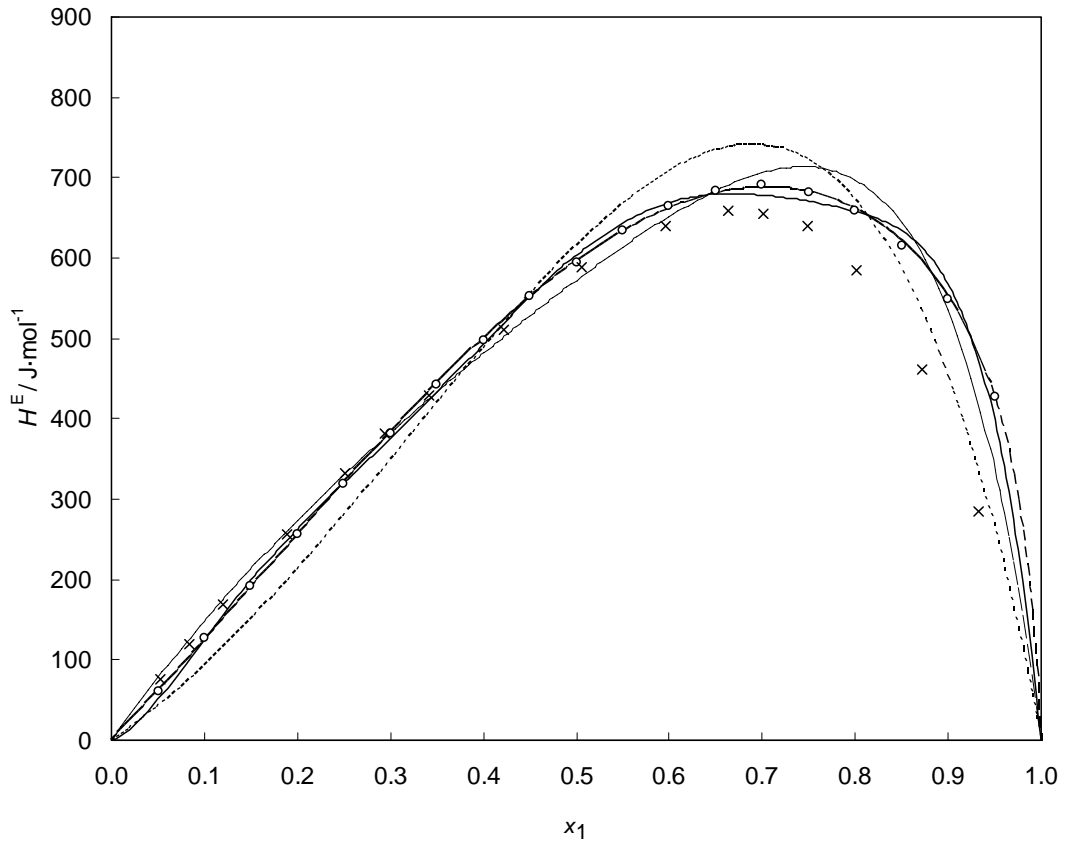
**Tabla 6.19** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B09: 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0501	61.12	0.5504	633.58
0.1003	126.41	0.5998	663.67
0.1501	191.94	0.6505	683.09
0.2002	256.32	0.6998	690.25
0.2501	319.39	0.7500	682.39
0.3004	382.44	0.7999	659.38
0.3501	441.95	0.8505	615.49
0.4007	498.41	0.9004	548.03
0.4501	552.39	0.9508	427.06
0.5001	594.89		

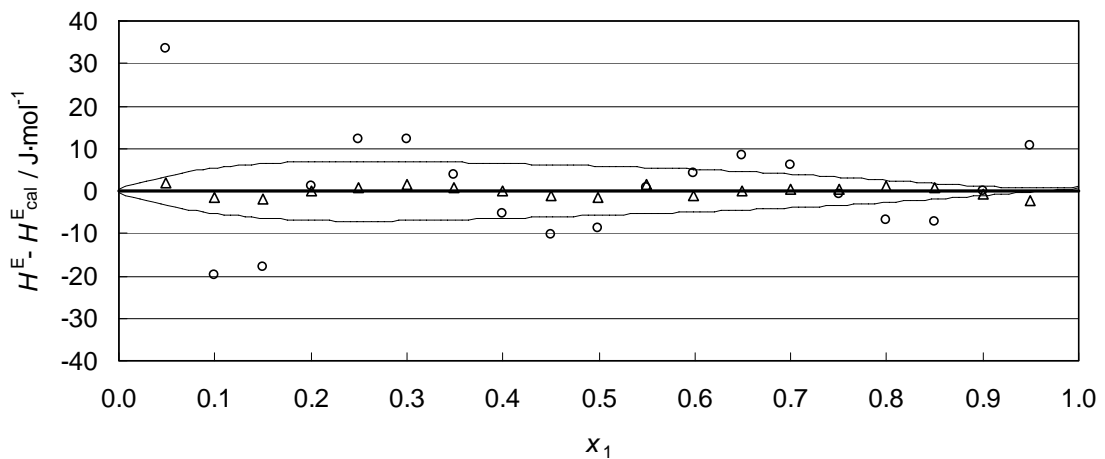
**Tabla 6.20** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B09: 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	2414.1	7.5543	2.7993	3.0516	2792.6
$A_1$	-1871.7	8.7678	0.2776	0.6875	-744.4
$A_2$	43.3	288.7	0.30	0.34	
$A_3$	1227.3	172847.8			
$A_4$	3458.8	6873603.9			
$A_5$	-4854.6	6295572.4			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.1	2.8	41.9	31.8	58.4
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	33.5	5.5	122.3	94.3	169.7
Max $( \Delta H^E /H^E)$	17.2%	1.3%	28.6%	27.5%	39.7%

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 6.17:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B09: 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3). o, Este trabajo; x, Letcher et al. 1993. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.18:** Sistema Binario B09: 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) 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

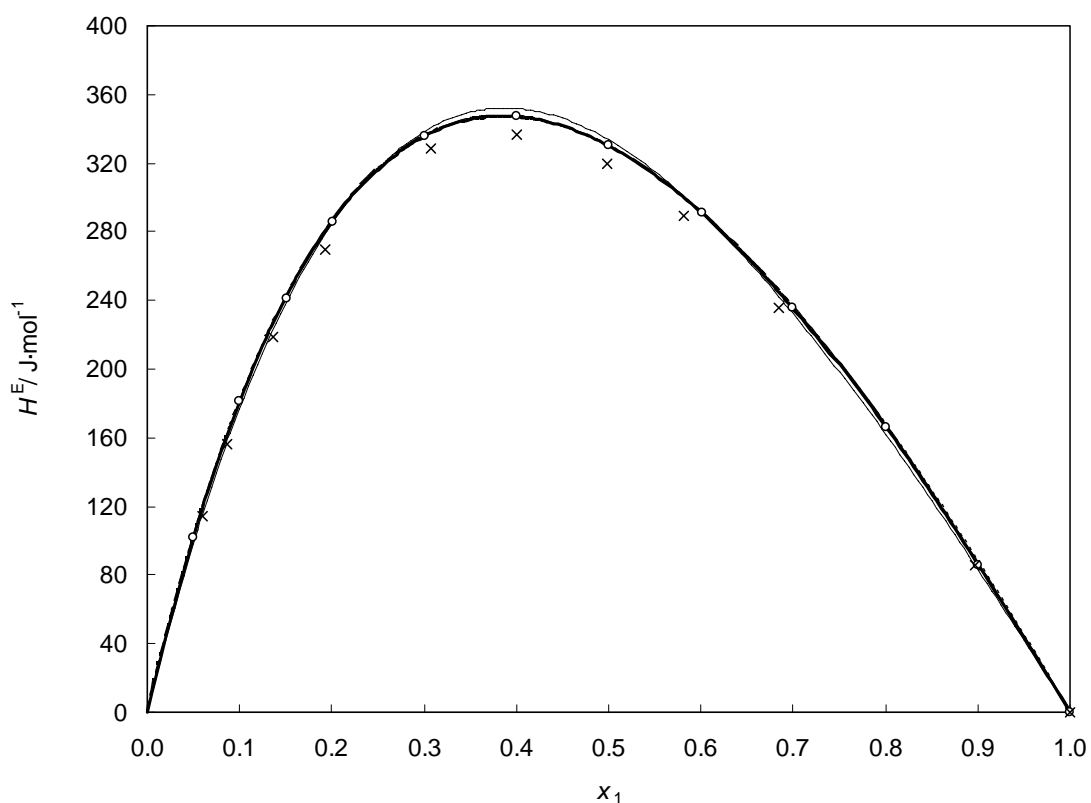
**Tabla 6.21** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B10: DBE (1) + Benceno (2) a 298.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0499	101.69	0.5006	329.99
0.1003	181.34	0.6005	290.90
0.1505	241.16	0.6997	235.84
0.2006	285.51	0.8001	165.96
0.3008	335.93	0.9002	86.13
0.4009	347.37		

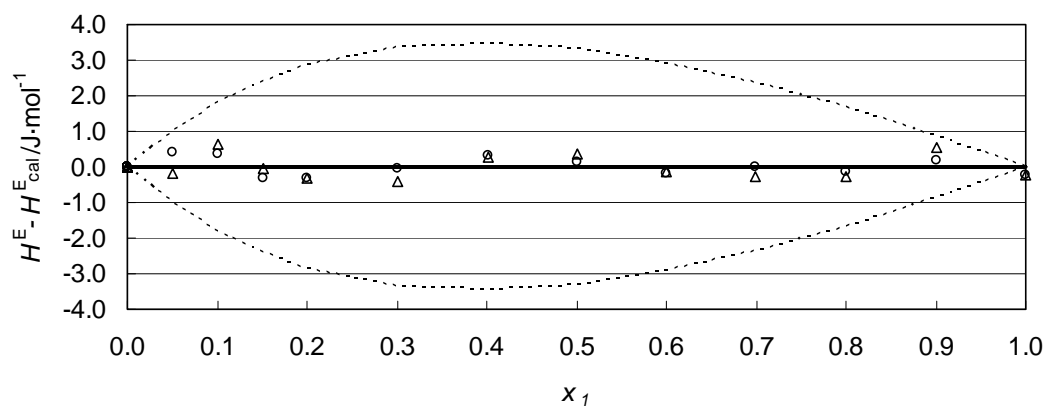
**Tabla 6.22** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B10: DBE (1) + Benceno (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	1320.0	1.360	-0.1891	0.1305	244.9
$A_1$	-575.6	0.345	1.0851	0.8071	115.2
$A_2$	252.8	0.594	0.30	0.63	
$A_3$	-126.5	149.7			
$A_4$		37.5			
$A_5$		-83.5			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.2	0.3	2.8	0.4	0.8
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.4	0.6	4.6	1.1	1.8
Max $( \Delta H^E /H^E)$	0.4%	0.6%	3.9%	1.3%	2.1%

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 6.19:** 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 et al. 1981); o, Este trabajo;. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (- - -) Redlich-Kister, (—) Margules, (- · - ·) NRTL, (·····) UNIQUAC.



**Figura 6.20:** 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;  $\Delta$ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de  $\pm 1\%$  respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

**Binario B11: Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K**

**Tabla 6.23** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B11: Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K

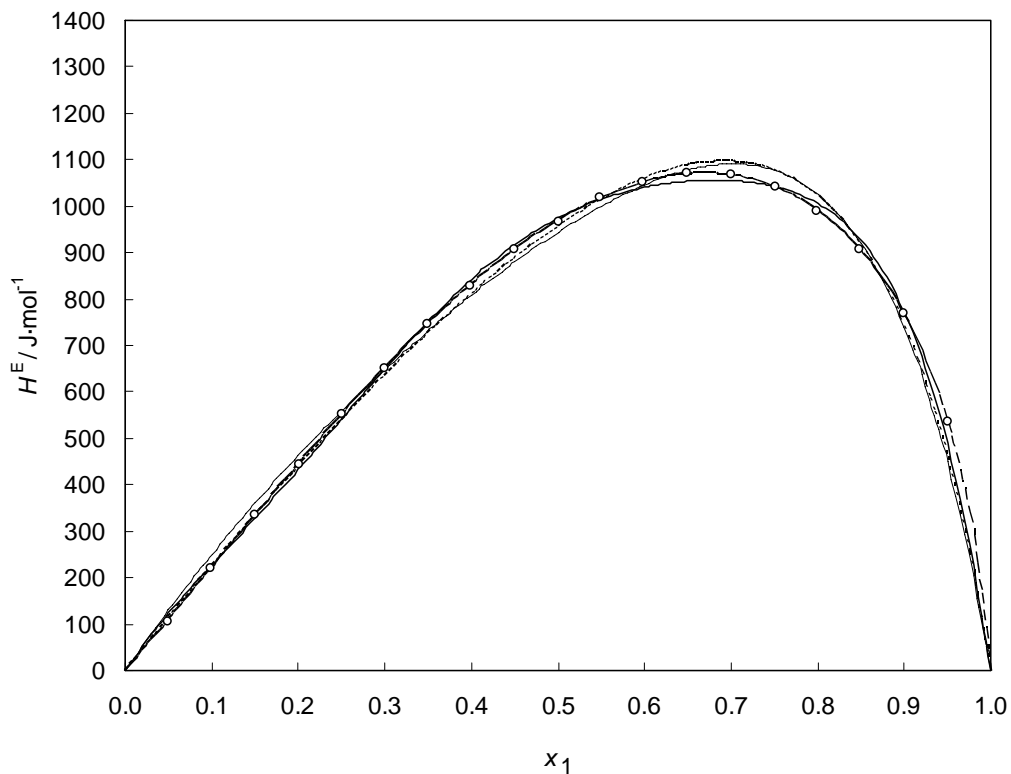
$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0492	105.97	0.5491	1017.45
0.0993	219.28	0.5987	1050.95
0.1503	333.77	0.6492	1069.78
0.2006	444.43	0.7006	1066.50
0.2499	550.56	0.7507	1040.55
0.3001	652.32	0.7994	990.02
0.3493	744.81	0.8489	905.78
0.3994	829.59	0.8992	768.41
0.4505	905.68	0.9504	535.20
0.5004	967.67		

**Tabla 6.24** 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 B11: Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K

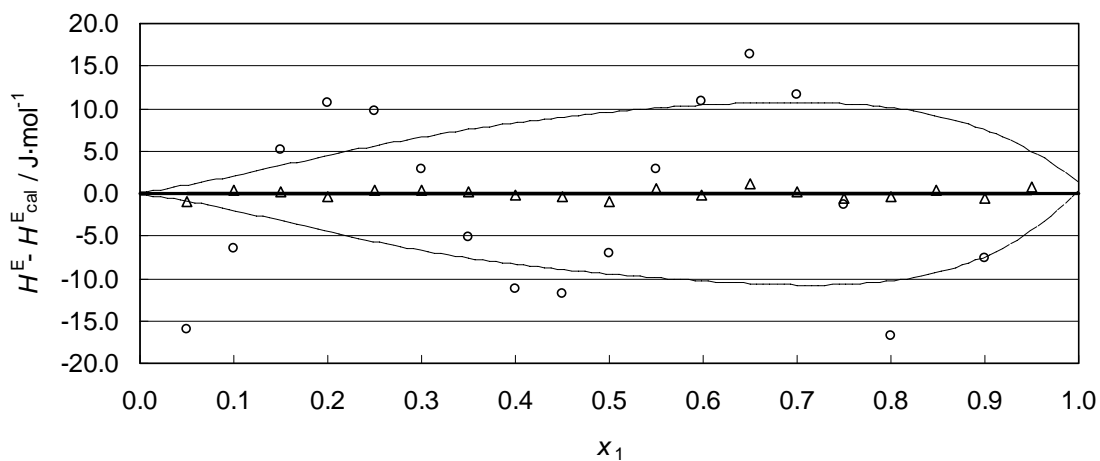
	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	3897.8	0.8570	2.8234	3.8513	3430.4
$A_1$	1957.2	7.9561	1.2021	0.9506	31.2
$A_2$	466.8	131.5668	0.30	0.24	
$A_3$	2860.7	5.7655			
$A_4$	3316.9	-11.8998			
$A_5$		-4.0064			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.1	0.7	111.2	32.6	26.9
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	48.8	1.1	189.2	88.9	79.0
Max $( \Delta H^E /H^E)$	15.1%	0.9%	48.9%	20.8%	14.8%

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 6.21:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B11: Benceno (2) + 1-Propanol (3); o, Este trabajo; La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.22:** Sistema Binario B11: Benceno (2) + 1-Propanol (3) 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;  $\Delta$ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de  $\pm 1\%$  respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

**Binario B12: DBE (1) + Metilciclohexano (2) a 298.15 K**

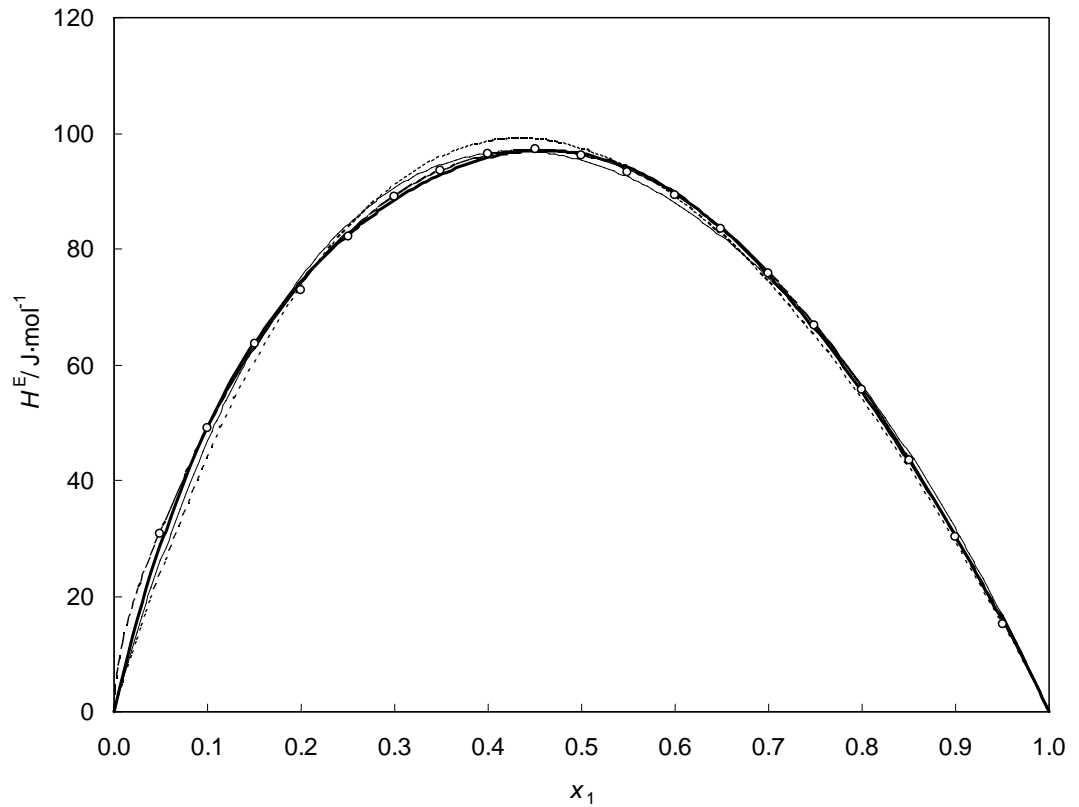
**Tabla 6.25** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B12: DBE (1) + Metilciclohexano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0497	30.7	0.5500	93.31
0.1003	49.0	0.5999	89.30
0.1501	63.5	0.6491	83.38
0.1997	73.0	0.6996	75.74
0.2501	82.2	0.7492	66.69
0.3002	88.9	0.8002	55.64
0.3499	93.6	0.8501	43.53
0.3992	96.5	0.9001	30.23
0.4501	97.2	0.9501	15.15
0.4993	96.1		

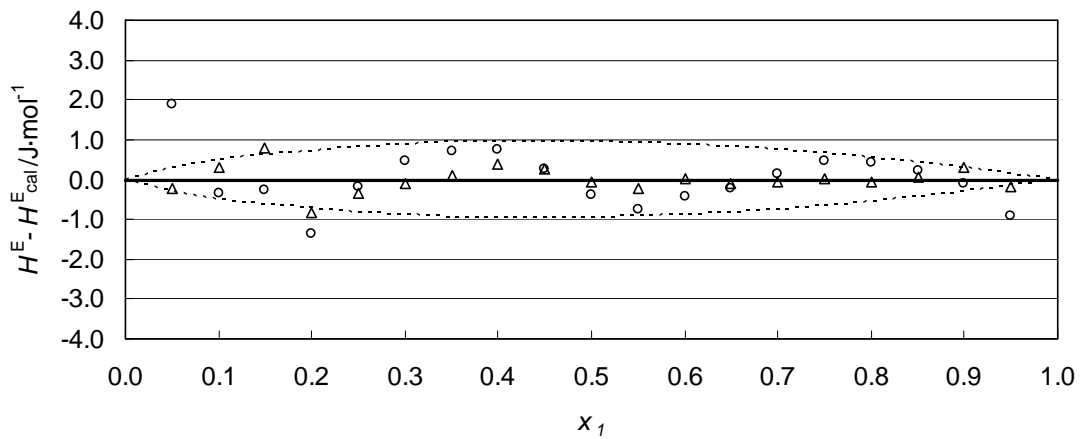
**Tabla 6.26** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B12: DBE (1) + Metilciclohexano (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	385.8	1.069	-0.2188	0.0990	-176.4
$A_1$	-58.5	0.126	0.4522	0.1856	264.8
$A_2$	9.0	0.849	0.30	3.09	
$A_3$	-114.0	170.30			
$A_4$	123.9	-4.376			
$A_5$		-26.65			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.8	0.4	3.0	1.8	2.6
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.9	0.9	7.5	4.7	6.9
Max $( \Delta H^E /H^E)$	6.1%	1.3%	24.5%	15.3%	22.5%

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 6.23:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B12: DBE (1) + Metilciclohexano (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 6.24:** Sistema Binario B12: DBE (1) + Metilciclohexano (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;  $\Delta$ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de  $\pm 1\%$  respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

**Binario B13: Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K**

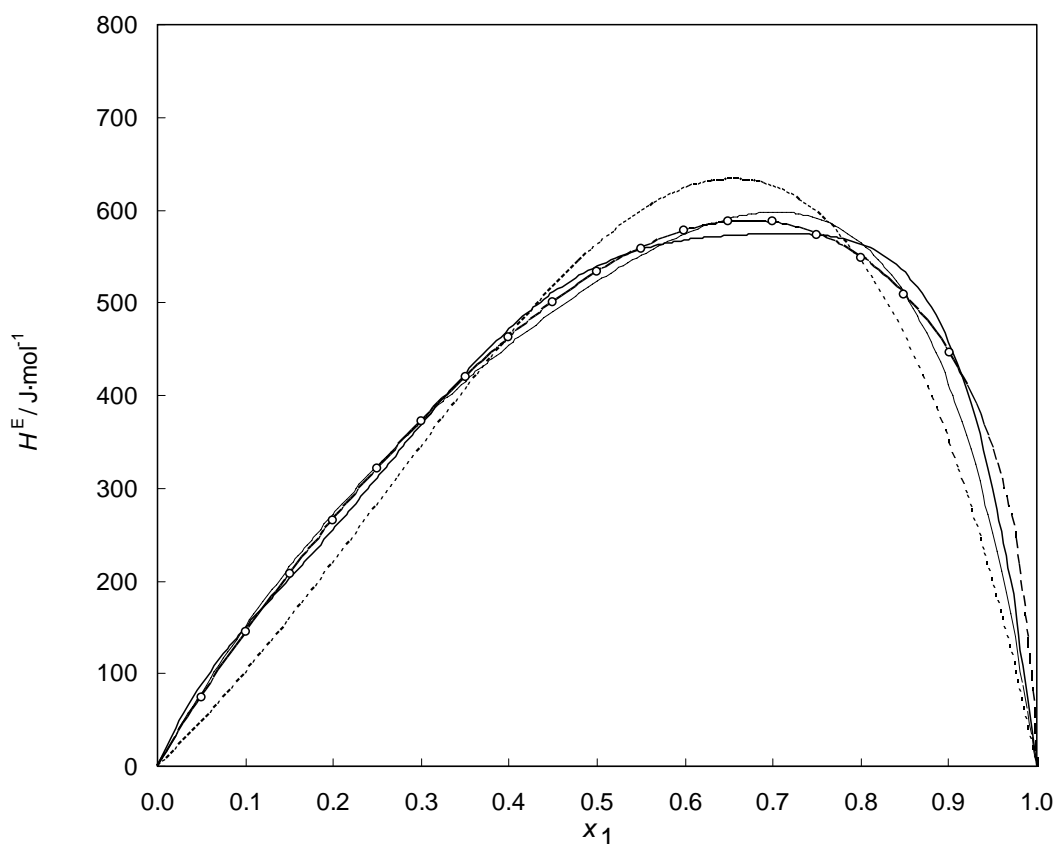
**Tabla 6.27** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B13: Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0498	74.5	0.5004	533.1
0.1005	144.2	0.5500	558.8
0.1504	207.4	0.5998	577.4
0.2000	265.4	0.6497	587.0
0.2504	321.0	0.6995	586.9
0.3005	372.3	0.7505	573.6
0.3501	419.3	0.7996	548.8
0.3998	461.7	0.8495	508.3
0.4503	500.7	0.9002	445.7

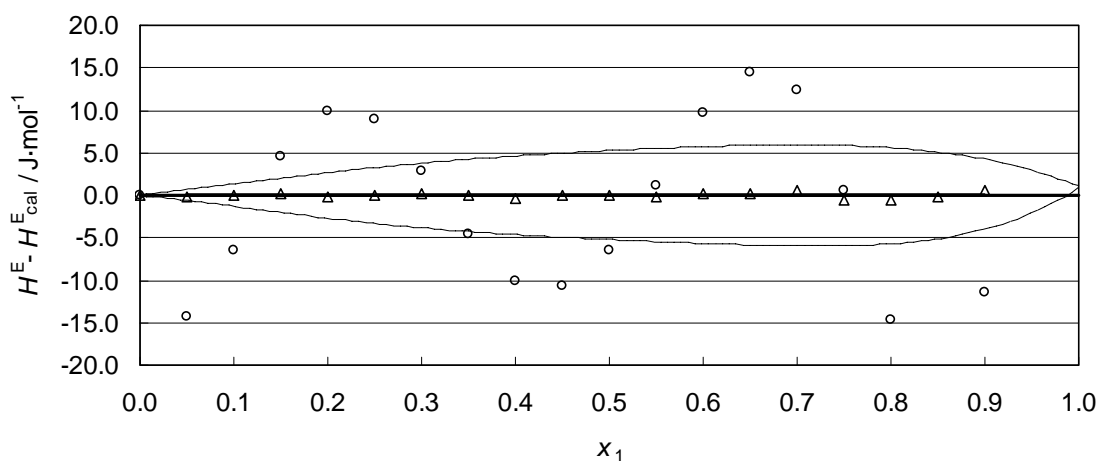
**Tabla 6.28** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B13: Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	2157.8	0.6371	1.9189	2.1774	2292.0
$A_1$	920.1	8.0558	0.0130	0.6408	-733.0
$A_2$	100.3	339.9	0.30	0.44	
$A_3$	1898.7	7.4611			
$A_4$	2816.9	42.72			
$A_5$		22.66			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.1	0.3	31.3	12.2	42.0
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	25.0	0.6	83.8	34.0	97.7
Max $( \Delta H^E /H^E)$	19.1%	0.3%	21.5%	7.6%	36.5%

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 6.25:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B13: Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3). O, Este trabajo. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.26:** Sistema Binario B13: Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) 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 B14: DBE (1) + Tolueno (2) a 298.15 K**

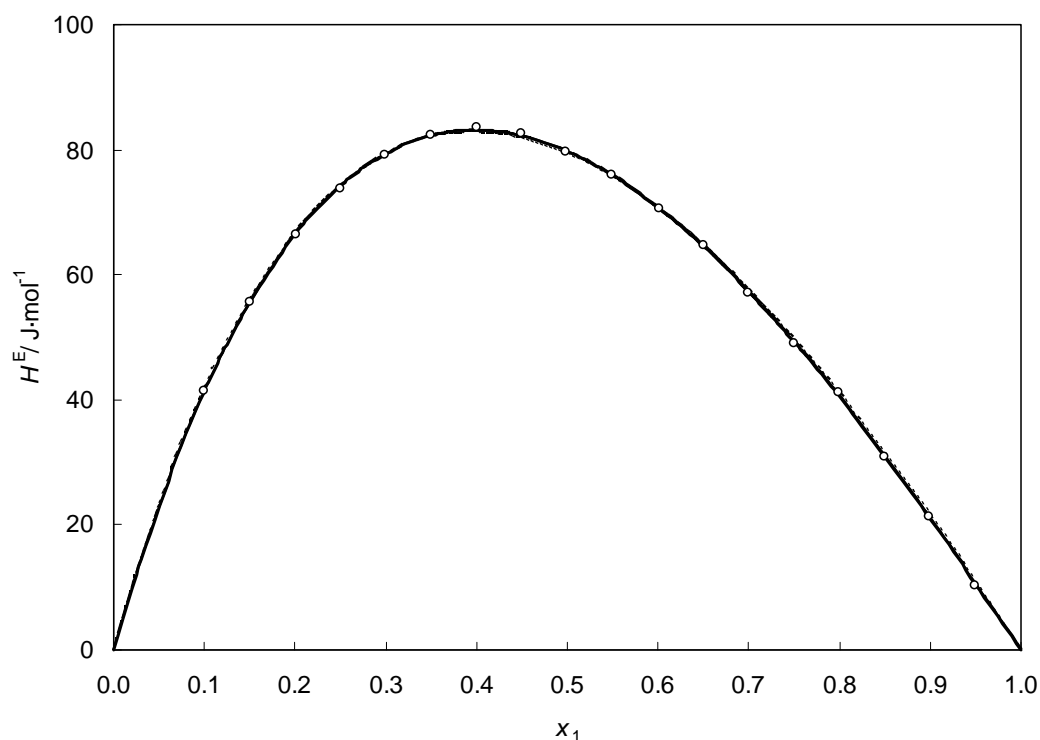
**Tabla 6.29** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B14: DBE (1) + Tolueno (2) a 298.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0995	41.5	0.5486	75.9
0.1501	55.6	0.6006	70.6
0.2005	66.4	0.6501	64.7
0.2505	73.9	0.6994	57.0
0.2997	79.1	0.7508	49.1
0.3497	82.4	0.7991	41.1
0.4004	83.5	0.8492	31.0
0.4495	82.6	0.8985	21.3
0.4990	79.6	0.9498	10.4

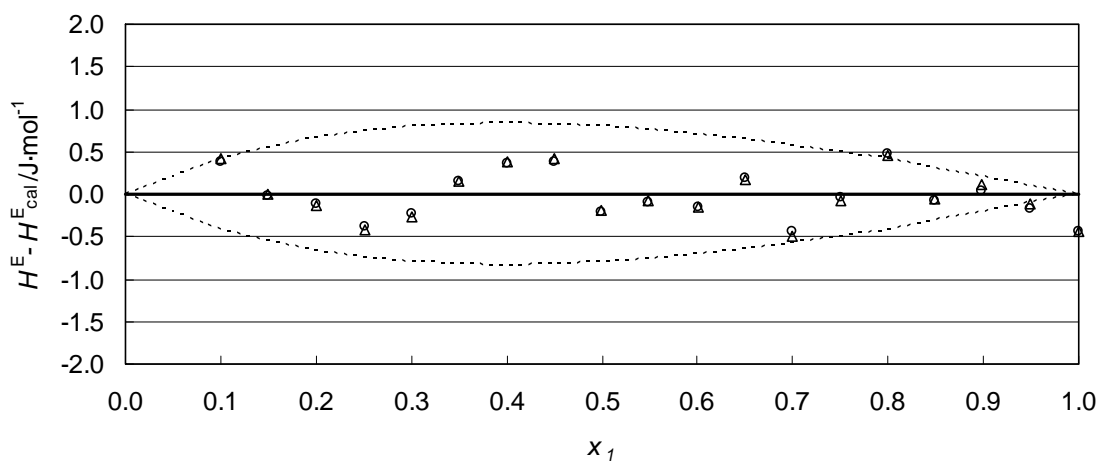
**Tabla 6.30** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B14: DBE (1) + Tolueno (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	318.9	0.331	-0.3177	0.0112	-12.6
$A_1$	-127.6	0.084	0.5770	0.1930	88.8
$A_2$	41.3	0.149	0.30	2.08	
$A_3$	-21.4	144.8			
$A_4$		23.6			
$A_5$		-56.0			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.3	0.3	0.7	0.3	0.5
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.5	0.5	1.6	0.6	0.8
Max $( \Delta H^E /H^E)$	1.7%	1.1%	3.9%	4.3%	7.2%

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 6.27:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B14: DBE (1) + Tolueno (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 6.28:** Sistema Binario B14: DBE (1) + Tolueno (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;  $\Delta$ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de  $\pm 1\%$  respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

**Binario B15: Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K**

**Tabla 6.31** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B15: Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

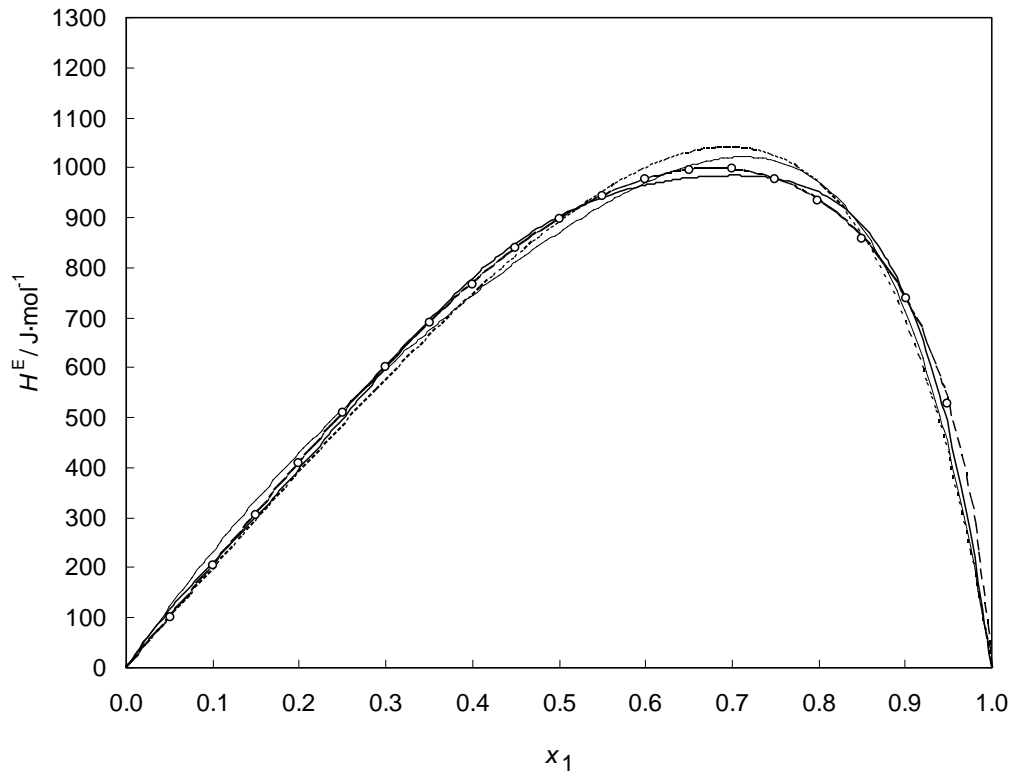
$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0503	100.02	0.5495	942.60
0.0998	203.62	0.5993	975.74
0.1497	306.42	0.6510	995.93
0.2000	410.16	0.6997	996.48
0.2506	509.12	0.7501	977.52
0.2997	600.83	0.7996	933.34
0.3506	690.09	0.8506	858.39
0.3997	766.83	0.9008	737.02
0.4505	838.49	0.9496	528.15
0.5012	897.19		

**Tabla 6.32** 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 B15: Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

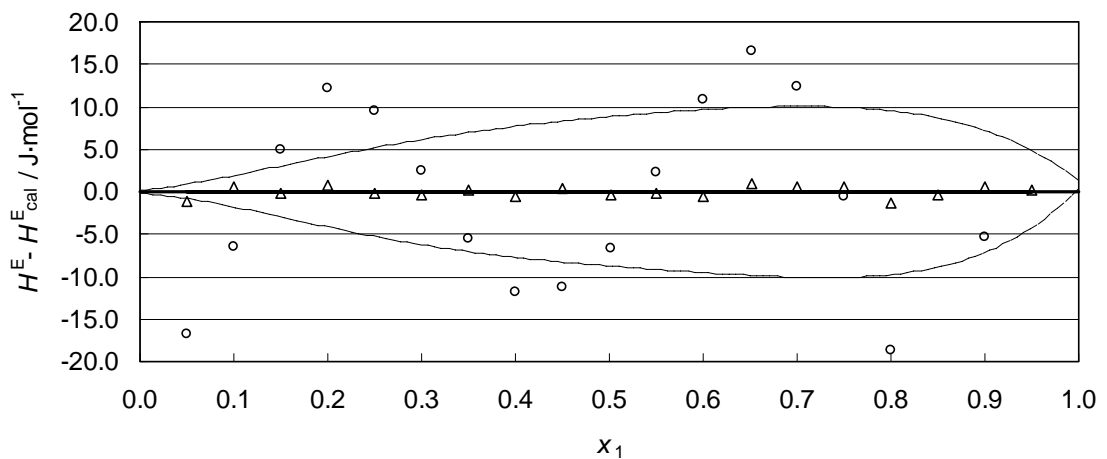
	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	3610.8	0.7925	2.9669	3.8100	3331.8
$A_1$	1818.5	7.9084	1.0996	0.9531	-233.2
$A_2$	438.8	131.1	0.30	0.25	
$A_3$	2960.8	5.903			
$A_4$	3462.8	-10.0			
$A_5$		-5.0			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.1	0.7	84.2	33.0	37.4
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	49.0	1.3	168.7	87.9	105.8
Max $( \Delta H^E /H^E)$	16.7%	1.1%	44.1%	22.7%	20.0%

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 6.29:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B15: Tolueno (2) + 1-Propanol (3). O, Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.30:** Sistema Binario B15: Tolueno (2) + 1-Propanol (3) 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 B16: DBE (1) + 1-Propanol (3) a 313.15 K**

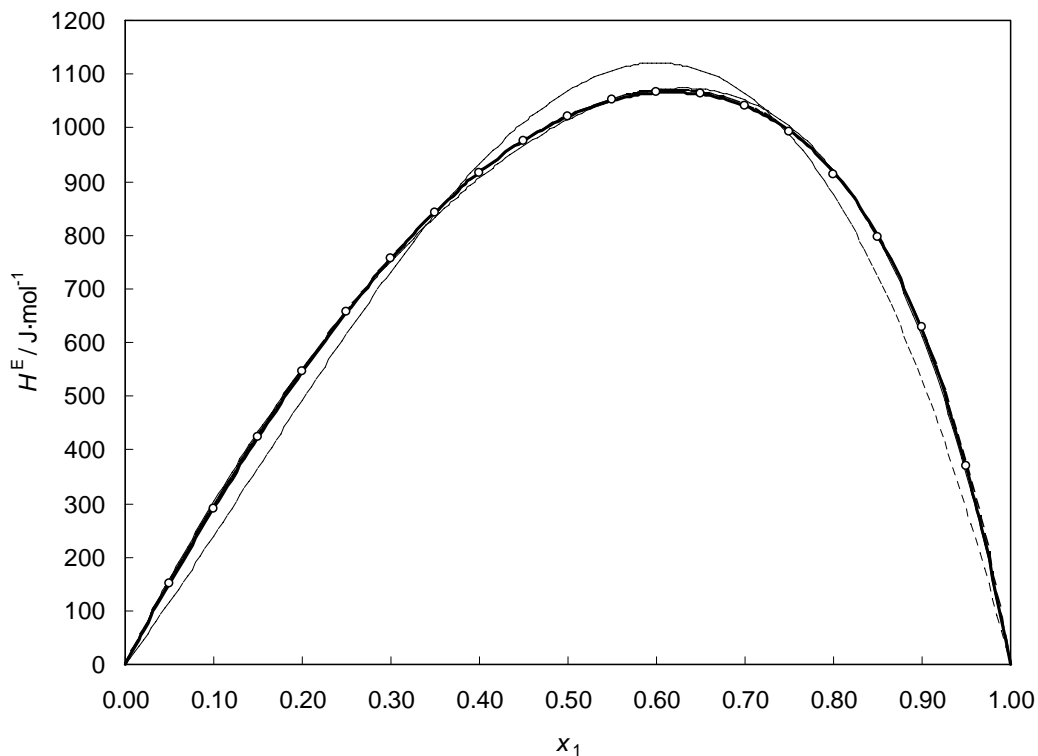
**Tabla 6.33** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B12: DBE (1) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0501	149.8	0.5503	1051.9
0.1003	291.4	0.5994	1066.5
0.1498	424.5	0.6502	1063.8
0.2004	546.9	0.6997	1041.5
0.2502	656.5	0.7506	993.3
0.3004	756.6	0.7998	913.8
0.3497	842.9	0.8499	796.9
0.4004	915.8	0.8993	628.4
0.4505	974.9	0.9494	370.6
0.4995	1020.1		

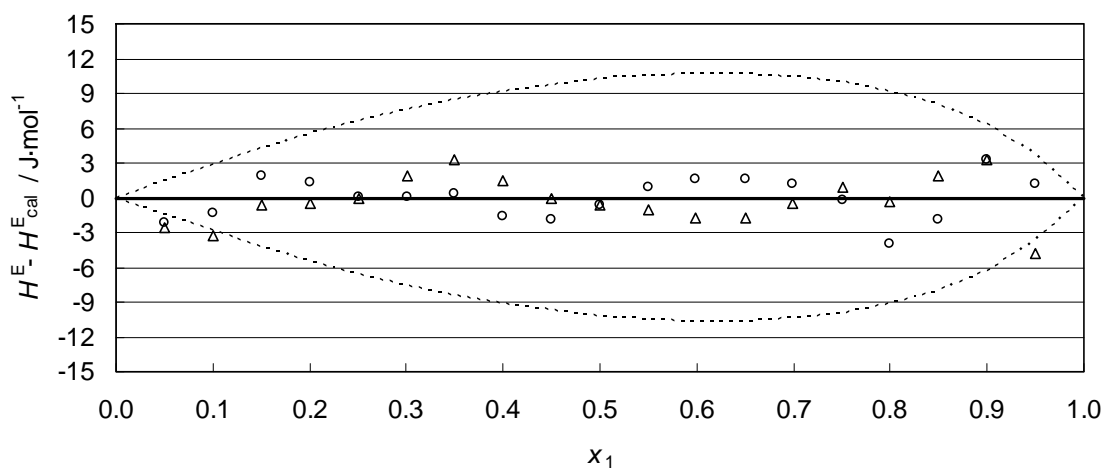
**Tabla 6.34** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B16: DBE (1) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	4084.3	1.205	2.5994	2.6259	2680.8
$A_1$	1492.8	0.885	1.1729	0.9514	-634.3
$A_2$	1081.0	-267412	0.30	0.28	
$A_3$	1248.3	-0.7912			
$A_4$	735.4	75359			
$A_5$		186510			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.0	2.5	27.3	9.3	52.3
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.0	4.8	36.6	14.6	96.0
Max $( \Delta H^E /H^E)$	1.4%	1.8%	17.0%	6.7%	22.0%

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 6.31:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B16: DBE (1) + 1-Propanol (3). O, Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (---) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.32:** Sistema Binario B16: DBE (1) + 1-Propanol (3) 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) + Heptano (2) a 313.15 K**

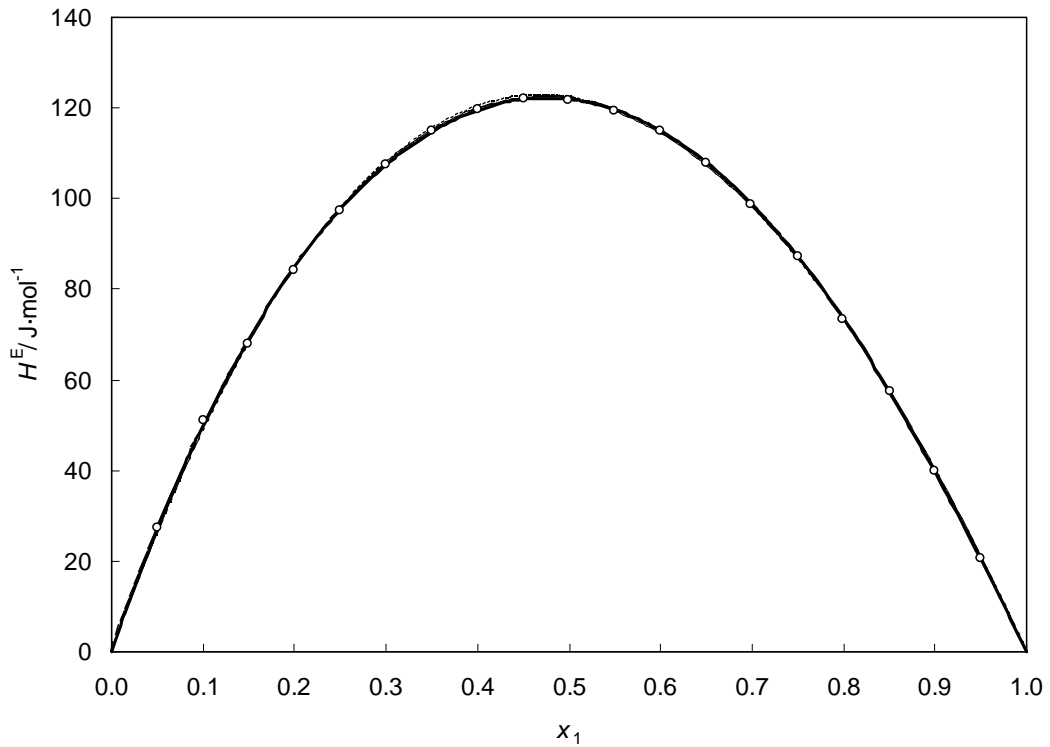
**Tabla 6.35** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B17: DBE (1) + Heptano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
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

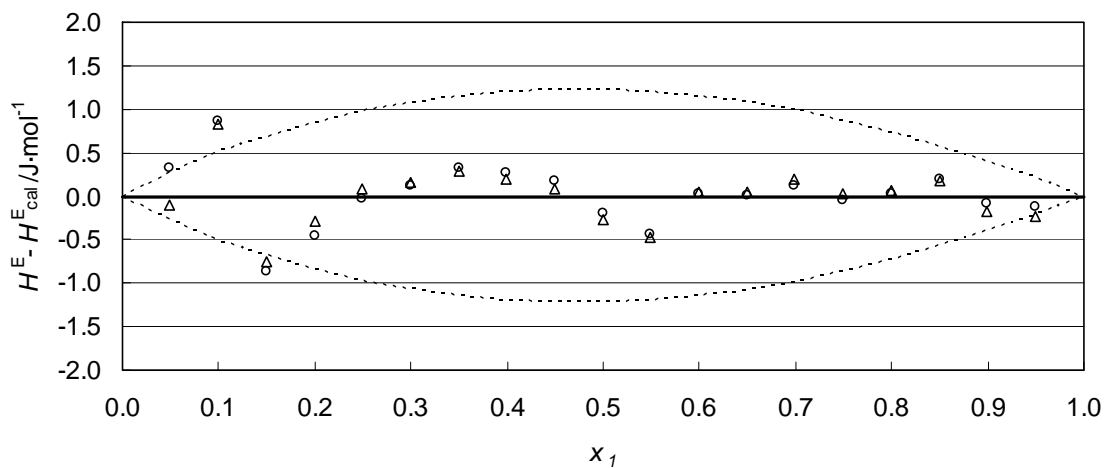
**Tabla 6.36** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B17: DBE (1) + Heptano (2) a 313.15 K.

	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 6.33:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B17: DBE (1) + Heptano (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 6.34:** Sistema Binario B17: 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;  $\Delta$ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de  $\pm 1\%$  respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

**Binario B18: Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K**

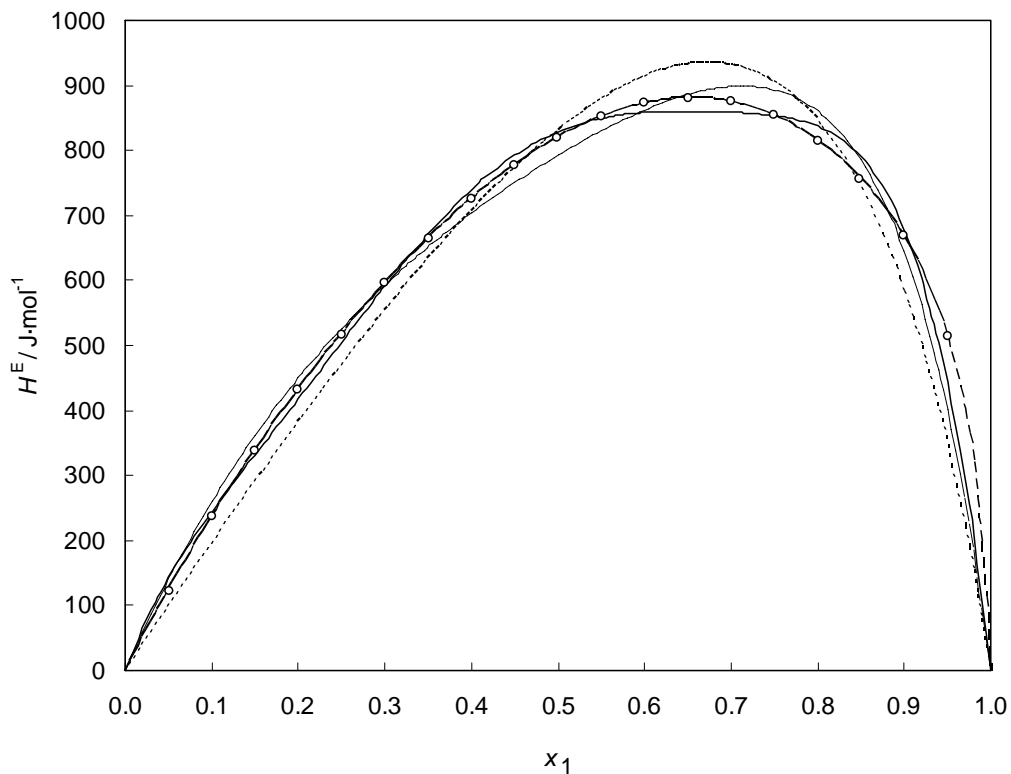
**Tabla 6.37** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B18: Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0503	122.4	0.5503	851.4
0.1001	236.4	0.5995	872.4
0.1500	339.1	0.6505	881.1
0.2000	432.5	0.7004	875.8
0.2498	517.0	0.7503	855.0
0.3004	595.4	0.8000	814.9
0.3503	665.1	0.8492	755.0
0.4003	726.1	0.8993	668.0
0.4498	777.1	0.9503	513.7
0.4996	819.0		

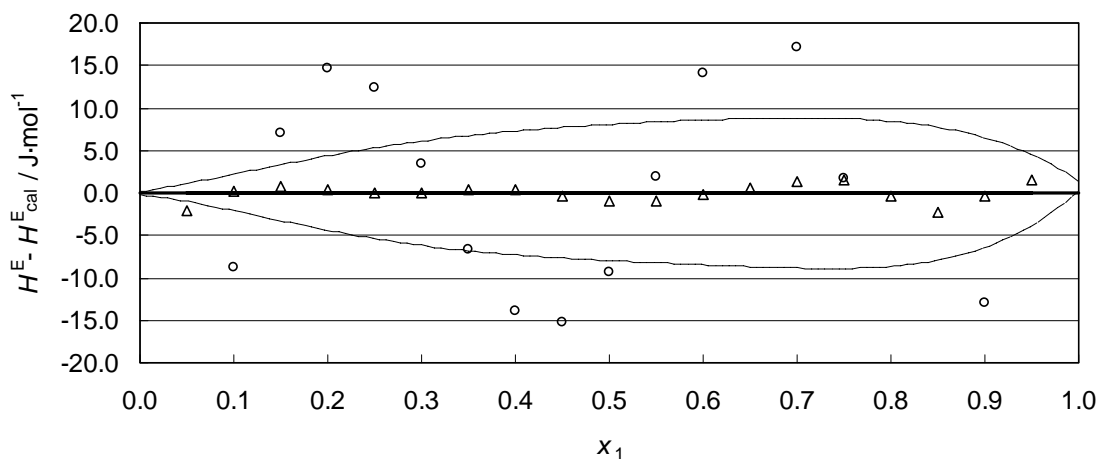
**Tabla 6.38** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL y UNIQUAC del Sistema Binario B18: Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	UNIQUAC
$A_0$	3314.6	1.0014	3.3848	1818.8
$A_1$	1118.0	10.4078	1.1921	-312.3
$A_2$	200.1	352.9	0.30	
$A_3$	2960.5	9.468		
$A_4$	4123.2	38.6		
$A_5$		15.6		
$A_6$				
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.1	1.3	37.7	59.2
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	71.6	2.4	113.0	168.8
Max $( \Delta H^E /H^E)$	17.7%	1.8%	22.0%	32.9%

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 6.35:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B18: Heptano (2) + 1-Propanol (3). O, Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.36:** Sistema Binario B18: Heptano (1) + 1-Propanol (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) + Ciclohexano (2) a 313.15 K**

**Tabla 6.39** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B19: DBE (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K.

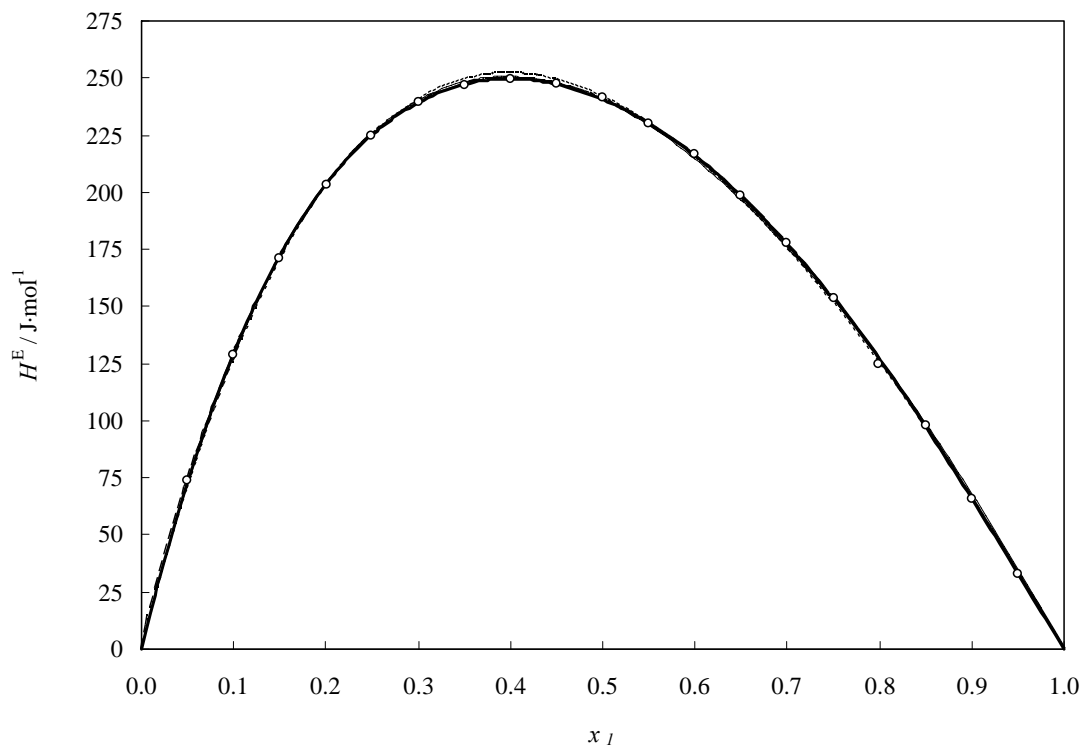
$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0498	73.8	0.5497	229.9
0.0997	129.1	0.6002	216.6
0.1502	171.3	0.6493	198.4
0.2003	203.2	0.6993	177.7
0.2498	224.6	0.7502	153.5
0.3001	239.8	0.7991	125.1
0.3502	247.0	0.8500	98.1
0.3999	249.6	0.9001	65.9
0.4499	247.4	0.9506	32.7
0.4992	241.4		

**Tabla 6.40** 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 B19: DBE (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K.

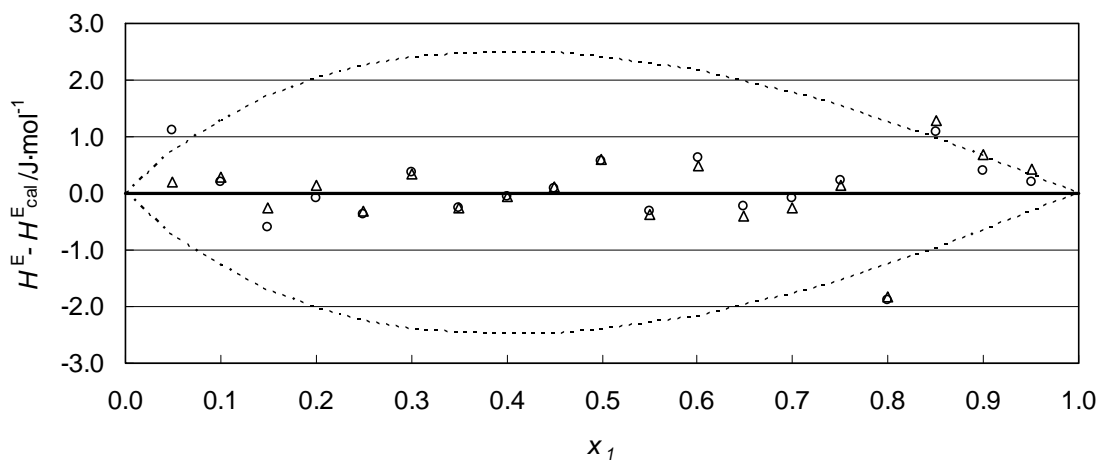
	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	962.6	1.140	-0.2391	0.1414	-260.7
$A_1$	-344.3	0.253	0.8419	0.5162	516.0
$A_2$	186.5	0.586	0.30	1.05	
$A_3$	-152.5	140.3			
$A_4$		10.7			
$A_5$		-70.9			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.7	0.7	4.1	1.5	1.9
Max $ \Delta H^E  / \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 6.37:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B19: DBE (1) + Ciclohexano (2). O, Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (---) NRTL, (.....) UNIQUAC, (—) Margules.



**Figura 6.38:** Sistema Binario B19: 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 B20: Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K**

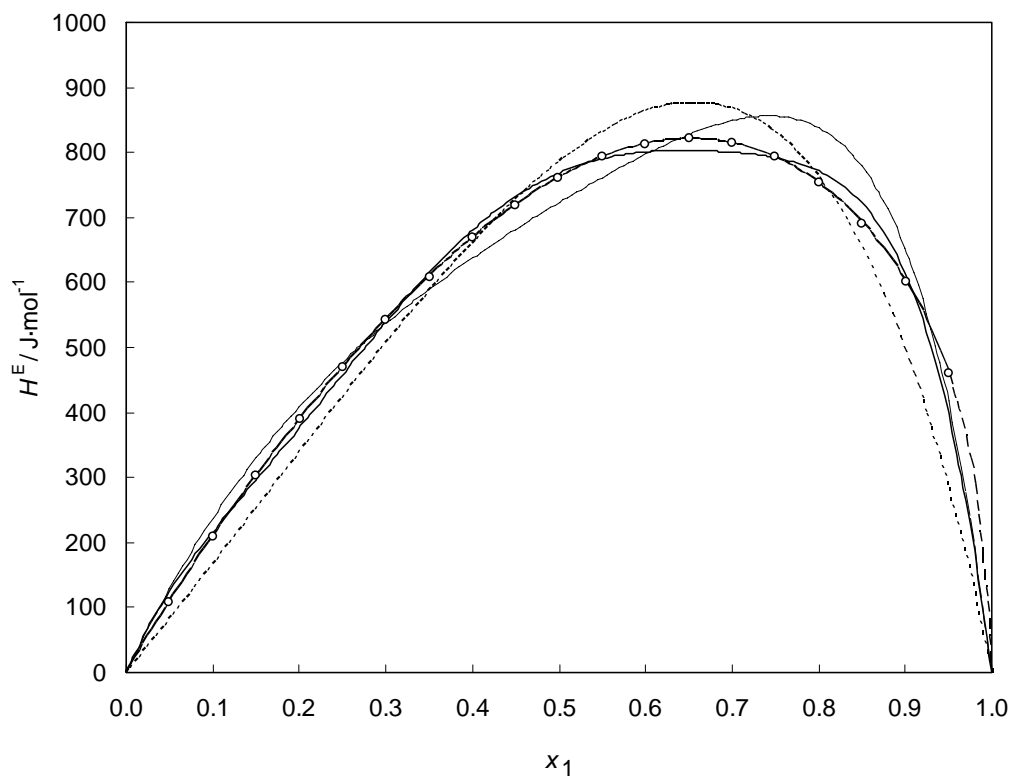
**Tabla 6.41** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B20: Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0502	107.6	0.5502	792.4
0.1005	209.4	0.6004	812.6
0.1498	301.9	0.6501	821.3
0.2004	389.8	0.6994	815.0
0.2498	468.7	0.7502	793.2
0.3003	542.4	0.8004	752.7
0.3501	608.7	0.8496	691.2
0.4001	668.5	0.9004	600.4
0.4499	719.1	0.9501	461.0
0.4997	760.5		

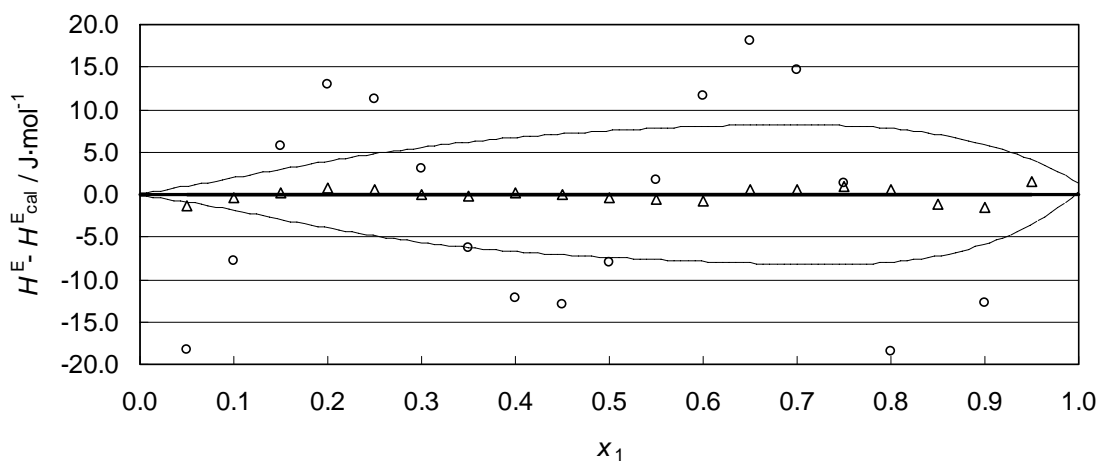
**Tabla 6.42** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B20: Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	3074.5	0.8693	3.6284	2.9910	2647.8
$A_1$	1152.7	10.1787	1.1818	0.9964	-578.2
$A_2$	149.4	422.9	0.30	0.33	
$A_3$	2516.8	9.185			
$A_4$	3531.3	37.5			
$A_5$		18.3			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.1	1.0	45.2	33.2	62.9
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	63.6	1.6	88.5	100.7	177.4
Max $( \Delta H^E /H^E)$	17.0%	1.3%	20.1%	21.8%	38.5%

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 6.39:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B20: Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3). O, Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.40:** Sistema Binario B20: Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) 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) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) a 313.15 K**

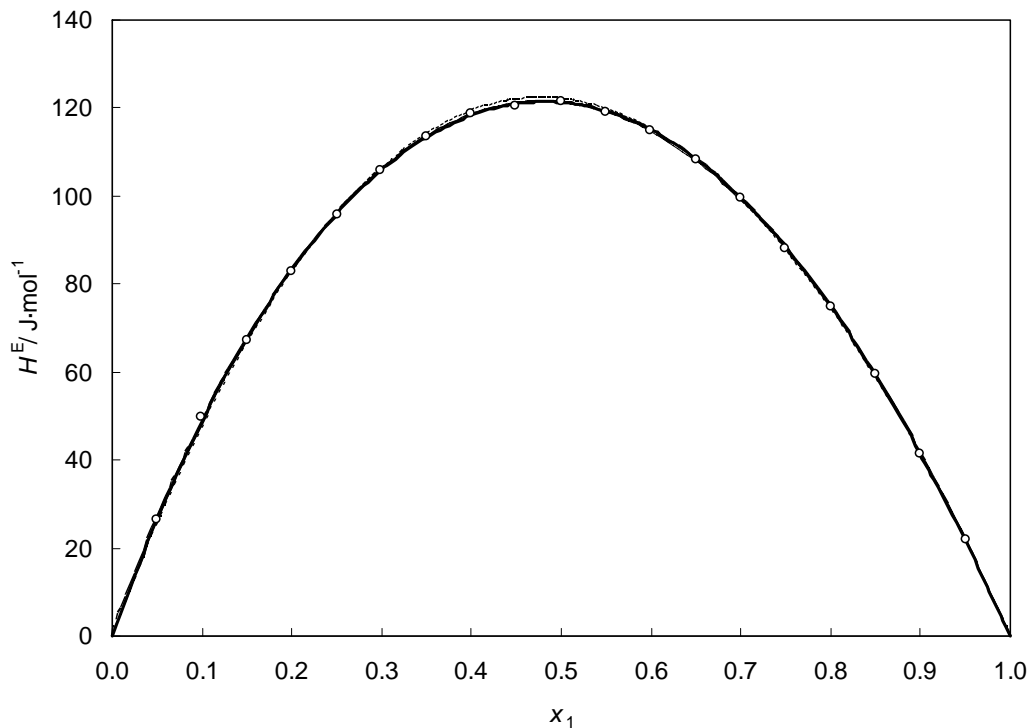
**Tabla 6.43** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B21: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0497	26.5	0.5494	119.2
0.0996	49.6	0.5996	115.0
0.1496	67.0	0.6499	108.5
0.1998	82.8	0.6993	99.4
0.2501	95.7	0.7499	88.2
0.2995	106.0	0.7996	74.9
0.3500	113.5	0.8495	59.4
0.3997	118.7	0.8995	41.5
0.4495	120.7	0.9497	21.9
0.4994	121.5		

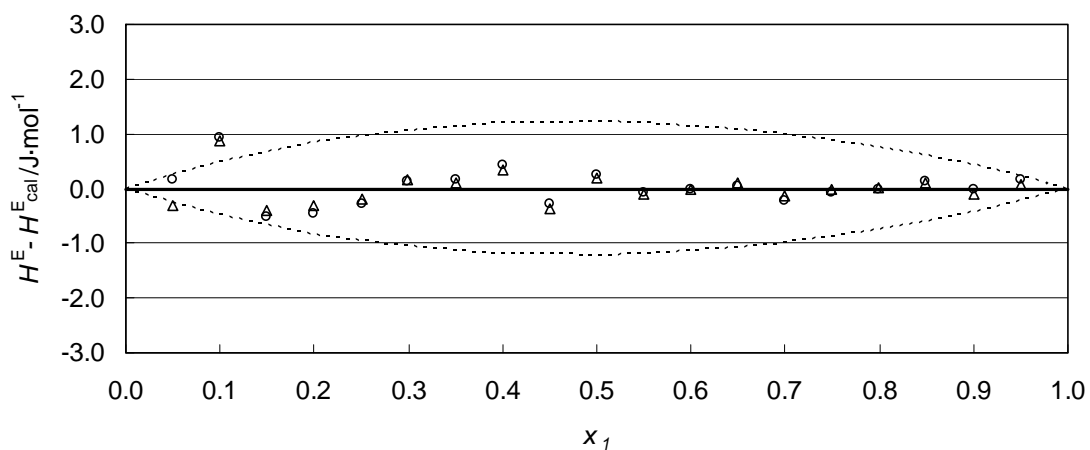
**Tabla 6.44** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B21: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (2) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	485.1	0.507	-0.0409	0.1005	-83.3
$A_1$	-33.5	0.173	0.2473	0.1476	163.5
$A_2$	25.3	0.293	0.30	1.96	
$A_3$	-29.7	162.1			
$A_4$		-1.0			
$A_5$		-31.8			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.4	0.3	1.0	0.5	0.9
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.9	0.9	2.6	1.5	2.5
Max $( \Delta H^E /H^E)$	1.9%	1.8%	5.6%	3.0%	5.4%

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 6.41:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B21: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (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 6.42:** Sistema Binario B21: 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;  $\Delta$ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de  $\pm 1\%$  respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

**Binario B22: 2, 2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K**

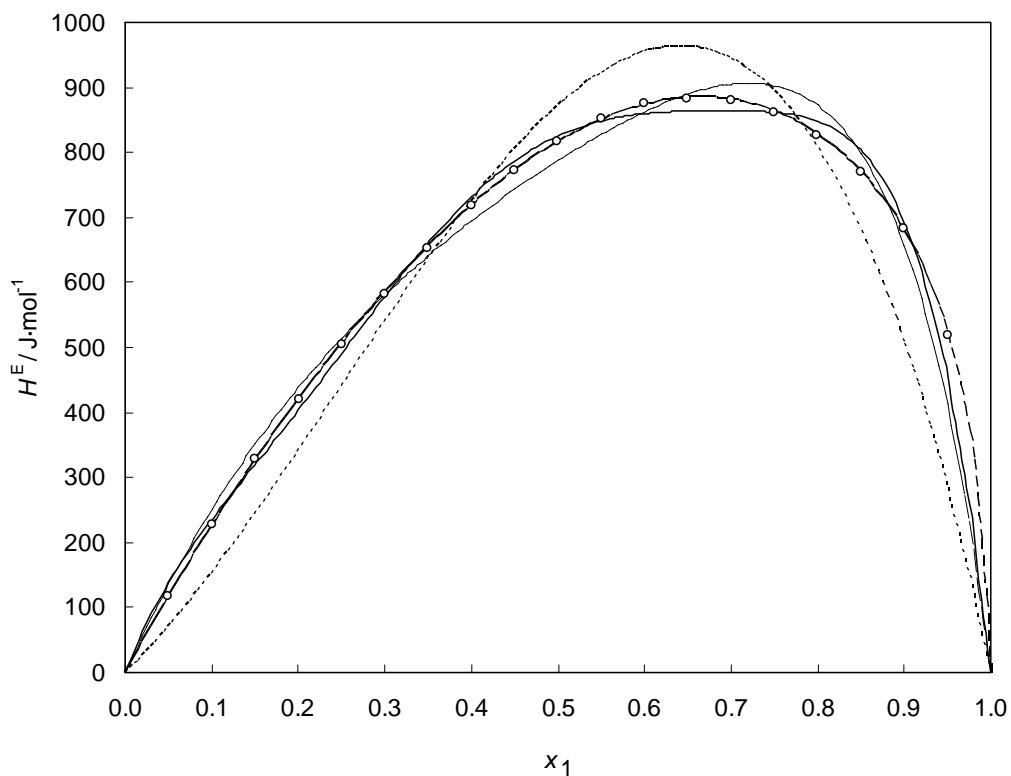
**Tabla 4.45** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B22: 2,2,4, Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0500	117.5	0.5503	851.2
0.1000	226.6	0.5997	874.6
0.1504	327.5	0.6498	882.7
0.2002	419.1	0.7007	880.5
0.2500	503.7	0.7501	862.4
0.2997	581.4	0.7993	826.1
0.3498	652.9	0.8499	769.0
0.4004	717.9	0.8998	683.8
0.4502	772.4	0.9506	517.7
0.4995	817.0		

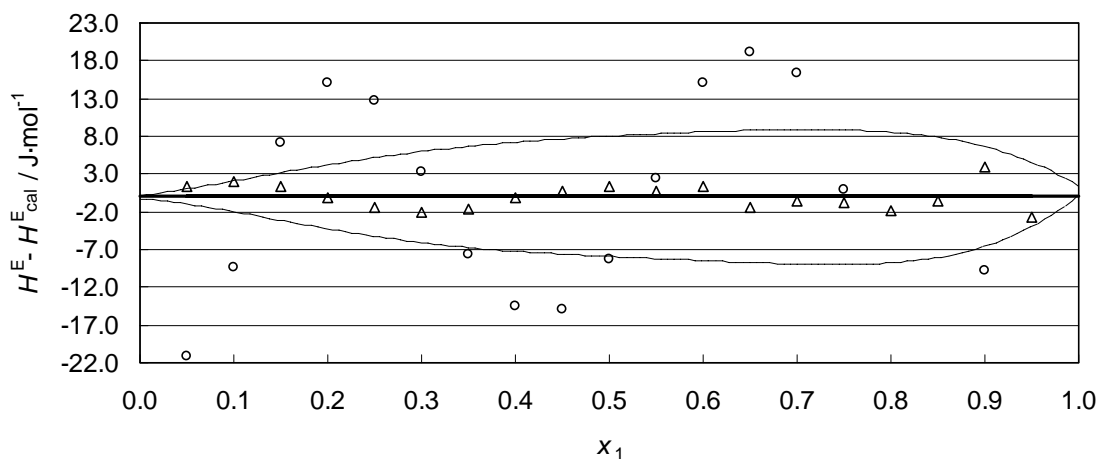
**Tabla 6.46** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL y UNIQUAC del Sistema Binario B22: 2,2,4, Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	UNIQUAC
$A_0$	3302.9	0.9234	3.4855	2870.5
$A_1$	1208.8	10.7817	1.1562	-752.8
$A_2$	135.3	381.5	0.30	
$A_3$	3070.3	9.574		
$A_4$	4320.6	14.8		
$A_5$		9.5		
$A_6$				
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.1	2.0	37.9	93.6
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	66.9	4.0	109.3	237.8
Max $( \Delta H^E /H^E)$	18.0%	1.2%	21.1%	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 6.43:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B22: 2,2,4, Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3). O, Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (- - -) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.44:** Sistema Binario B22: 2,2,4, Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3) 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 B23: DBE (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K**

**Tabla 6.47** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B23: DBE (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K.

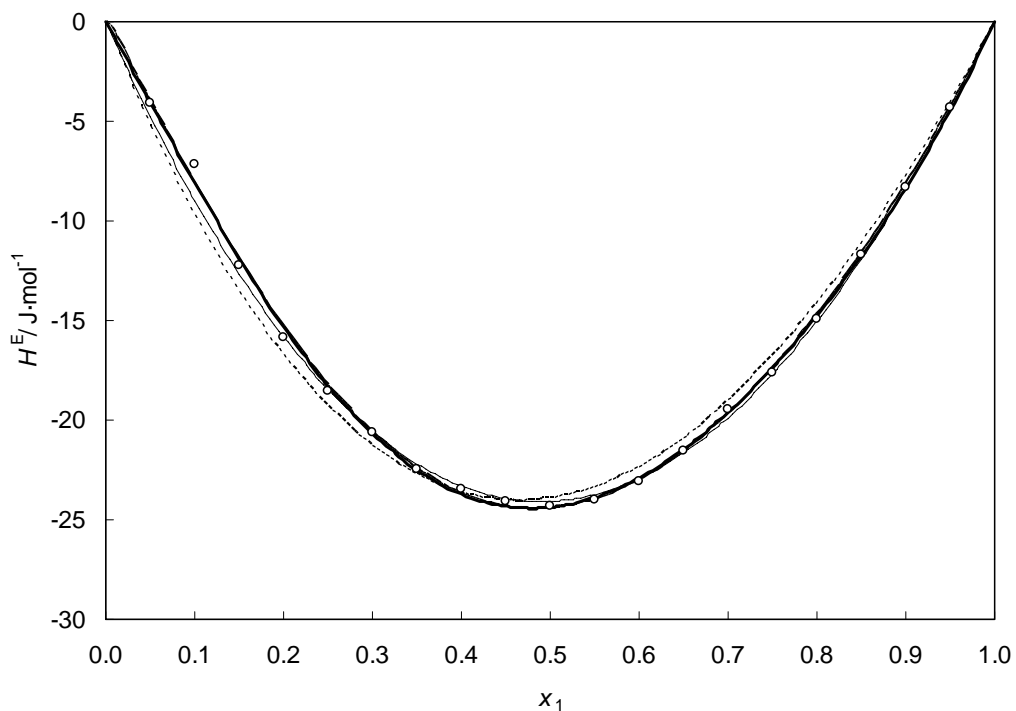
$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0503	-4.1	0.5494	-24.0
0.1000	-7.2	0.5996	-23.1
0.1500	-12.2	0.6492	-21.6
0.2000	-15.8	0.7001	-19.4
0.2499	-18.5	0.7492	-17.6
0.2997	-20.6	0.7995	-14.9
0.3503	-22.5	0.8501	-11.7
0.3995	-23.5	0.8996	-8.3
0.4503	-24.1	0.9504	-4.3
0.4996	-24.3		

**Tabla 6.48** 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 B23: DBE (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K.

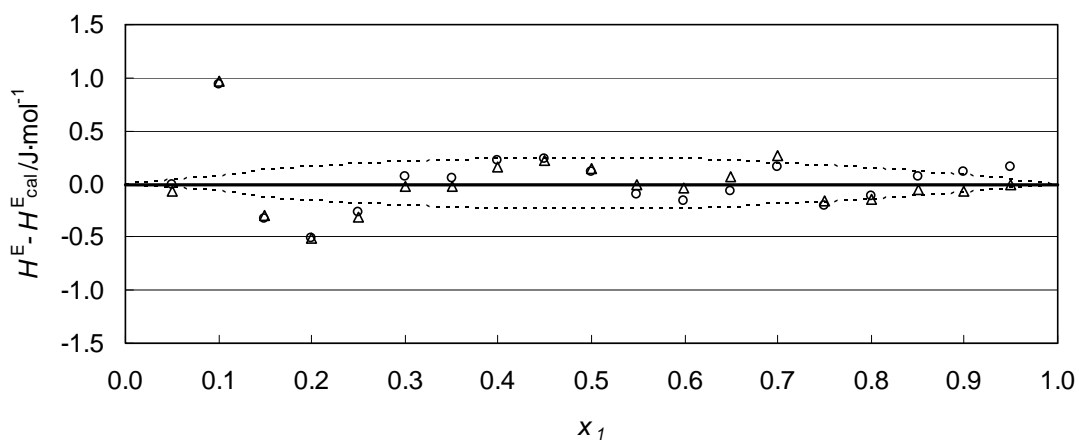
	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	-97.5	0.112	-0.0922	-0.0892	168.0
$A_1$	9.2	-0.035	0.0588	0.0550	-173.6
$A_2$	9.7	0.145	0.30	0.25	
$A_3$	-17.4	162.1			
$A_4$		-0.7			
$A_5$		-31.7			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.3	0.4	0.5	0.5	0.9
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.9	1.0	1.8	1.7	2.5
Max $( \Delta H^E /H^E)$	13.0%	13.6%	25.42%	24.41%	35.5%

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 6.45:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B23: DBE (1) + 1-Hexeno (2). O, Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (---) NRTL, (.....) UNIQUAC, (—) Margules.



**Figura 6.46:** Sistema Binario B23: 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;  $\Delta$ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de  $\pm 1\%$  respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

**Binario B24: 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K**

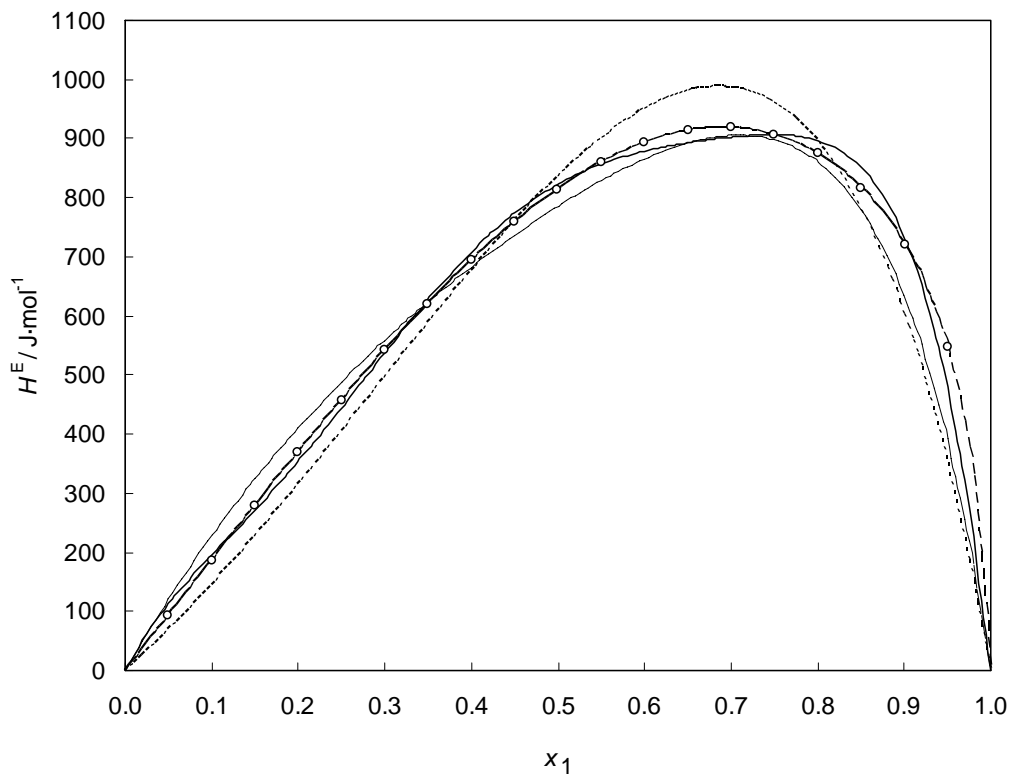
**Tabla 6.49** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B24: 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0501	92.0	0.5502	860.0
0.1002	186.3	0.5996	893.5
0.1501	279.4	0.6503	913.6
0.2001	369.8	0.6996	918.8
0.2499	457.3	0.7500	907.0
0.3003	541.8	0.7998	875.2
0.3499	620.7	0.8505	815.2
0.4006	694.7	0.9004	720.6
0.4499	758.0	0.9508	546.7
0.4998	813.9		

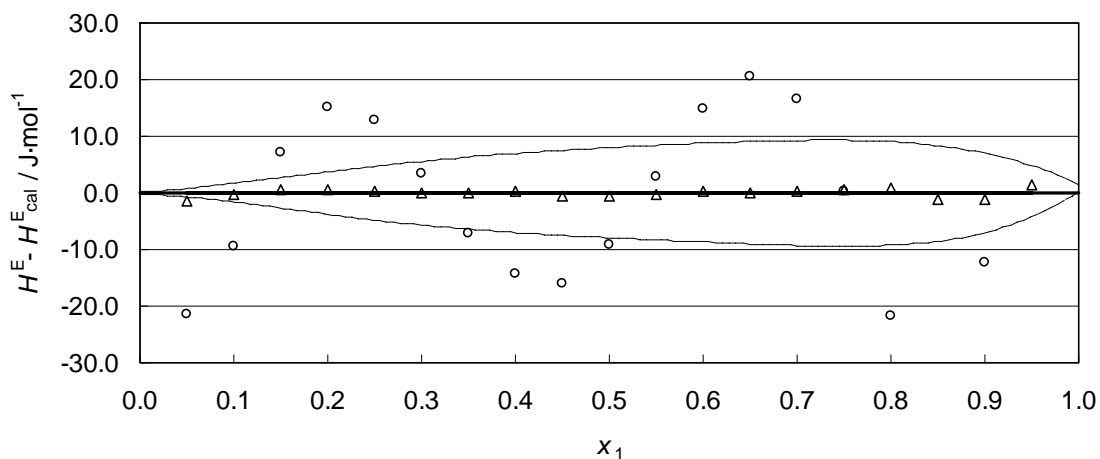
**Tabla 6.50** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B24: 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	3292.9	0.7157	3.2422	3.7420	3269.6
$A_1$	1646.0	9.8822	0.9528	0.9520	-659.3
$A_2$	161.5	264.3	0.30	0.27	
$A_3$	3273.3	8.431			
$A_4$	4317.0	10.3			
$A_5$		-0.1			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.1	0.9	53.7	39.4	71.7
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	71.4	1.4	160.1	113.2	200.5
Max $( \Delta H^E /H^E)$	23.4%	1.5%	31.7%	24.0%	36.7%

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 6.47:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B24: 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3). O, Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.48:** Sistema Binario B24: 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) 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 B25: DBE (1) + Benceno (2) a 313.15 K**

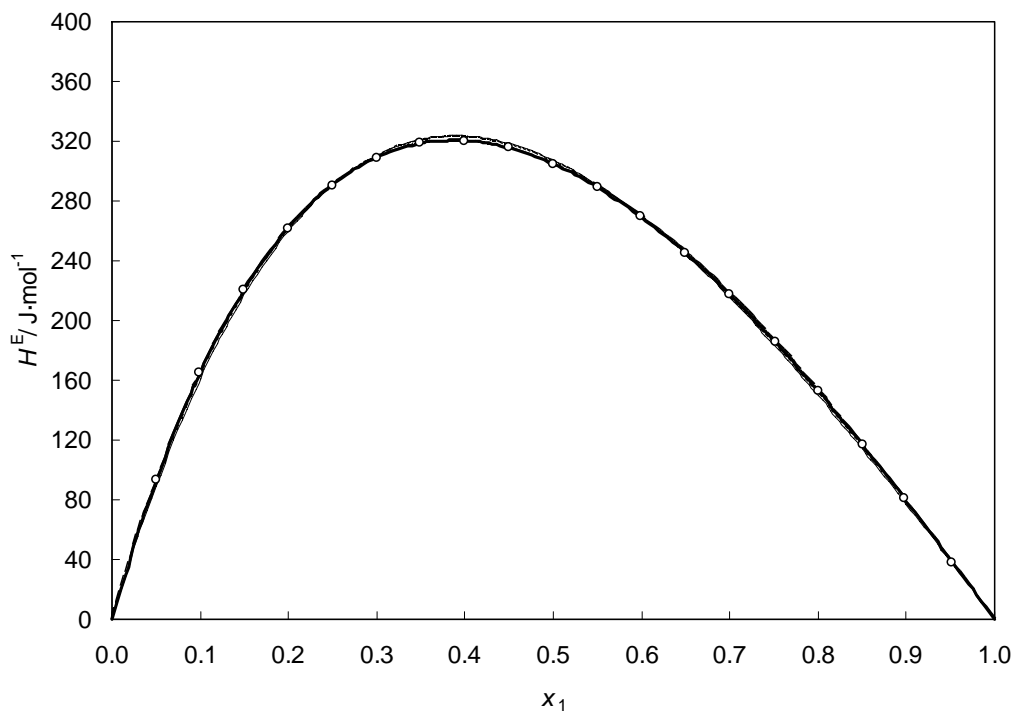
**Tabla 6.51** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B25: DBE (1) + Benceno (2) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0504	93.2	0.5501	289.4
0.0994	165.0	0.5985	269.3
0.1501	220.7	0.6500	244.9
0.1993	261.2	0.6990	217.3
0.2494	290.0	0.7509	186.0
0.3001	309.2	0.7996	152.6
0.3492	318.5	0.8510	116.9
0.4001	320.5	0.8982	80.8
0.4504	315.8	0.9515	38.4
0.4998	304.9		

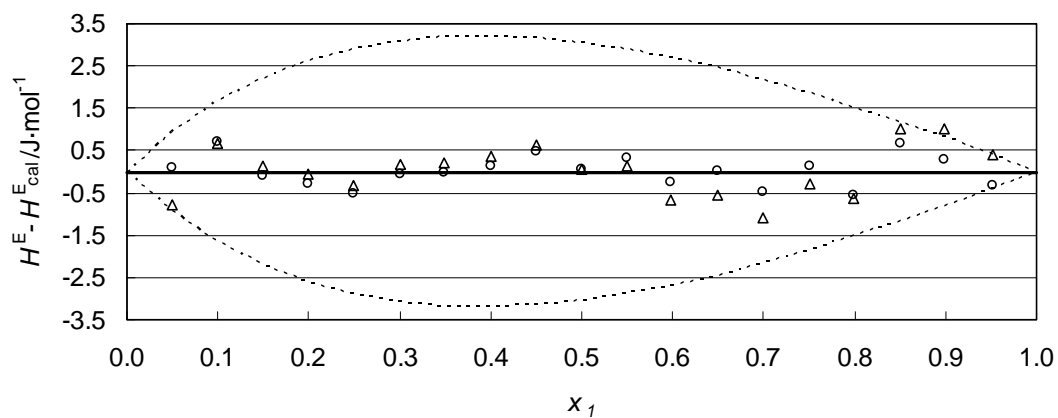
**Tabla 6.52** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B25: DBE (1) + Benceno (2) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	1219.1	1.215	-0.2191	-0.5534	243.1
$A_1$	-531.2	0.298	1.0035	1.4090	87.7
$A_2$	215.2	0.526	0.30	0.17	
$A_3$	-102.3	151.2			
$A_4$		27.8			
$A_5$		-83.2			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.4	0.7	2.9	3.5	1.3
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.7	1.1	5.2	6.2	2.2
Max $( \Delta H^E /H^E)$	0.8%	1.2%	3.9%	4.8%	5.2%

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 6.49:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B25: DBE (1) + 1-Benceno (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 6.50:** Sistema Binario B25: 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;  $\Delta$ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de  $\pm 1\%$  respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

**Binario B26: Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K**

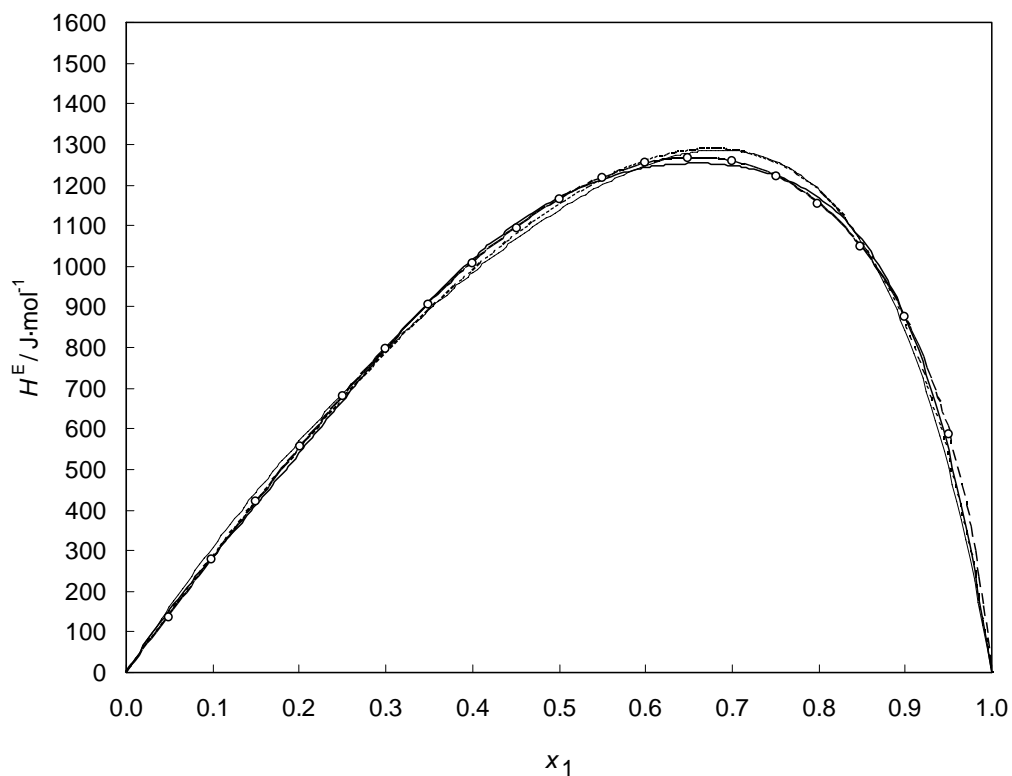
**Tabla 6.53** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B26: Benceno (1) + 1-Propanol (2) a 313.15 K

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0493	136.0	0.5497	1217.4
0.0995	277.4	0.5993	1252.8
0.1506	419.9	0.6497	1267.2
0.2009	555.4	0.7010	1257.2
0.2503	678.4	0.7511	1218.9
0.3005	797.6	0.7997	1154.0
0.3498	906.0	0.8491	1046.3
0.3999	1006.4	0.8994	875.3
0.4510	1094.8	0.9505	584.7
0.5009	1164.6		

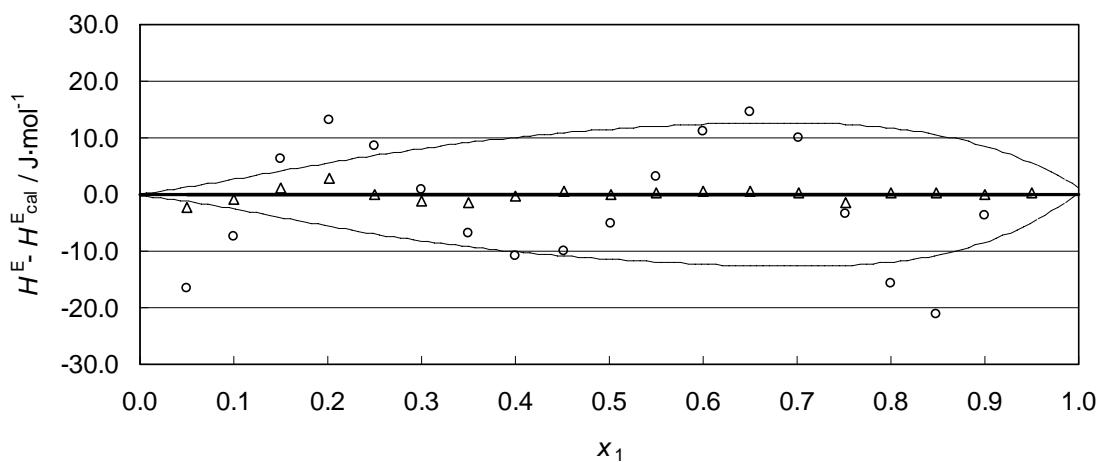
**Tabla 6.54** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B26: Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	4675.3	1.0763	2.5799	4.0457	3738.5
$A_1$	2221.3	7.1325	1.4162	1.0705	252.0
$A_2$	648.8	72.3887	0.30	0.22	
$A_3$	2931.5	4.9160			
$A_4$	3333.9	0.9634			
$A_5$		-2.9761			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.1	1.3	184.5	32.2	23.1
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	41.5	2.7	277.2	83.7	63.3
Max $( \Delta H^E /H^E)$	12.1%	1.7%	46.7%	16.6%	10.8%

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 6.51:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B26: Benceno (2) + 1-Propanol (3): O, este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.52:** Sistema Binario B26: Benceno (2) + 1-Propanol (3) 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;  $\Delta$ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de  $\pm 1\%$  respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B27: DBE (1) + Metilciclohexano (2) a 313.15 K

**Tabla 6.55** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B27: DBE (1) + Metilciclohexano (2) a 313.15 K.

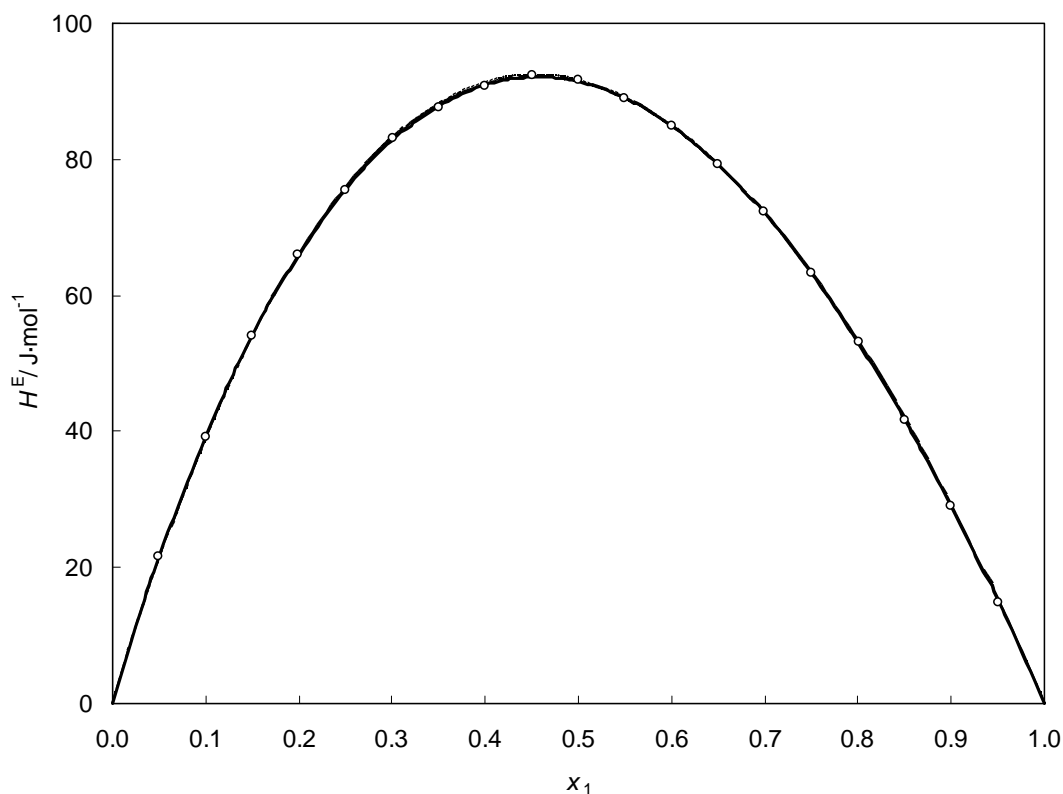
$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0497	21.5	0.5500	88.94
0.1003	39.2	0.6000	84.84
0.1501	54.1	0.6492	79.34
0.1998	66.0	0.6997	72.19
0.2501	75.5	0.7493	63.19
0.3002	83.1	0.8002	53.22
0.3500	87.5	0.8501	41.69
0.3994	90.7	0.9001	29.15
0.4501	92.4	0.9501	14.87
0.4993	91.6		

**Tabla 6.56** 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 B27: DBE (1) + Metilciclohexano (2) a 313.15 K.

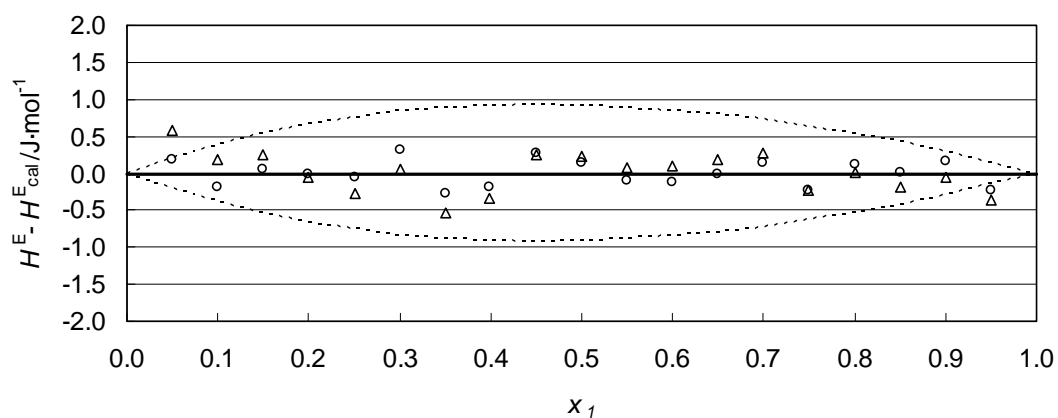
	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	365.8	0.271	-0.1660	0.0542	-30.6
$A_1$	-61.4	0.122	0.3527	0.1334	95.8
$A_2$	14.6	0.123	0.30	2.31	
$A_3$	-15.7	1339.6			
$A_4$	11.0	359.1			
$A_5$		137.0			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.2	0.3	0.6	0.3	0.4
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.3	0.6	1.1	0.5	0.8
Max $( \Delta H^E /H^E)$	1.5%	2.7%	4.9%	2.5%	3.8%

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 6.53:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B27: DBE (1) + Metilciclohexano (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 6.54:** Sistema Binario B27: DBE (1) + Metilciclohexano (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;  $\Delta$ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de  $\pm 1\%$  respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

**Binario B28: Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K**

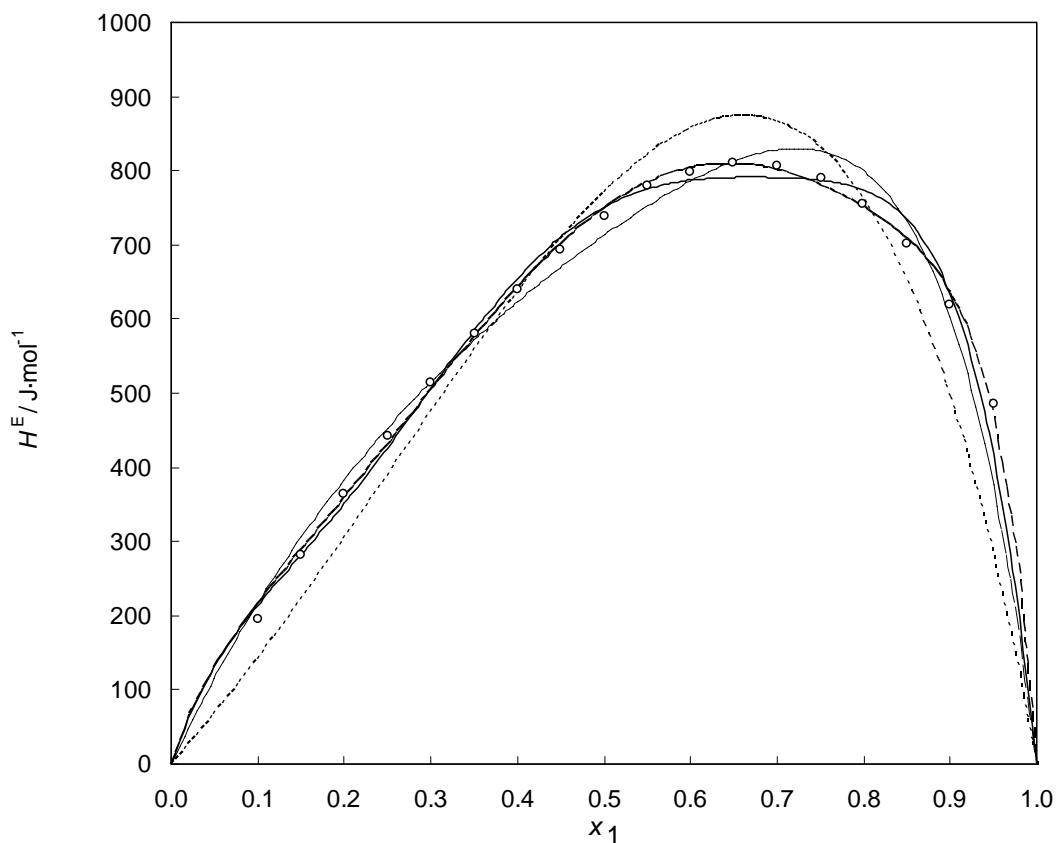
**Tabla 6.57** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B28: Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0498	99.83	0.5500	780.7
0.1005	194.5	0.5999	797.8
0.1505	282.9	0.6497	809.7
0.2000	364.7	0.6995	807.6
0.2504	442.5	0.7505	789.7
0.3005	514.9	0.7996	755.6
0.3502	580.6	0.8495	702.1
0.3998	640.1	0.9002	619.0
0.4503	694.0	0.9499	485.7
0.5005	739.5		

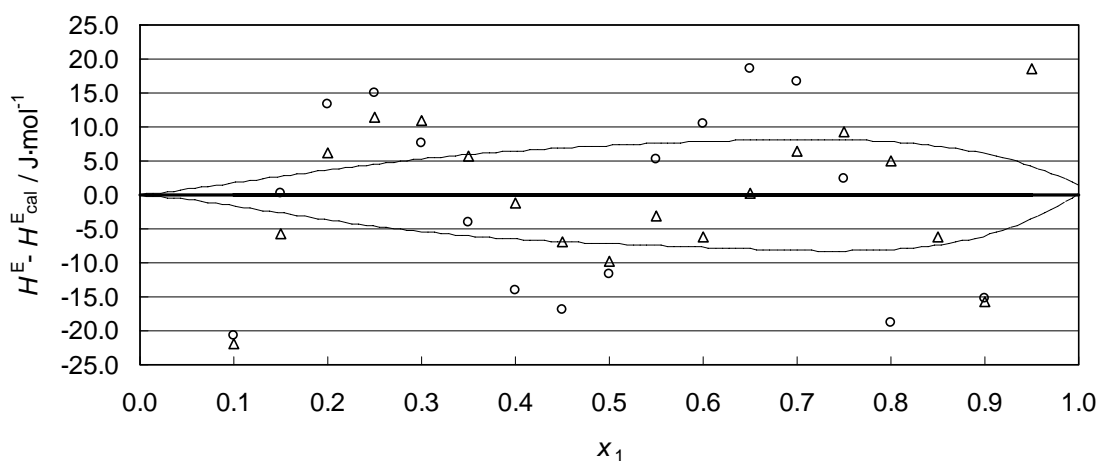
**Tabla 6.58** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B28: Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	3003.1	1.3196	3.6316	3.1806	2806.7
$A_1$	1284.0	5.8192	1.0987	0.9788	-699.4
$A_2$	-177.9	51.97	0.30	0.32	
$A_3$	2554.8	12.06			
$A_4$	4462.2	223.2			
$A_5$		38.90			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.1	11.8	42.2	36.1	72.7
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	66.7	21.9	76.9	108.2	203.9
Max $( \Delta H^E /H^E)$	13.7%	11.2%	14.4%	22.3%	42.0%

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 6.55:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B28: Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3): O, este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.56:** Sistema Binario B28: Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) 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 B29: DBE (1) + Tolueno (2) a 313.15 K

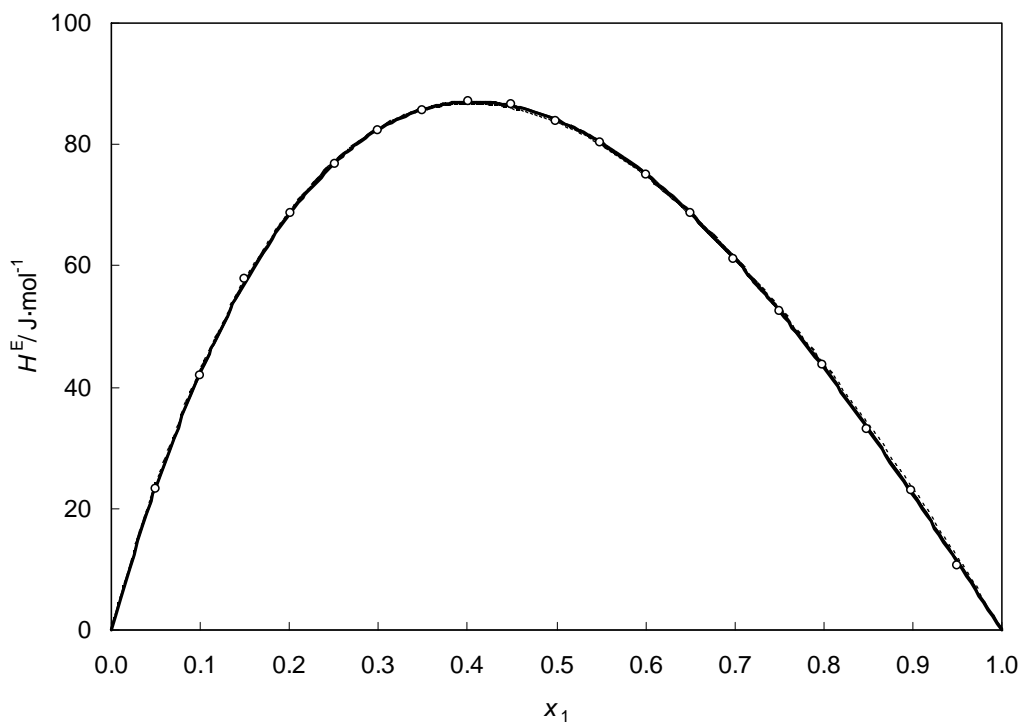
**Tabla 6.59** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B29: DBE (1) + Tolueno (2) a 313.15 K

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0503	23.3	0.5485	80.21
0.0995	41.8	0.6005	75.1
0.1501	57.7	0.6501	68.6
0.2006	68.6	0.6994	61.1
0.2505	76.8	0.7508	52.4
0.2997	82.4	0.7990	43.6
0.3497	85.6	0.8492	33.0
0.4004	87.1	0.8985	22.9
0.4495	86.6	0.9498	10.5
0.4990	83.8		

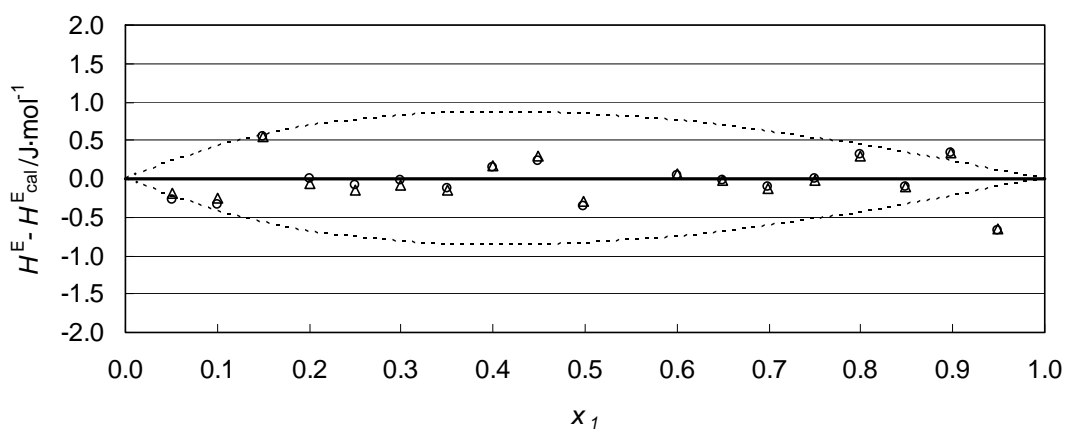
**Tabla 6.60** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B29: DBE (1) + Tolueno (2) a 313.15 K

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	336.2	0.2947	-0.3041	0.0050	67.5
$A_1$	-122.9	0.0850	0.5531	0.1914	10.9
$A_2$	34.7	0.1061	0.30	1.88	
$A_3$	-26.0	228.6			
$A_4$		20.11			
$A_5$		-136.8			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.2	0.1	0.4	0.3	0.4
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.7	0.7	1.4	1.1	1.4
Max $( \Delta H^E /H^E)$	6.5%	6.3%	6.8%	10.5%	13.7%

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 6.57:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B29: DBE (1) + Tolueno (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 6.58:** Sistema Binario B29: DBE (1) + Tolueno 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;  $\Delta$ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de  $\pm 1\%$  respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

**Binario B30: Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K**

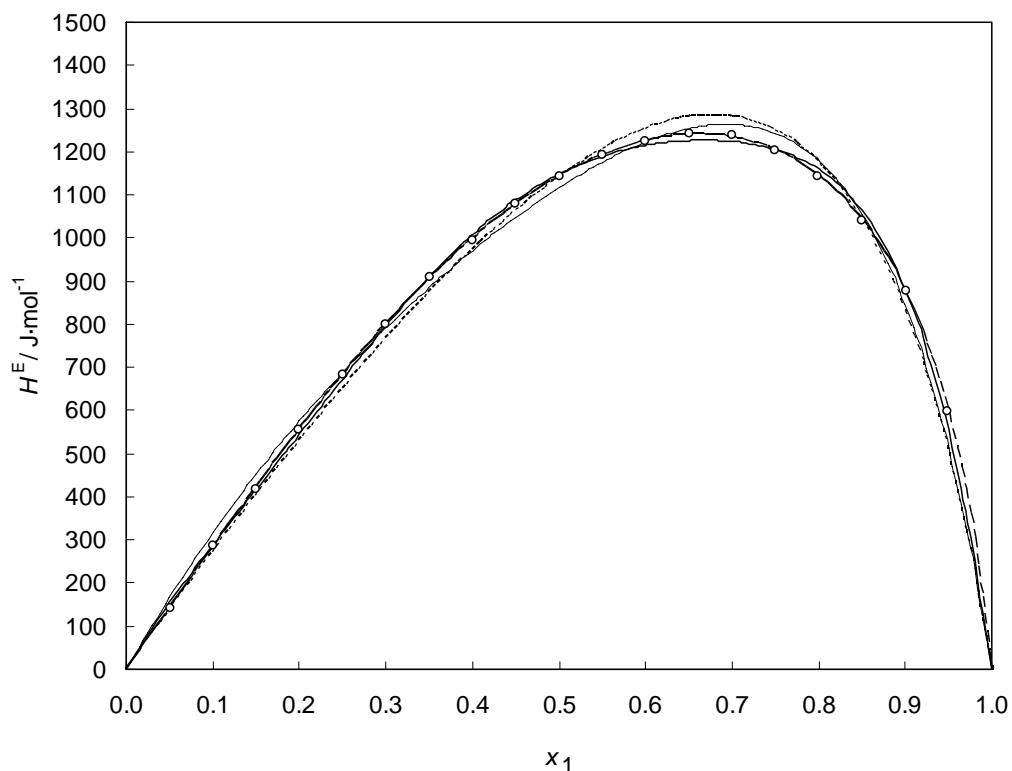
**Tabla 6.61** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B30: Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K

$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0503	142.4	0.5495	1190.88
0.0998	285.1	0.5995	1224.03
0.1497	416.1	0.6510	1240.71
0.2001	554.9	0.6998	1236.62
0.2507	683.5	0.7501	1202.87
0.2997	800.9	0.7996	1142.60
0.3507	910.3	0.8507	1038.70
0.3998	993.5	0.9007	877.34
0.4506	1077.8	0.9496	599.55
0.5013	1143.4		

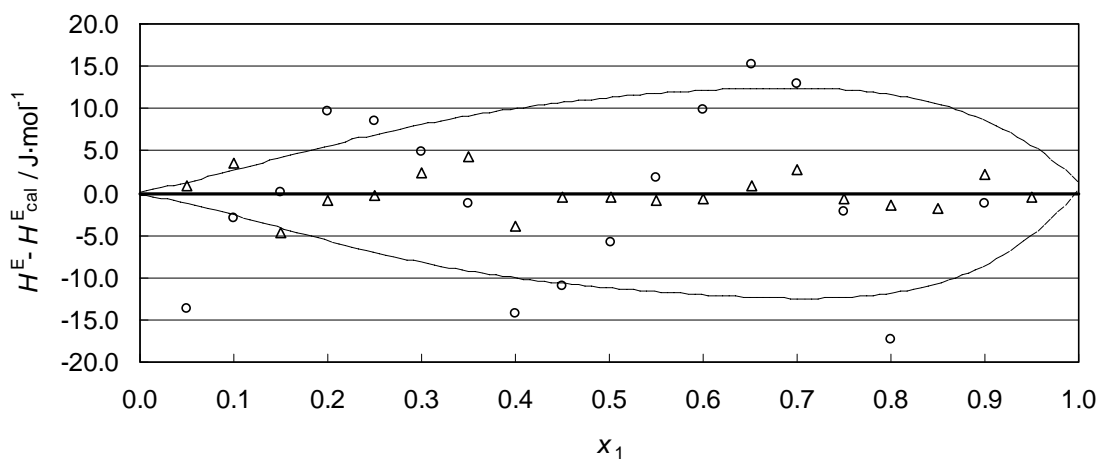
**Tabla 6.62** Colección de los parámetros de ajuste de  $H^E$  a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B30: Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
$A_0$	4592.0	1.0649	2.6084	4.1539	3669.5
$A_1$	2014.4	7.3428	1.4137	1.2043	5.5
$A_2$	822.1	78.12	0.30	0.22	
$A_3$	3293.4	4.816			
$A_4$	3384.4	-17.31			
$A_5$		-7.1343			
$A_6$					
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	16.5	2.7	175.0	33.9	38.1
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	40.9	4.7	281.9	82.9	94.3
Max $( \Delta H^E /H^E)$	9.6%	1.2%	41.9%	17.7%	15.7%

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  $A_0=\Delta u_{12}$ ;  $A_1=\Delta u_{21}$

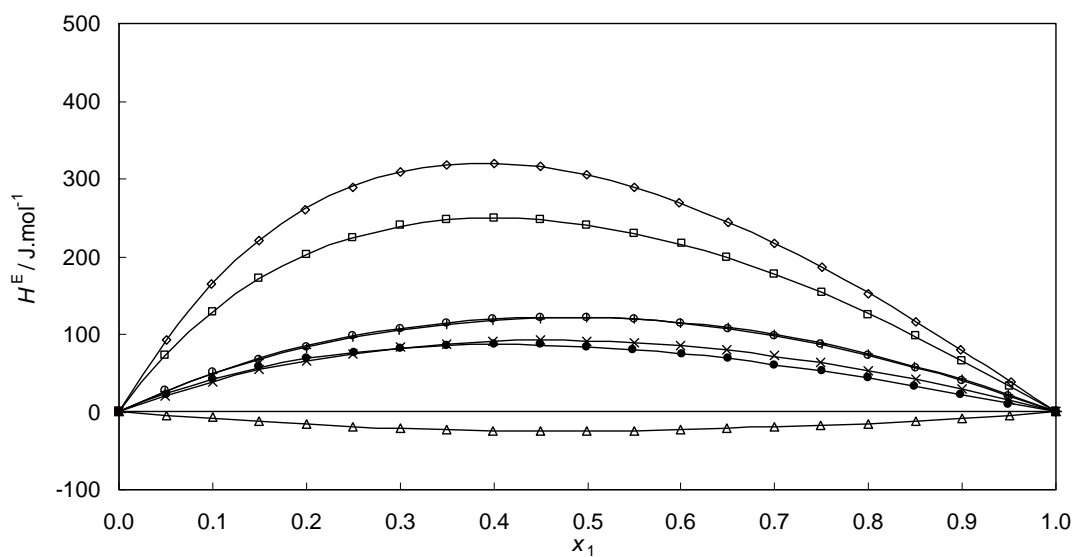
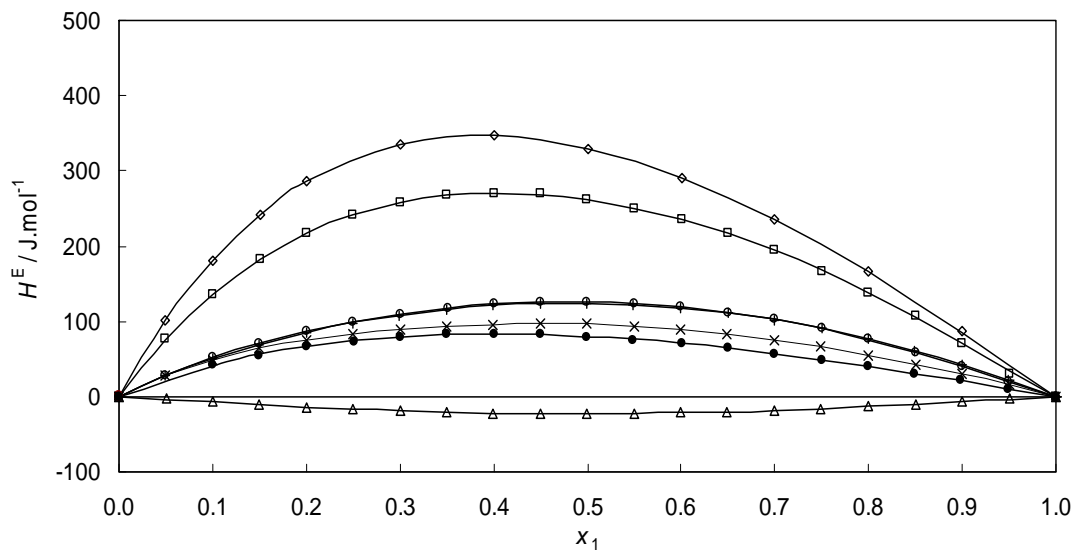


**Figura 6.59:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B30: Tolueno (2) + 1-Propanol (3): O, este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.



**Figura 6.60:** Sistema Binario B30: Tolueno (2) + 1-Propanol (3) 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;  $\Delta$ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de  $\pm 1\%$  respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

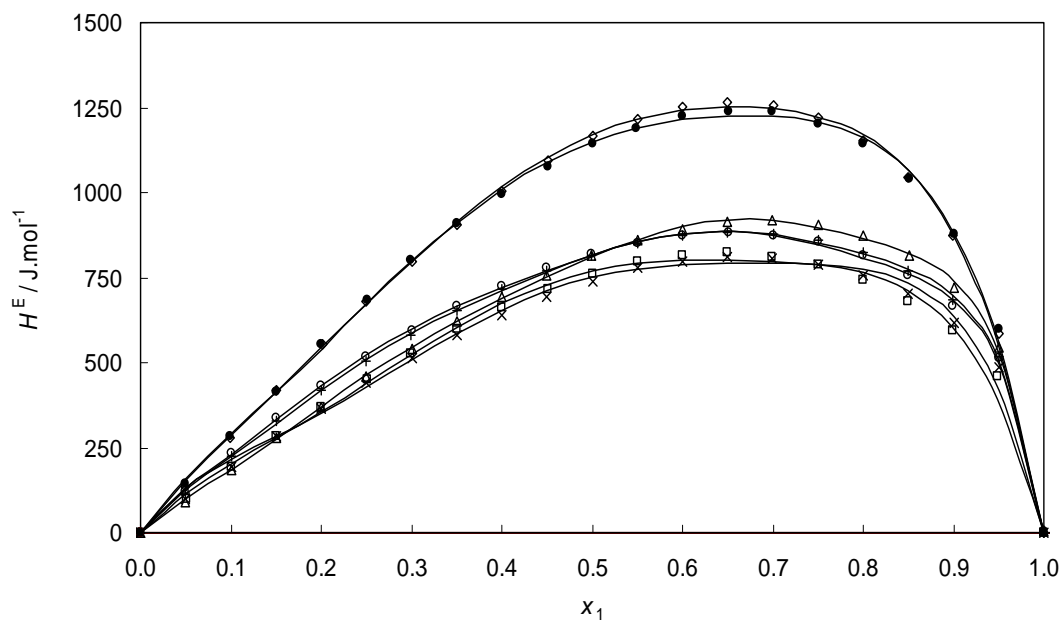
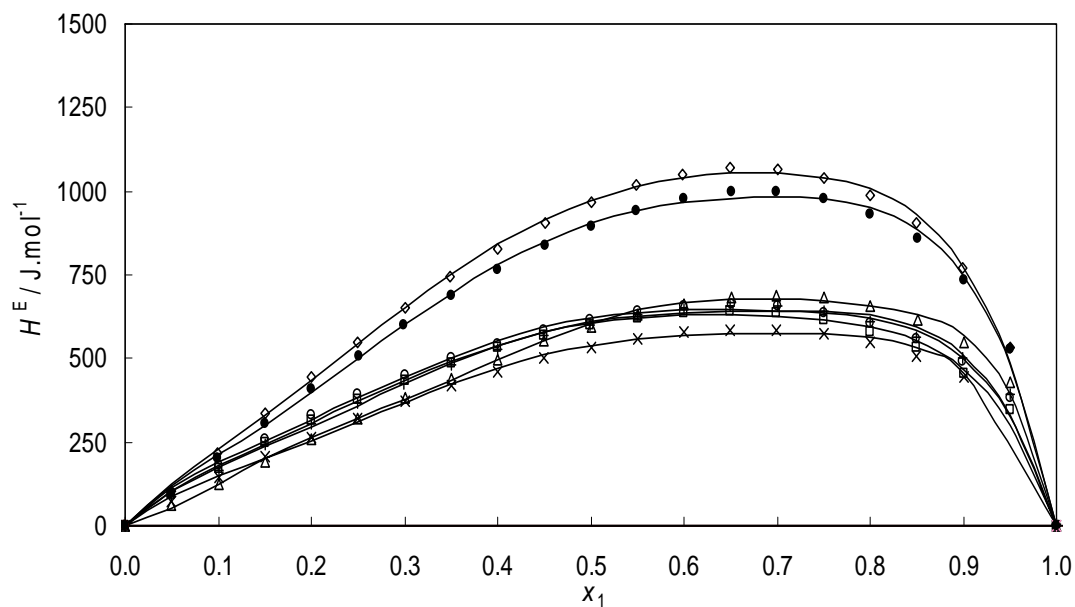
Conjunto de Binarios: DBE (1) + Hidrocarburo (2)



**Figuras 6.61 – 6.62:** 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; x, Metilciclohexano; ●, Tolueno . Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la correlación de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo. 6.61: a 298.15K y 6.62: a 313.15 K



Conjunto de Binarios: Hidrocarburo (1) + 1-Propanol (2)



**Figuras 6.63-6.64:** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$  de los sistemas binarios Hidrocarburo (2) + 1-Propanol (3): o, Heptano;  $\square$ , Ciclohexano; +, 2, 2,4 Trimetilpentano;  $\Delta$ , 1-Hexeno;  $\diamond$ , Benceno; x, Metilciclohexano;  $\bullet$ , Tolueno. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la correlación de Margules obtenidos en este trabajo. 6.63: a 298.15K y 6.64: a 313.15 K

## 6.4 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:

$$H_{123}^E = H_{2+13}^E + (1 - x_2)H_{13}^E \quad (5.6)$$

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 B16.

Los datos de las densidades de las diferentes composiciones de las mezclas utilizadas, necesarios para el cálculo 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 DMA 602.

Ternario T01: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K

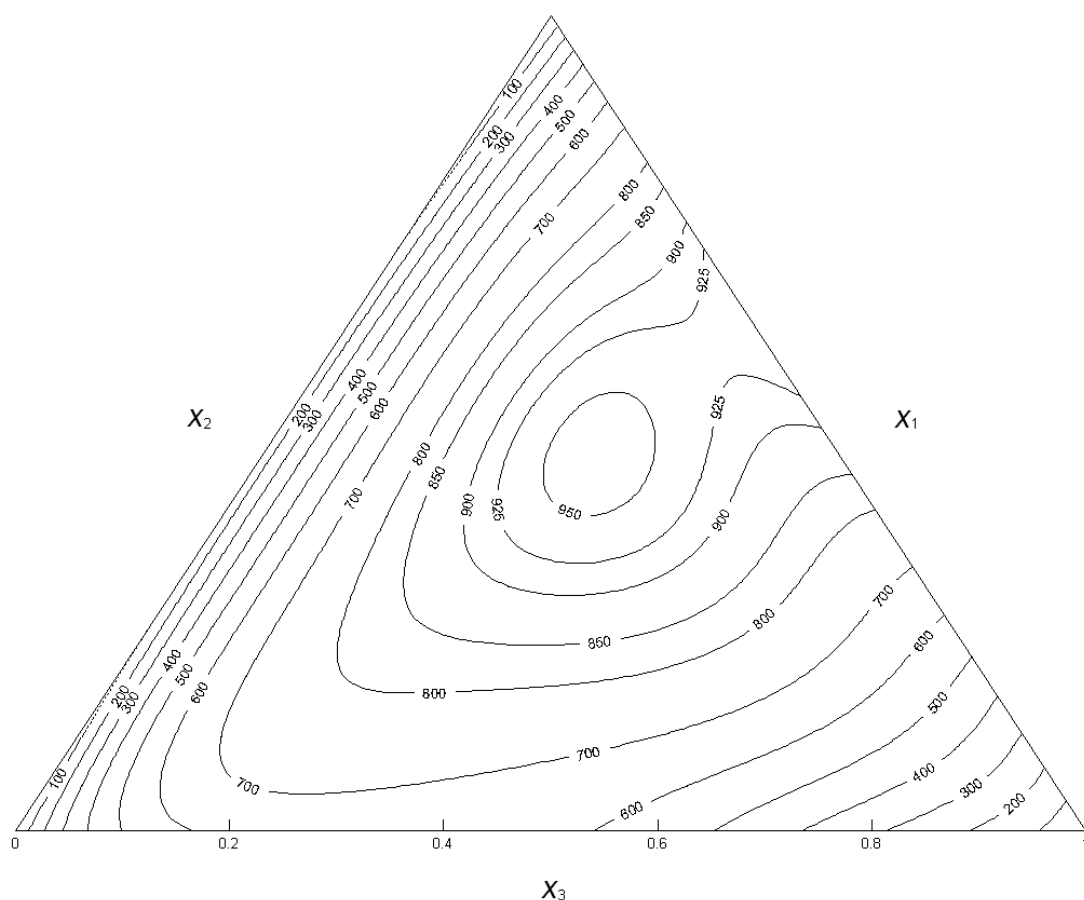
**Tabla 6.63** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T01: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K, obtenidos por la adición de Heptano a una mezcla DBE+1-Propanol de composición conocida.

$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x_1/x_3 = 0.2502$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 474.1$		
0.9003	424.9	472.2	0.3002	388.6	720.1
0.8007	517.2	611.6	0.2004	285.6	664.4
0.6996	554.7	697.1	0.1503	225.3	627.8
0.6004	554.3	743.6	0.0998	156.9	583.3
0.5005	524.2	760.8	0.0499	81.6	531.7
0.4000	467.9	752.2			
$x_1/x_3 = 0.6667$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 808.2$		
0.8995	365.1	446.3	0.3006	324.0	889.2
0.7999	434.7	596.4	0.2003	237.6	884.0
0.7005	461.2	703.3	0.1501	186.8	873.7
0.6004	459.9	782.9	0.1005	131.4	858.4
0.5001	435.5	839.5	0.0499	67.6	835.5
0.4001	389.3	874.2			
$x_1/x_3 = 1.5304$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 948.5$		
0.9501	232.5	279.8	0.4998	350.4	824.5
0.8996	297.7	392.9	0.3996	312.7	881.7
0.8496	331.8	474.3	0.2997	259.2	922.9
0.8001	353.0	542.4	0.2001	189.8	947.9
0.6996	373.3	658.1	0.0999	103.1	956.2
0.6001	371.2	750.2			
$x_1/x_3 = 4.0000$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 834.4$		
0.9503	155.5	197.0	0.5006	276.2	692.8
0.9004	216.9	300.0	0.4003	247.2	747.3
0.8504	249.9	374.7	0.3006	204.7	788.1
0.8002	271.1	437.8	0.2003	149.4	816.4
0.7005	290.7	540.5	0.1004	81.5	831.7
0.6003	291.5	624.9			

**Tabla 6.64** Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T01: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

CORRELACIÓN <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.15)	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.16)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	9791.7		-0.1093	
$B_1$	-31255.2	10190.2	0.6675	369.1
$B_2$	-11961.5	14716.3	2.1998	-46.1
$B_3$	3065.6	-5951.2	0.8465	1700.3
$B_4$	-75753.2		3.0124	-442.7
$B_5$	106878.5		0.0811	3129.4
$B_6$	36270.1			-944.1
$B_7$	124715.0			
$\alpha$			0.30	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	39.5	57.2	42.3	62.8
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	99.2	115.4	104.1	126.7
Max $( \Delta H^E /H^E)$	44.3%	49.2%	37.8%	42.8%

<sup>a</sup> 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  $B_0=\Delta u_{12}$ ;  $B_1=\Delta u_{21}$ ;  $B_2=\Delta u_{13}$ ;  $B_3=\Delta u_{31}$ ;  $B_4=\Delta u_{23}$ ;  $B_5=\Delta u_{32}$ ;

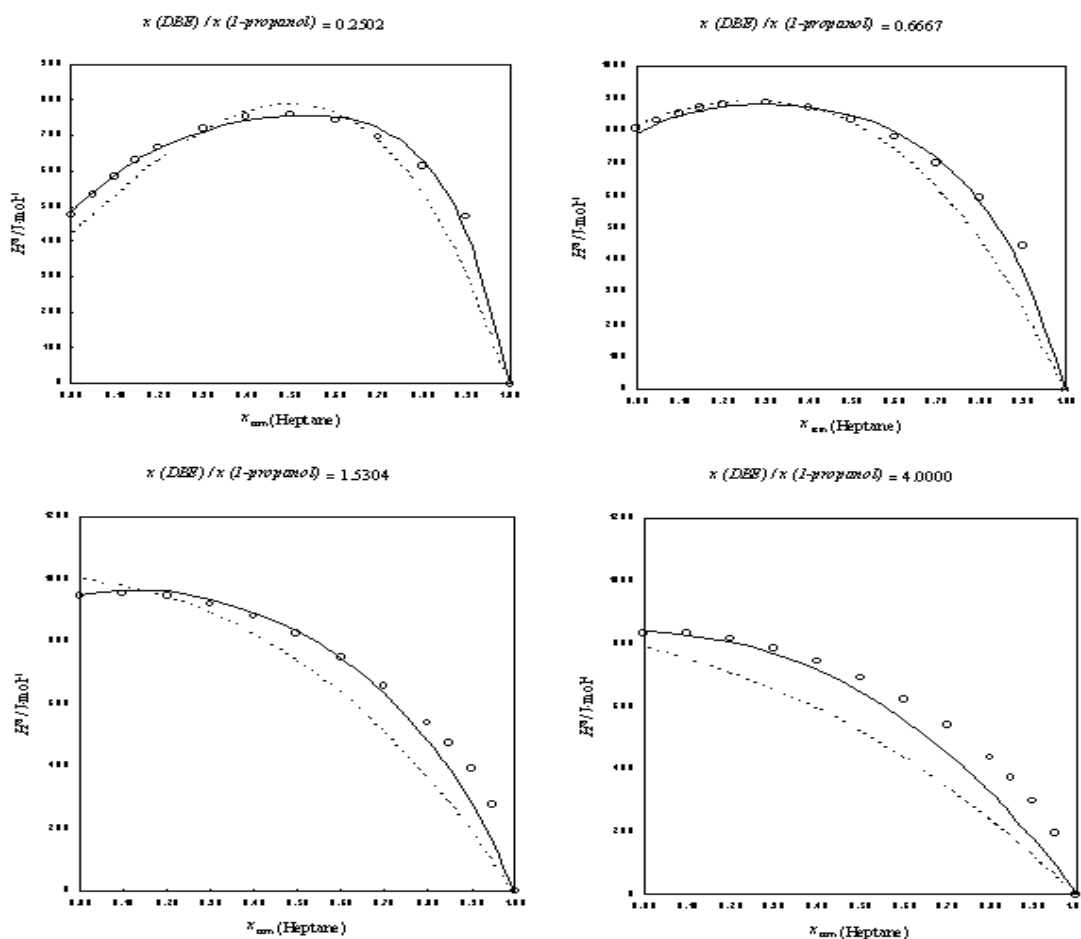


**Figura 6.65:** Curvas de  $H_{123}^E$  constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 5.15, del Sistema Ternario T01: DBE (1)+Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

**Tabla 6.65** 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-Propanol (3) a 298.15 K.

PREDICCIÓN <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	0.0779	16.2
$B_1$	0.1673	66.0
$B_2$	2.6290	2550.8
$B_3$	0.9118	-647.2
$B_4$	2.6152	2290.5
$B_5$	0.9419	-709.4
$\alpha_{12}$	1.23	
$\alpha_{13}$	0.29	
$\alpha_{23}$	0.39	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	61.1	118.3
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	126.4	192.2
Max $( \Delta H^E /H^E)$	52.7%	66.5%

<sup>a</sup> 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 6.66:** Valores experimentales de  $H_{123}^E$ , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T01: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T02: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K

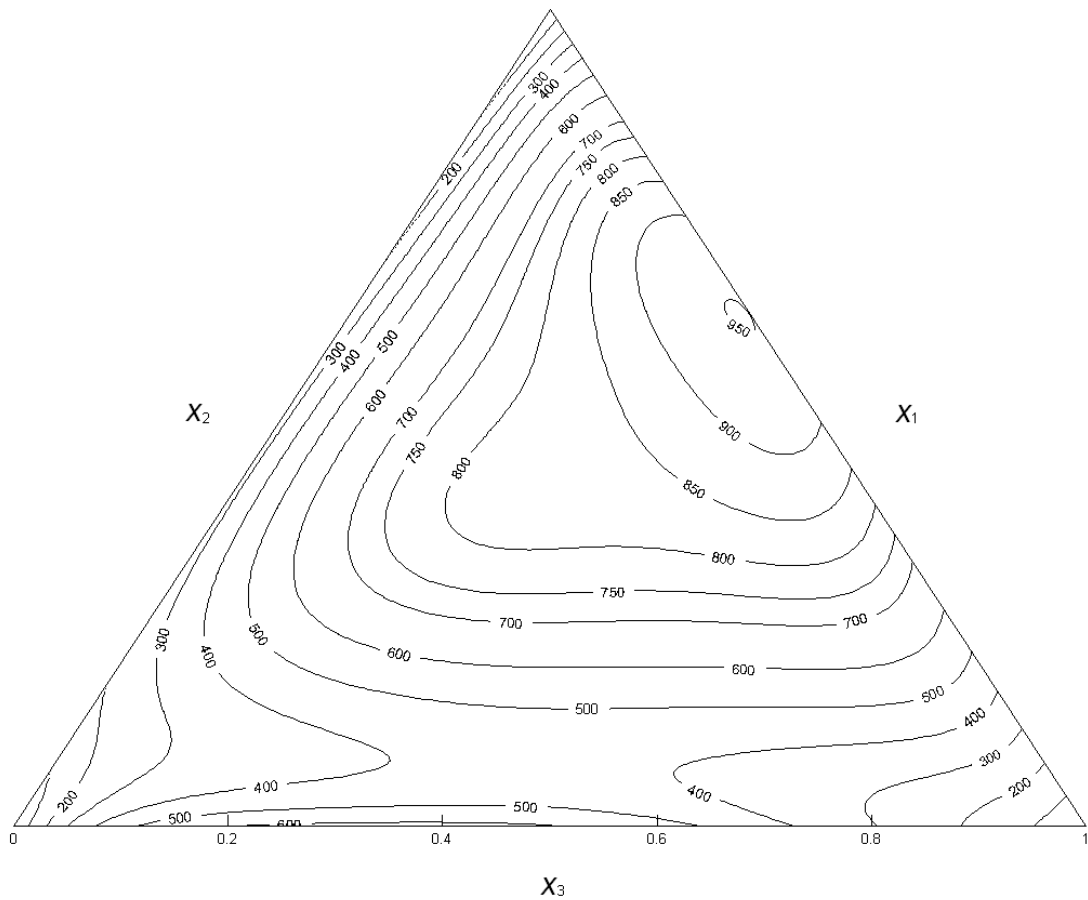
**Tabla 6.66** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T02: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K, obtenidos por la adición de Ciclohexano a una mezcla DBE+1-Propanol de composición conocida.

$x_2$	$H^E_{2+13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H^E_{123}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_2$	$H^E_{2+13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H^E_{123}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2500$	$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=473.3$		
0.9495	314.8	338.7	0.4998	548.3	785.1
0.8996	409.5	457.0	0.3998	488.7	772.8
0.8504	473.0	543.8	0.2998	403.0	734.4
0.7997	520.3	615.1	0.1999	293.5	672.2
0.7004	570.3	712.1	0.1002	159.3	585.1
0.5997	576.7	766.1			
		$x_1/x_3=0.6667$	$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=807.9$		
0.9499	277.9	318.4	0.4998	488.8	893.0
0.8996	364.8	445.9	0.4004	436.6	921.0
0.8500	421.6	542.7	0.3003	360.0	925.3
0.8003	461.7	623.1	0.2003	262.2	908.3
0.7002	506.9	749.1	0.1006	141.6	868.3
0.6004	513.7	836.6			
		$x_1/x_3=1.5005$	$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=947.5$		
0.9001	319.4	414.1	0.3006	315.2	977.8
0.8001	409.4	598.8	0.2007	228.5	985.8
0.6996	449.0	733.6	0.1505	177.3	982.2
0.5997	454.3	833.6	0.1005	121.8	974.0
0.4998	431.0	905.0	0.0495	61.6	962.2
0.4000	383.3	951.8			
		$x_1/x_3=4.0025$	$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=834.0$		
0.9000	265.1	348.5	0.2997	273.1	857.0
0.8002	353.9	520.5	0.1998	195.8	863.0
0.6997	392.9	643.3	0.1508	152.6	860.6
0.6003	397.6	730.9	0.1002	104.8	855.0
0.5000	376.5	793.3	0.0495	52.4	844.9
0.4003	333.8	833.9			

**Tabla 6.67** Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T02: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

CORRELACIÓN <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.15)	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.16)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	141.8		-0.0811	1372.7
$B_1$	101091.0	18699.5	0.8321	-493.7
$B_2$	-123621.0	-13149.7	2.2739	2036.0
$B_3$	-327181.3	-9528.6	0.9249	-529.4
$B_4$	222351.2		2.8163	2958.3
$B_5$	135455.6		0.0754	-519.2
$B_6$	281055.1			
$B_7$	-167710.2			
$\alpha$			0.32	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	60.7	99.2	37.5	39.6
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	172.7	263.2	84.9	84.5
Max $( \Delta H^E /H^E)$	34.5%	48.2%	26.7%	26.1%

<sup>a</sup> 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  $B_0=\Delta u_{12}$ ;  $B_1=\Delta u_{21}$ ;  $B_2=\Delta u_{13}$ ;  $B_3=\Delta u_{31}$ ;  $B_4=\Delta u_{23}$ ;  $B_5=\Delta u_{32}$ ;

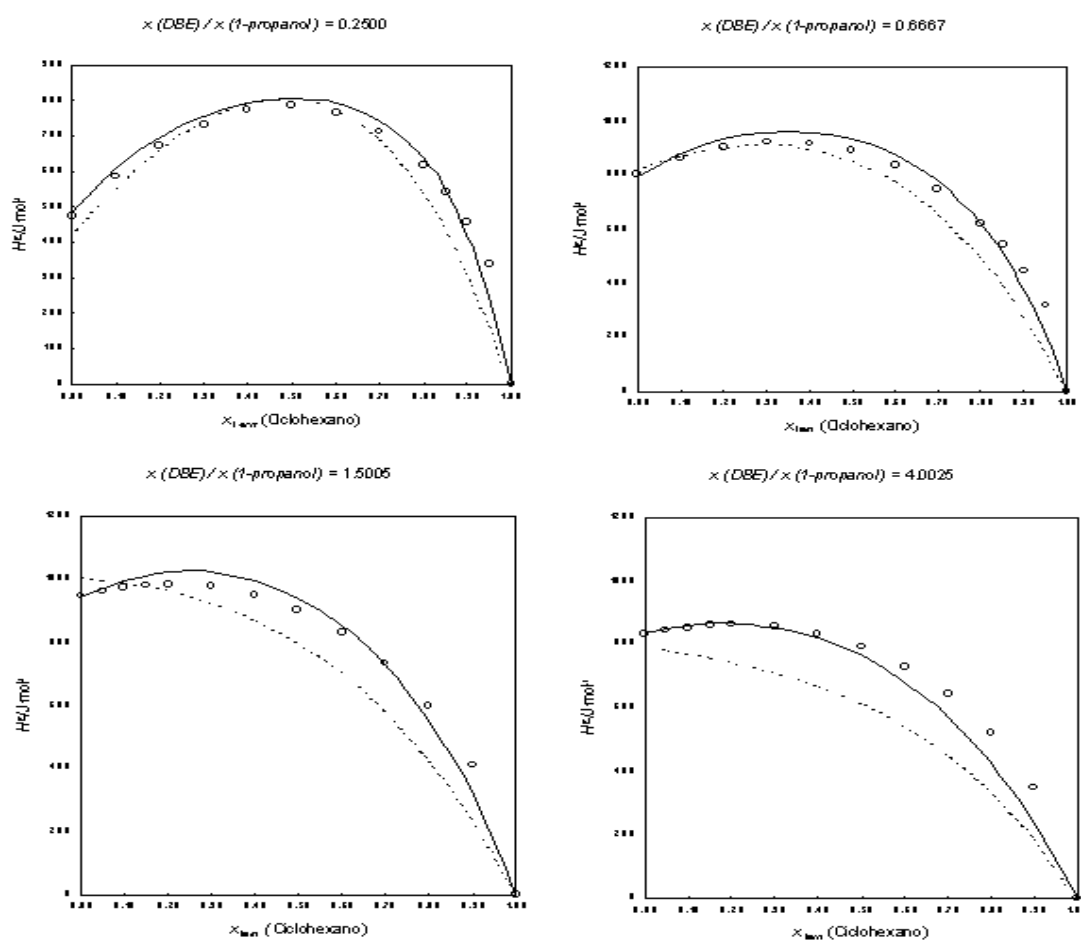


**Figura 6.67:** Curvas de  $H_{123}^E$  constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 5.15, del Sistema Ternario T02: DBE (1)+Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

**Tabla 6.68** 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-Propanol (3) a 298.15 K.

PREDICCIÓN <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	0.1322	-205.3
$B_1$	0.5707	463.9
$B_2$	2.6419	2550.8
$B_3$	0.9720	-647.2
$B_4$	2.3527	1765.9
$B_5$	0.8378	-433.2
$\alpha_{12}$	0.85	
$\alpha_{13}$	0.30	
$\alpha_{23}$	0.41	
rms $\Delta H^E$ / J·mol <sup>-1</sup>	53.1	118.1
Max $ \Delta H^E $ / J·mol <sup>-1</sup>	108.9	189.2
Max $( \Delta H^E /H^E)$	33.4%	52.7%

<sup>a</sup> 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 6.68:** Valores experimentales de  $H_{123}^E$ , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T02: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Propanol (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-Propanol (3) a 298.15 K

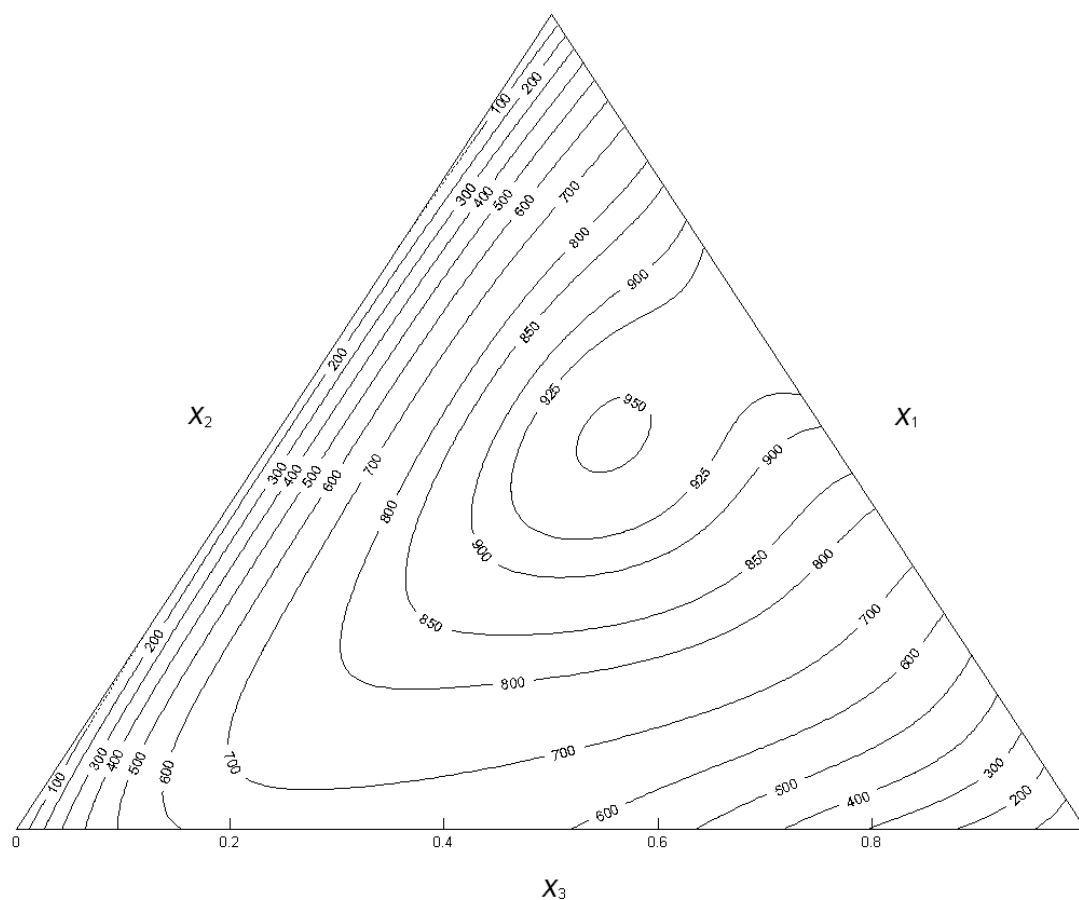
**Tabla 6.69** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T03: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K, obtenidos por la adición de 2, 2,4 Trimetilpentano a una mezcla DBE+1-Propanol de composición conocida.

$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x_1/x_3=0.2500$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 473.9$		
0.9004	436.8	484.0	0.4007	456.1	740.1
0.8002	522.3	617.0	0.3005	374.6	706.1
0.7007	553.7	695.6	0.2001	272.9	652.0
0.6004	549.9	739.3	0.1001	149.1	575.5
0.4999	515.0	752.0			
$x_1/x_3=0.6667$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 808.2$		
0.9006	373.4	453.7	0.2999	312.7	878.6
0.8008	438.8	599.9	0.2005	229.1	875.3
0.7000	459.9	702.3	0.1503	179.2	865.9
0.6004	454.4	777.4	0.0999	124.0	851.5
0.5002	426.6	830.5	0.0503	65.0	832.7
0.4004	379.7	864.3			
$x_1/x_3=1.5000$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 947.8$		
0.9004	307.7	402.1	0.3002	257.2	920.4
0.8001	361.7	551.2	0.2002	188.4	946.4
0.7005	377.4	661.2	0.1498	146.9	952.7
0.5998	372.0	751.3	0.0998	102.0	955.3
0.5004	350.0	823.5	0.0501	53.1	953.4
0.4005	311.4	879.6			
$x_1/x_3=4.0025$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 834.2$		
0.9000	220.6	304.0	0.3004	202.0	785.6
0.7996	273.9	441.1	0.2000	147.2	814.6
0.7000	291.6	541.9	0.1500	115.2	824.3
0.6001	288.7	622.4	0.1005	79.9	830.3
0.5000	272.9	690.0	0.0505	41.4	833.5
0.3997	244.0	744.7			

**Tabla 6.70** 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-Propanol (3) a 298.15 K.

CORRELACIÓN <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.15)	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.16)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	13184.0		-0.0726	833.9
$B_1$	-39573.3	10887.7	0.5276	-383.0
$B_2$	-32265.9	14450.0	2.3398	1904.2
$B_3$	19435.9	-6738.8	0.8664	-484.5
$B_4$	-26252.0		3.1404	3069.7
$B_5$	112101.0		0.0847	-910.1
$B_6$	24348.3			
$B_7$	85227.8			
$\alpha$			0.30	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	30.2	47.1	34.4	49.6
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	92.5	116.0	82.7	118.8
Max $( \Delta H^E /H^E)$	30.4%	38.2%	27.2%	29.5%

<sup>a</sup> 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  $B_0 = \Delta u_{12}$ ;  $B_1 = \Delta u_{21}$ ;  $B_2 = \Delta u_{13}$ ;  $B_3 = \Delta u_{31}$ ;  $B_4 = \Delta u_{23}$ ;  $B_5 = \Delta u_{32}$ ;

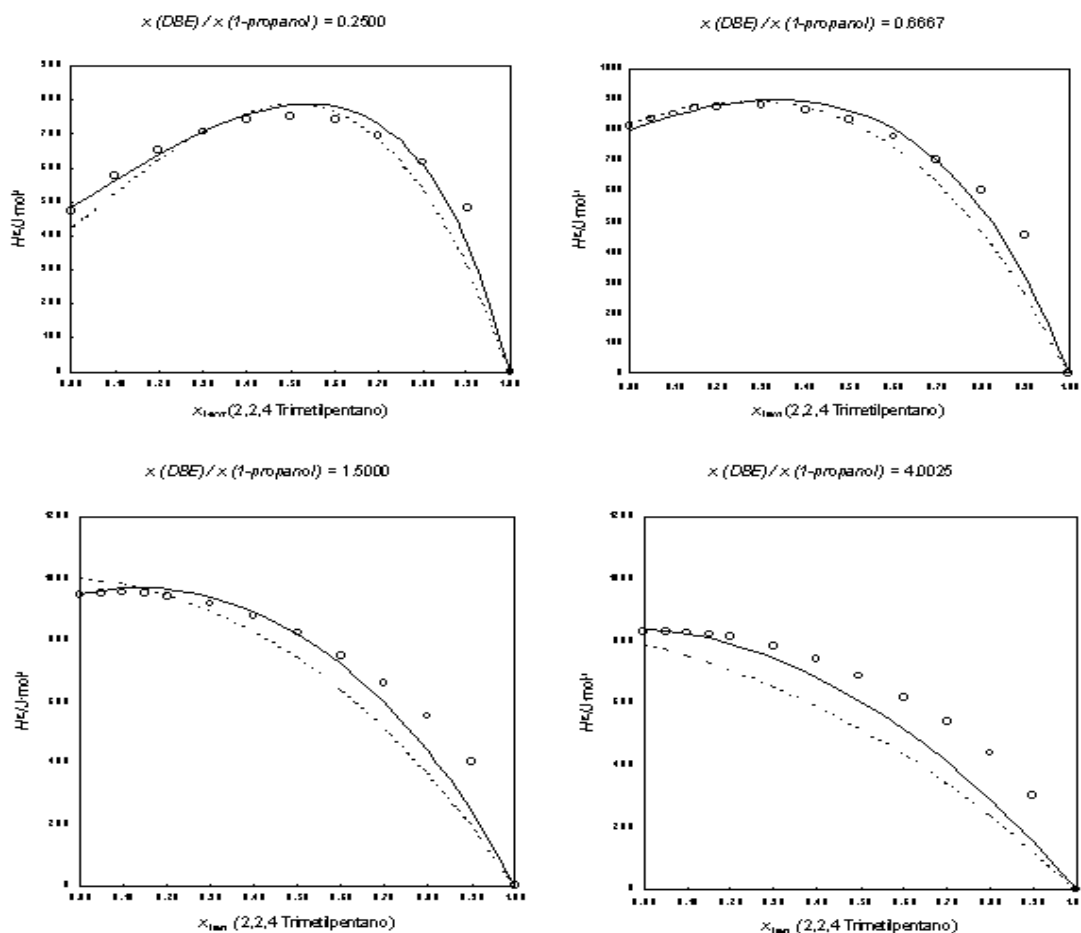


**Figura 6.69** Curvas de  $H_{123}^E$  constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 5.15, del Sistema Ternario T03: DBE (1)+ 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

**Tabla 6.71** 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-Propanol (3) a 298.15 K.

PREDICCIÓN <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	0.1125	-70.9
$B_1$	0.1599	152.3
$B_2$	2.6290	2550.8
$B_3$	0.9118	-647.2
$B_4$	2.1959	2396.0
$B_5$	0.1553	-777.8
$\alpha_{12}$	1.90	
$\alpha_{13}$	0.29	
$\alpha_{23}$	0.30	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	74.2	109.5
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	161.0	204.2
Max $( \Delta H^E /H^E)$	49.5%	58.1%

<sup>a</sup> 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 6.70:** 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-Propanol (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-Propanol (3) a 298.15 K

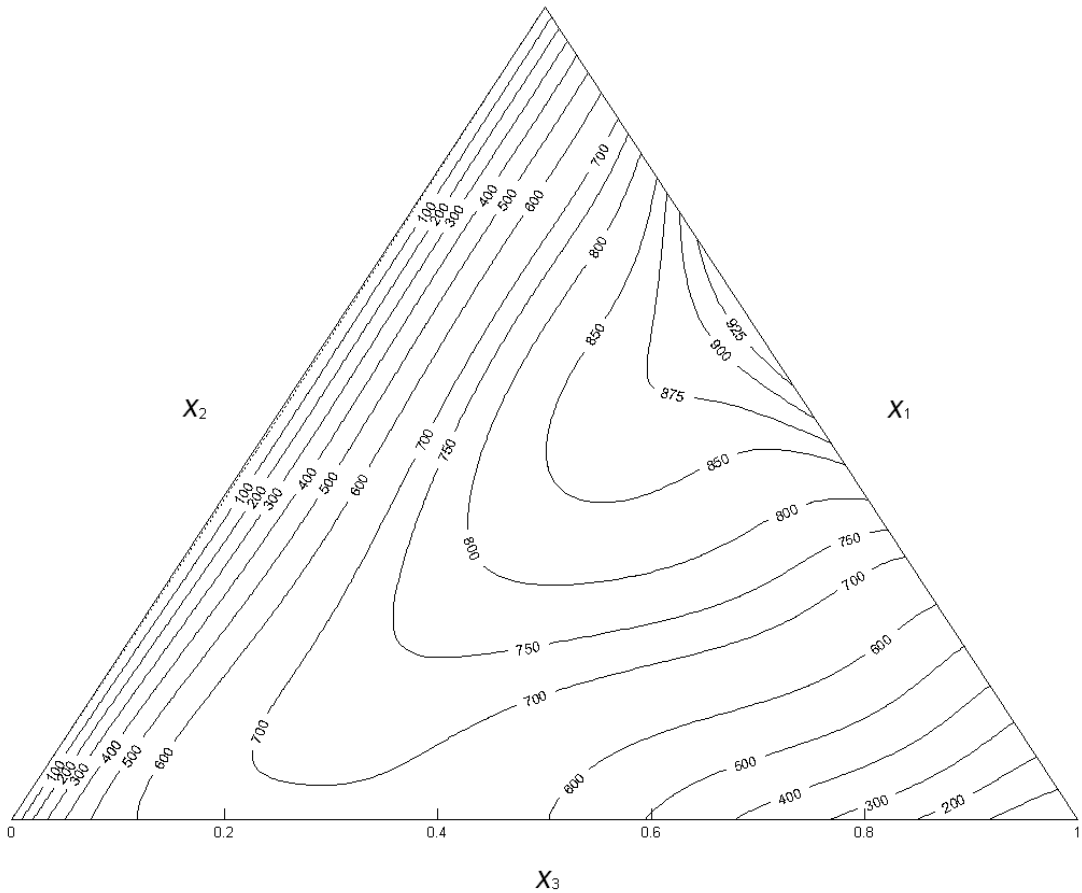
**Tabla 6.72** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T04: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K, obtenidos por la adición de 1-Hexeno a una mezcla DBE+1-Propanol de composición conocida.

$x_2$	$H^E_{2+13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H^E_{123}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_2$	$H^E_{2+13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H^E_{123}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2500$	$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 473.9$		
0.8996	466.8	514.3	0.4005	397.8	681.8
0.8005	541.8	636.3	0.3006	308.9	640.2
0.7006	554.9	696.7	0.2004	210.0	588.7
0.6006	529.4	718.6	0.1006	106.1	532.1
0.4997	472.4	709.4			
		$x_1/x_3=0.6665$	$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 808.2$		
0.9502	301.3	341.6	0.4992	351.3	756.0
0.8998	377.7	458.7	0.4001	295.1	780.0
0.8498	410.1	531.5	0.3001	227.6	793.3
0.7993	425.2	587.3	0.1995	154.7	801.7
0.7000	424.0	666.5	0.1001	77.7	805.0
0.5995	396.5	720.2			
		$x_1/x_3= 1.5000$	$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 947.8$		
0.9504	224.9	271.9	0.5007	249.4	722.6
0.8996	290.0	385.1	0.4002	206.7	775.1
0.8505	312.9	454.6	0.3007	158.6	821.4
0.8001	320.3	509.7	0.2000	107.7	865.9
0.7007	311.6	595.2	0.1005	54.2	906.7
0.6002	285.6	664.5			
		$x_1/x_3= 4.0025$	$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 834.2$		
0.9496	122.2	164.2	0.5000	147.3	564.3
0.8999	174.3	257.8	0.4005	119.7	619.8
0.8501	193.5	318.6	0.3004	90.2	673.7
0.8002	198.6	365.3	0.2000	60.3	727.5
0.7001	190.8	441.0	0.1006	30.3	780.4
0.6000	171.7	505.4			

**Tabla 6.73** 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-Propanol (3) a 298.15 K.

CORRELACIÓN <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.15)	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.16)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	10577.0			694.5
$B_1$	-36318.4	9925.8	-0.1841	-372.9
$B_2$	-14622.9	14376.1	0.4092	1704.0
$B_3$	6499.3	-8065.9	2.1670	-419.8
$B_4$	-79085.0		0.6457	3764.3
$B_5$	114400.5		3.7927	-864.6
$B_6$	36637.5		0.1213	
$B_7$	129426.4			
$\alpha$			0.24	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	34.4	53.7	40.9	46.8
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	77.0	104.2	89.9	106.3
Max $( \Delta H^E /H^E)$	36.7%	42.6%	34.0%	35.4%

<sup>a</sup> 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  $B_0=\Delta u_{12}$ ;  $B_1=\Delta u_{21}$ ;  $B_2=\Delta u_{13}$ ;  $B_3=\Delta u_{31}$ ;  $B_4=\Delta u_{23}$ ;  $B_5=\Delta u_{32}$ ;

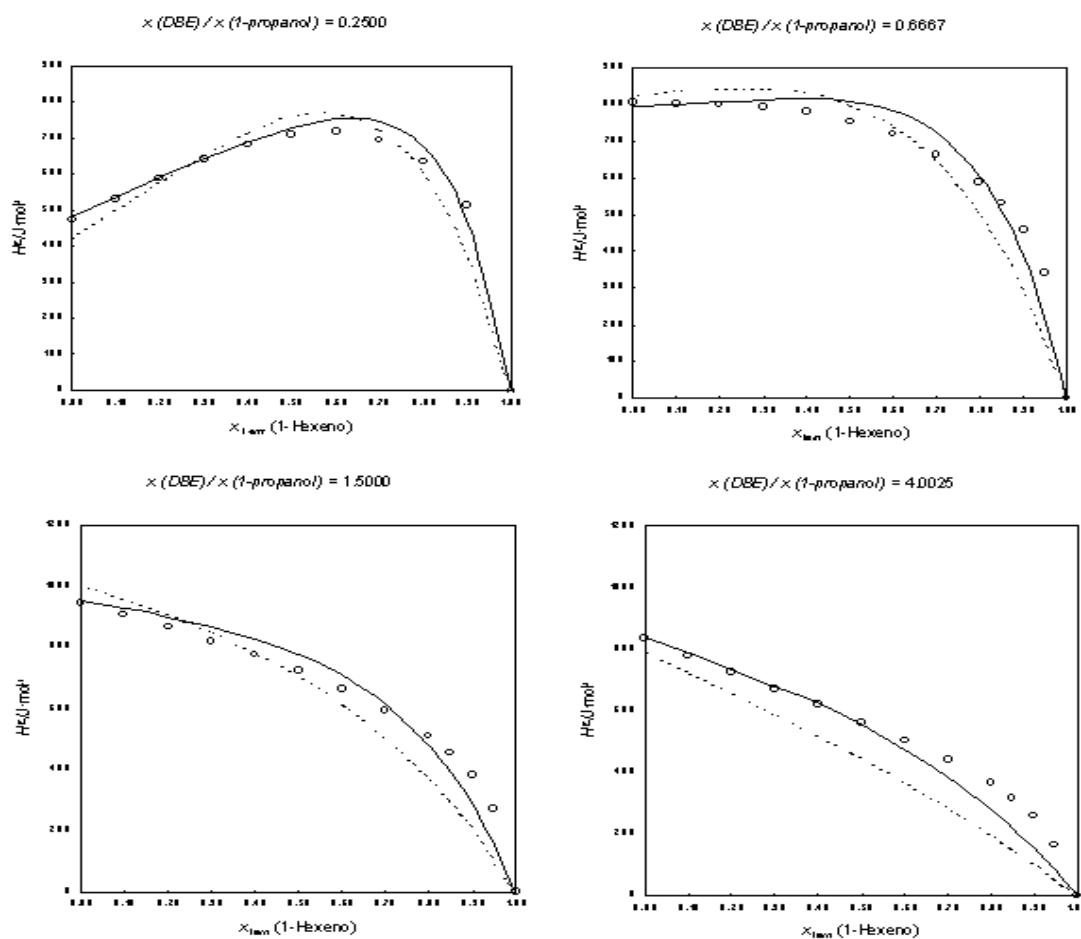


**Figura 6.71** Curvas de  $H_{123}^E$  constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 5.15, del Sistema Ternario T04: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

**Tabla 6.74** Coeficientes de los modelos de predicción de  $H_{123}^E$  a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T04: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

PREDICCIÓN <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	-0.0324	157.7
$B_1$	0.0602	-162.8
$B_2$	2.6290	2550.8
$B_3$	0.9118	-647.2
$B_4$	3.0516	2792.6
$B_5$	0.6875	-744.4
$\alpha_{12}$	15.51	
$\alpha_{13}$	0.29	
$\alpha_{23}$	0.34	
rms $\Delta H^E$ / J·mol <sup>-1</sup>	61.9	102.8
Max $ \Delta H^E $ / J·mol <sup>-1</sup>	119.4	178.4
Max $( \Delta H^E /H^E)$	50.8%	66.6%

<sup>a</sup> 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 6.72:** Valores experimentales de  $H_{123}^E$ , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T04: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T05: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K

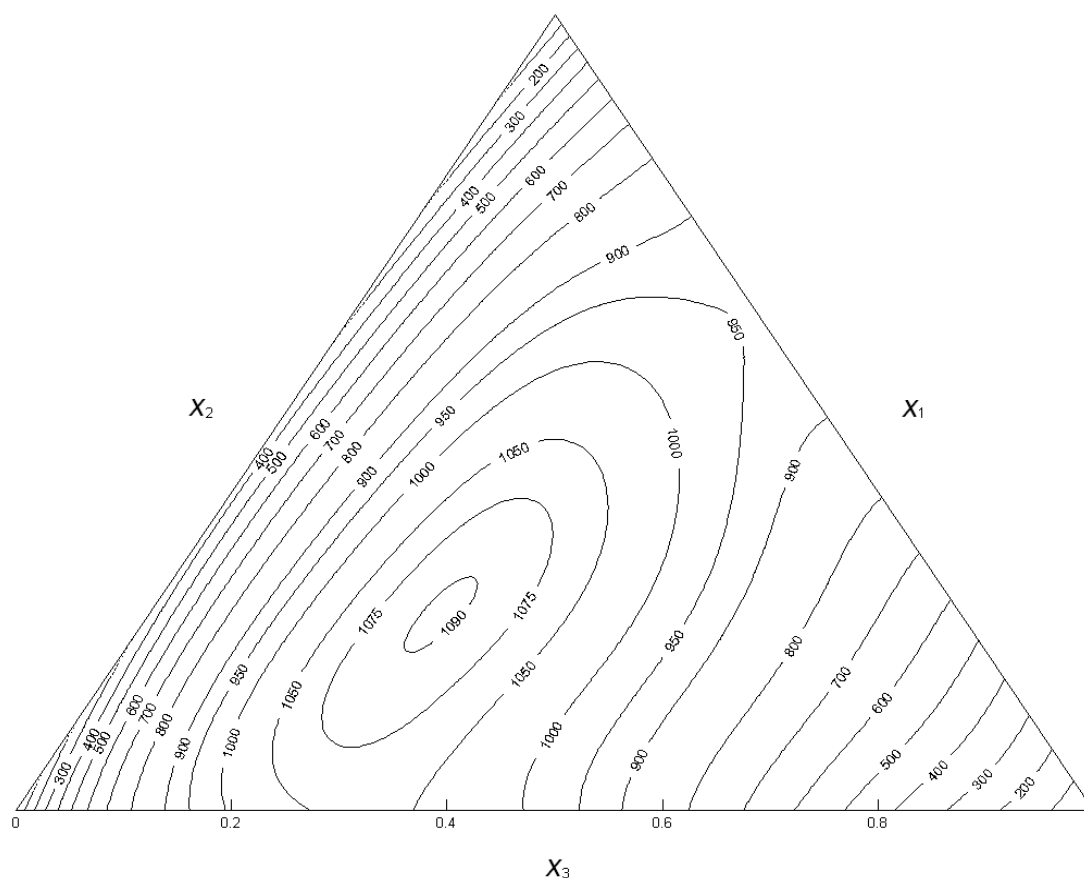
**Tabla 6.75** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T05: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K, obtenidos por la adición de Benceno a una mezcla DBE+1-Propanol de composición conocida.

$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x_1/x_3=0.2500$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 473.9$		
0.9504	453.6	477.1	0.5003	816.7	1053.4
0.9006	663.5	710.6	0.3998	698.3	982.6
0.8504	784.2	855.1	0.3003	548.6	880.0
0.8000	856.6	951.4	0.1998	374.6	753.6
0.7004	915.5	1057.4	0.1004	190.2	616.3
0.5999	893.6	1083.1			
$x_1/x_3=0.6667$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 808.2$		
0.9503	375.0	415.1	0.5002	691.4	1095.4
0.8992	564.7	646.1	0.4006	591.0	1075.5
0.8503	667.7	788.7	0.3008	464.4	1029.5
0.8000	730.0	891.7	0.2010	320.5	966.3
0.6993	778.3	1021.3	0.0990	160.3	888.5
0.5992	757.7	1081.6			
$x_1/x_3=1.5000$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 947.8$		
0.9501	281.7	329.0	0.5003	579.2	1052.7
0.8993	449.0	544.5	0.3990	494.2	1063.9
0.8506	542.0	683.6	0.2990	388.9	1053.3
0.7997	601.5	791.3	0.1991	268.0	1027.0
0.6997	647.0	931.6	0.1001	137.0	989.9
0.6001	633.1	1012.1			
$x_1/x_3=3.9975$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 834.5$		
0.9498	184.0	225.8	0.5005	464.5	881.1
0.9001	312.8	396.1	0.3991	400.0	901.1
0.8498	397.9	523.2	0.2998	317.2	901.2
0.7993	453.1	620.5	0.1989	219.5	887.6
0.7001	504.6	754.7	0.1006	114.5	864.7
0.5998	503.1	836.9			

**Tabla 6.76** Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T05: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

CORRELACIÓN <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.15)	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.16)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	7029.2		-0.2758	766.6
$B_1$	-24208.6	8858.8	1.2760	-191.2
$B_2$	-24218.1	9373.5	2.3056	1948.6
$B_3$	2110.2	-8334.5	0.2193	-534.6
$B_4$	-17408.1		4.6529	4704.3
$B_5$	89287.8		0.1542	-74.6
$B_6$	31229.2			
$B_7$	60127.7			
$\alpha$			0.19	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	20.6	34.2	33.6	29.5
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	51.1	61.1	67.1	79.3
Max $( \Delta H^E /H^E)$	10.7%	13.4%	13.5%	8.9%

<sup>a</sup> 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  $B_0=\Delta u_{12}$ ;  $B_1=\Delta u_{21}$ ;  $B_2=\Delta u_{13}$ ;  $B_3=\Delta u_{31}$ ;  $B_4=\Delta u_{23}$ ;  $B_5=\Delta u_{32}$ ;



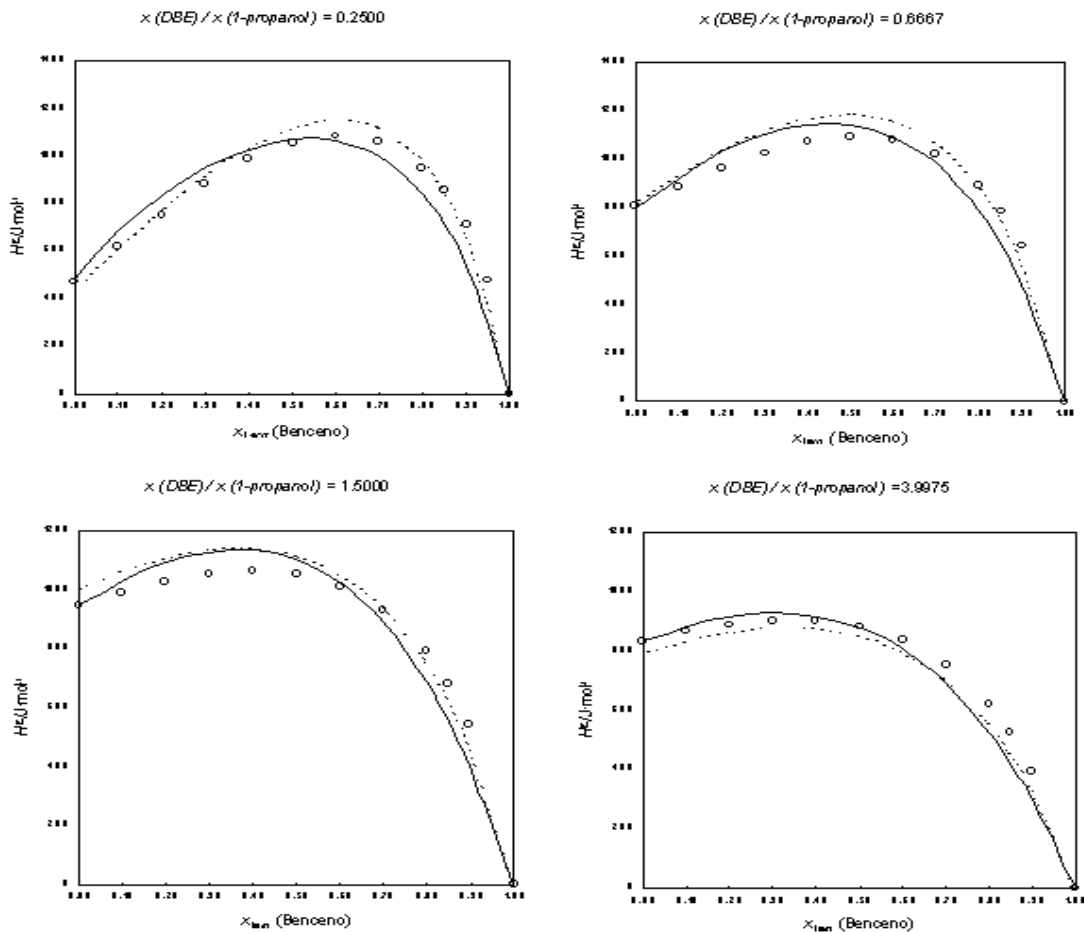
**Figura 6.73** Curvas de  $H_{123}^E$  constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 5.15, del Sistema Ternario T05: DBE (1)+ Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.



**Tabla 6.77** 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-Propanol (3) a 298.15 K.

PREDICCIÓN <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	-0.1891	244.9
$B_1$	1.0851	115.2
$B_2$	2.6419	2550.8
$B_3$	0.9720	-647.2
$B_4$	2.8234	3430.4
$B_5$	1.2021	31.2
$\alpha_{12}$	0.30	
$\alpha_{13}$	0.30	
$\alpha_{23}$	0.30	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	97.3	60.5
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	171.8	93.2
Max $( \Delta H^E /H^E)$	35.7%	16.6%

<sup>a</sup> 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 6.74:** Valores experimentales de  $H^E_{123}$ , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T05: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T06: DBE (1) + Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K

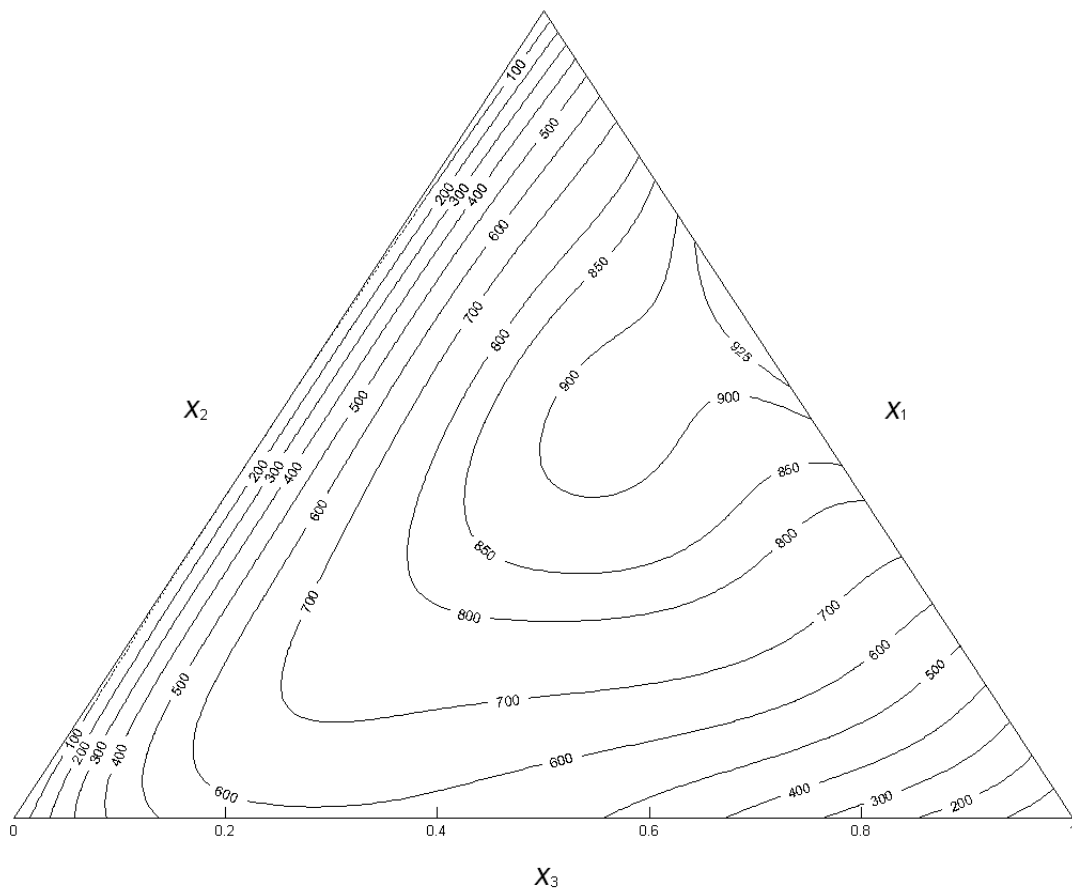
**Tabla 6.78** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T06: DBE (1) + Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K, obtenidos por la adición de Benceno a una mezcla DBE+1-Propanol de composición conocida.

$x_2$	$H^E_{2+13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H^E_{123}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_2$	$H^E_{2+13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H^E_{123}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x_1/x_3=0.2503 \quad H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 473.3$					
0.9004	382.9	430.1	0.4998	449.6	686.5
0.8506	429.2	500.0	0.3996	395.3	679.7
0.7997	460.2	555.1	0.3000	322.2	653.8
0.6999	488.0	630.2	0.1997	232.5	611.5
0.6001	483.3	672.7	0.1003	125.8	552.0
$x_1/x_3=0.6667 \quad H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 807.8$					
0.9002	322.5	403.1	0.5003	368.4	772.0
0.8495	358.7	480.2	0.4003	325.2	809.7
0.8005	379.8	540.9	0.2998	265.7	831.3
0.7001	399.3	641.6	0.2000	191.8	838.0
0.6000	394.1	717.2	0.1001	103.4	830.3
$x_1/x_3=1.5000 \quad H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 947.5$					
0.8998	262.7	357.7	0.5005	293.9	767.3
0.8499	290.1	432.3	0.4001	259.2	827.6
0.7998	306.8	496.5	0.3003	211.8	874.8
0.7002	319.6	603.6	0.1998	152.9	911.1
0.6002	314.5	693.4	0.0997	82.0	935.0
$x_1/x_3=4.0041 \quad H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 834.0$					
0.8981	189.7	274.7	0.4951	222.8	643.8
0.8475	215.0	342.1	0.3946	195.2	700.0
0.7969	229.8	399.2	0.2952	159.0	746.7
0.6959	242.5	496.1	0.1969	113.8	783.6
0.5952	239.5	577.0	0.0977	60.4	812.8

**Tabla 6.79** Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T06: DBE (1) + Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

CORRELACIÓN <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.15)	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.16)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	10888.9		-0.0289	567.5
$B_1$	-33252.0	10293.5	0.3959	-222.7
$B_2$	-18911.8	14361.0	2.2309	1747.6
$B_3$	1344.3	-6991.5	0.9492	-433.5
$B_4$	-55190.2		3.1591	3178.6
$B_5$	109106.5		0.0712	-910.9
$B_6$	40100.0			
$B_7$	102869.1			
$\alpha$			0.31	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	29.4	44.9	36.2	39.1
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	74.5	97.8	67.8	71.0
Max $( \Delta H^E /H^E)$	27.1%	35.6%	24.0%	19.2%

<sup>a</sup> 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  $B_0 = \Delta u_{12}$ ;  $B_1 = \Delta u_{21}$ ;  $B_2 = \Delta u_{13}$ ;  $B_3 = \Delta u_{31}$ ;  $B_4 = \Delta u_{23}$ ;  $B_5 = \Delta u_{32}$ ;

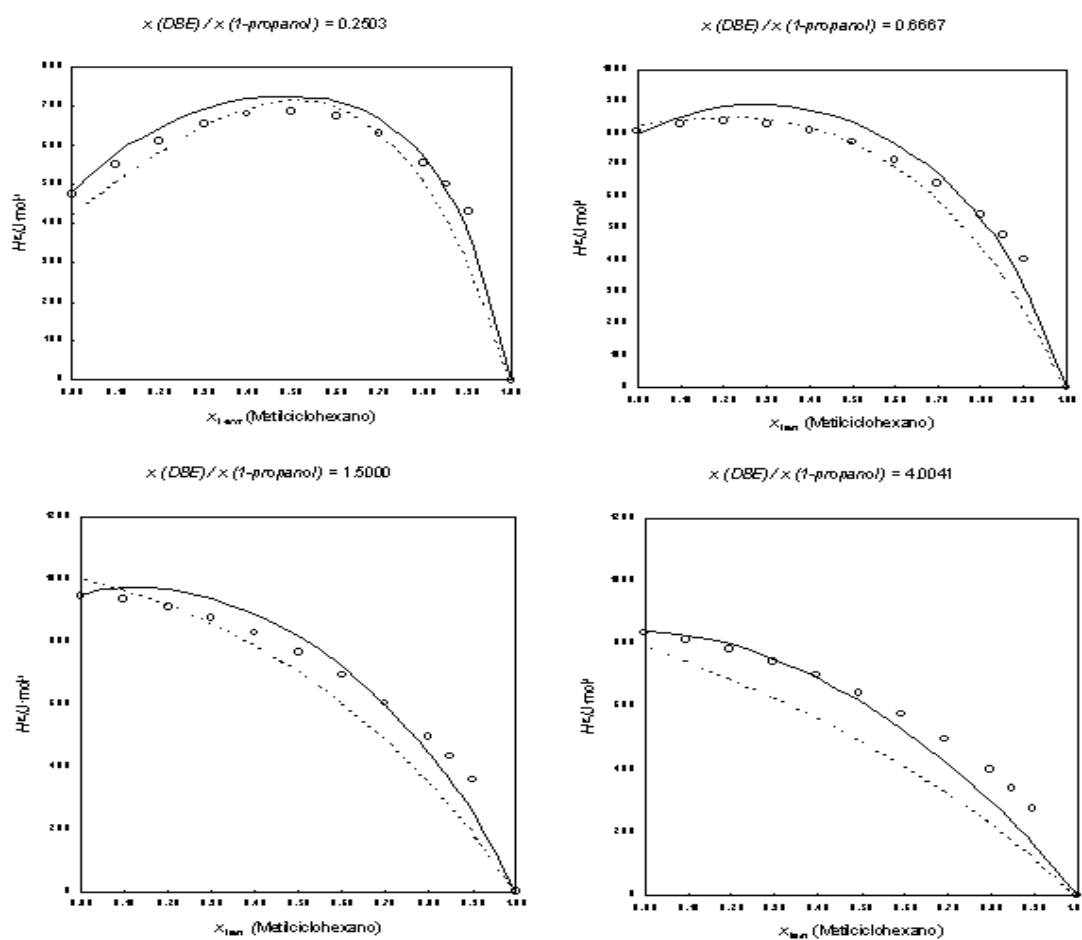


**Figura 6.75** Curvas de  $H_{123}^E$  constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 5.15, del Sistema Ternario T06: DBE (1) + Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

**Tabla 6.80** Coeficientes de los modelos de predicción de  $H_{123}^E$  a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T06: DBE (1) + Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

PREDICCIÓN <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	0.0990	-176.4
$B_1$	0.1856	264.8
$B_2$	2.6290	2550.8
$B_3$	0.9118	-647.2
$B_4$	2.1774	2292.0
$B_5$	0.6408	-733.0
$\alpha_{12}$	3.09	
$\alpha_{13}$	0.29	
$\alpha_{23}$	0.44	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	61.0	98.8
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	111.8	165.7
Max $( \Delta H^E /H^E)$	40.7%	54.7%

<sup>a</sup> 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 6.76:** Valores experimentales de  $H_{123}^E$ , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T06: DBE (1) + Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T07: DBE (1) + Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K

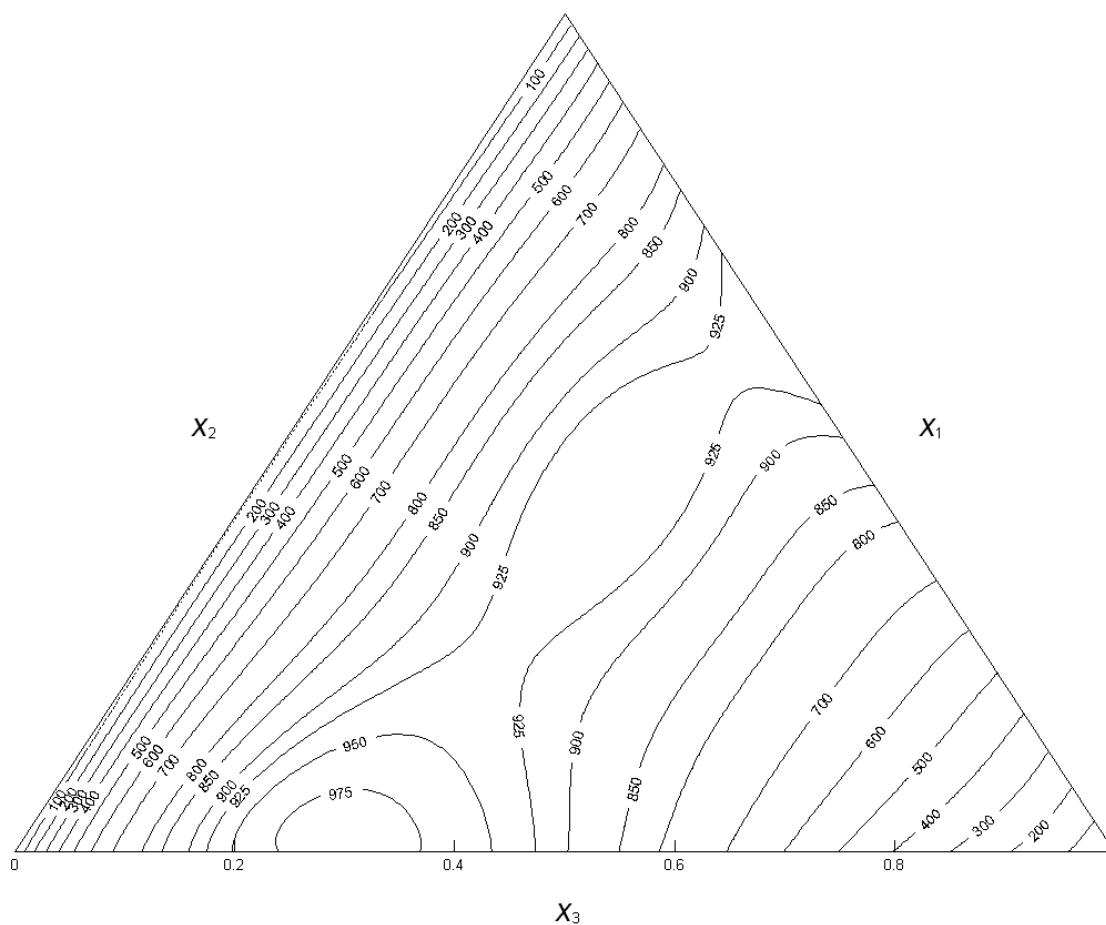
**Tabla 6.81** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T07: DBE (1) +Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K, obtenidos por la adición de Benceno a una mezcla DBE+1-Propanol de composición conocida.

$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x_1/x_3=0.2500$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 473.7$		
0.9566	439.7	460.2	0.5353	748.5	968.6
0.9111	632.0	674.1	0.4353	643.6	911.1
0.8676	730.0	792.7	0.3310	506.6	823.5
0.8220	790.7	875.1	0.2244	350.1	717.5
0.7286	839.4	968.0	0.1134	177.2	597.2
0.6331	817.8	991.6			
$x_1/x_3=0.6667$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 808.2$		
0.9507	336.9	376.7	0.5003	538.7	942.6
0.8993	496.5	577.9	0.3996	451.7	937.0
0.8494	575.1	696.8	0.2999	350.2	916.1
0.7993	615.2	777.4	0.2010	239.2	885.0
0.7001	634.2	876.6	0.1011	120.2	846.8
0.5998	601.9	925.3			
$x_1/x_3=1.5009$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 947.8$		
0.9493	236.4	284.4	0.4992	393.8	868.5
0.9008	355.9	449.9	0.4000	330.2	898.9
0.8494	424.7	567.4	0.3010	255.8	918.3
0.8003	456.0	645.3	0.2000	173.4	931.6
0.7006	469.5	753.3	0.0996	86.7	940.1
0.6001	444.7	823.7			
$x_1/x_3=4.0000$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 834.4$		
0.9496	121.9	164.0	0.5003	251.5	668.3
0.9000	198.9	282.3	0.4001	211.4	711.8
0.8500	247.9	373.0	0.2998	163.8	747.7
0.7997	274.8	441.9	0.2001	111.6	778.7
0.6998	292.1	542.5	0.0991	55.4	806.7
0.5998	280.1	613.9			

**Tabla 6.82** Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T07: DBE (1) + Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

CORRELACIÓN <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.15)	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.16)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	8065.9		-0.2401	1493.3
$B_1$	-43565.9	8541.4	0.5240	-744.9
$B_2$	-15052.1	11421.1	2.3331	1772.0
$B_3$	59363.4	-9077.5	0.2153	-478.2
$B_4$	-42205.1		4.8937	5295.3
$B_5$	87046.7		0.1490	-177.8
$B_6$	-16244.5		0.20	
$B_7$	84625.0			
$\alpha$				
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	30.2	43.3	38.1	29.2
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	98.2	103.7	92.6	73.4
Max $( \Delta H^E /H^E)$	21.3%	22.5%	20.1%	9.9%

<sup>a</sup> 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  $B_0=\Delta u_{12}$ ;  $B_1=\Delta u_{21}$ ;  $B_2=\Delta u_{13}$ ;  $B_3=\Delta u_{31}$ ;  $B_4=\Delta u_{23}$ ;  $B_5=\Delta u_{32}$ ;

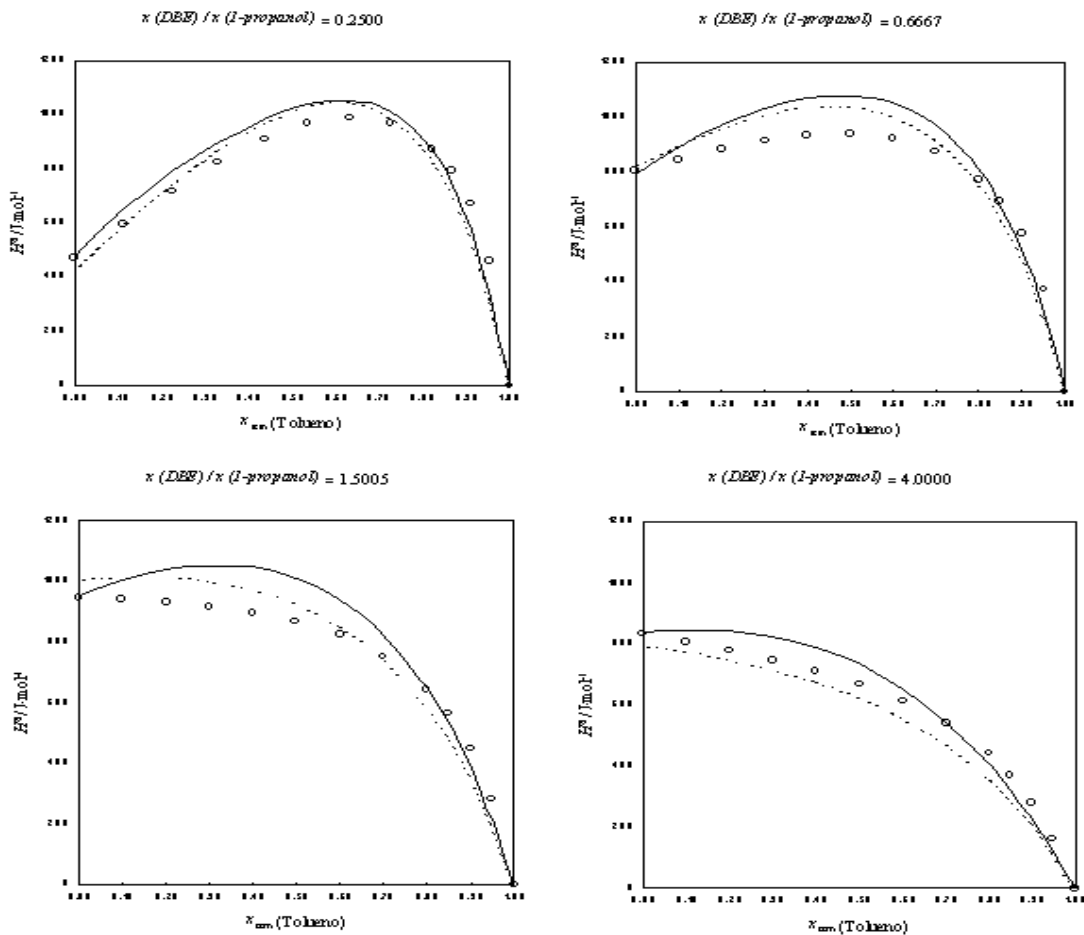


**Figura 6.77** Curvas de  $H_{123}^E$  constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 5.15, del Sistema Ternario T07: DBE (1)+ Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

**Tabla 6.83** Coeficientes de los modelos de predicción de  $H_{123}^E$  a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T07: DBE (1) + Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K.

PREDICCIÓN <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	0.0112	-12.6
$B_1$	0.1930	88.8
$B_2$	2.6290	2550.8
$B_3$	0.9118	-647.2
$B_4$	3.8100	3331.8
$B_5$	0.9531	-233.2
$\alpha_{12}$	2.07	
$\alpha_{13}$	0.29	
$\alpha_{23}$	0.25	
rms $\Delta H^E$ / J·mol <sup>-1</sup>	97.9	76.0
Max $ \Delta H^E $ / J·mol <sup>-1</sup>	147.9	148.1
Max $( \Delta H^E /H^E)$	28.7%	32.2%

<sup>a</sup> 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 6.78:** Valores experimentales de  $H_{123}^E$ , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T07: DBE (1) + Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 298.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T08: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K

**Tabla 6.84** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T08: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K, obtenidos por la adición de Heptano a una mezcla DBE+1-Propanol de composición conocida.

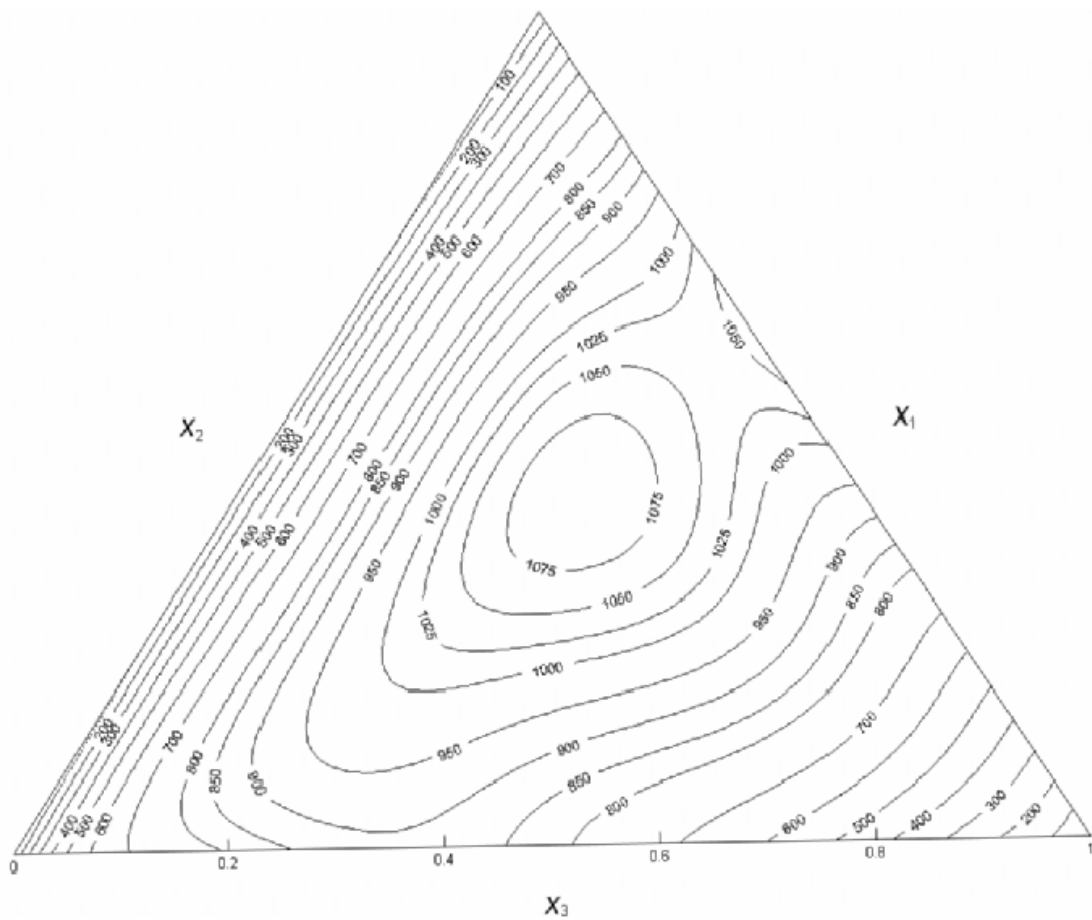
$x_2$	$H^E_{2+13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H^E_{123}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_2$	$H^E_{2+13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H^E_{123}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x_1/x_3=0.2500$			$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 544.6$		
0.9508	446.3	473.1	0.5002	682.1	954.2
0.9003	575.5	629.8	0.3998	604.6	931.3
0.8502	647.4	728.9	0.3000	497.6	878.7
0.8006	693.1	801.6	0.2003	363.0	798.3
0.6995	733.5	897.1	0.0998	196.0	686.0
0.6002	726.8	944.5			
$x_1/x_3=0.6667$			$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 916.8$		
0.9498	376.9	423.0	0.4999	554.8	1013.3
0.8994	486.8	579.1	0.3999	491.0	1041.2
0.8502	544.2	681.5	0.3004	404.1	1045.6
0.7998	577.0	760.6	0.2001	292.7	1026.1
0.7003	603.3	878.1	0.1004	157.9	982.7
0.6002	593.3	959.8			
$x_1/x_3=1.5005$			$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 1064.9$		
0.9501	288.0	341.2	0.4996	441.5	974.5
0.8996	391.6	498.5	0.3994	388.8	1028.4
0.8495	439.0	599.3	0.2996	318.8	1064.7
0.8000	465.3	678.3	0.2000	230.6	1082.5
0.6995	484.6	804.7	0.0998	123.2	1081.9
0.5999	474.8	900.8			
$x_1/x_3=4.0052$			$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 917.5$		
0.9503	165.6	211.1	0.5004	326.4	784.6
0.9004	254.6	346.0	0.4002	288.8	838.9
0.8503	301.6	438.9	0.3005	236.6	878.1
0.8002	329.2	512.5	0.2002	170.8	904.3
0.7004	351.6	626.4	0.1004	91.2	916.2
0.6001	348.5	715.2			



**Tabla 6.85** Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T08: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

CORRELACIÓN <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.15)	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.16)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	9825.4		-0.1233	248.1
$B_1$	-30677.1	10986.5	0.6660	62.5
$B_2$	-6319.2	17559.5	2.2224	1684.4
$B_3$	-12073.3	-8832.8	0.5713	-336.1
$B_4$	-108042.9		4.2117	4121.0
$B_5$	121347.4		0.1402	-869.2
$B_6$	53619.2			
$B_7$	160289.8			
$\alpha$			0.23	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	47.7	65.2	51.7	65.0
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	106.5	123.2	109.3	132.0
Max $( \Delta H^E /H^E)$	34.9%	40.2%	30.4%	33.5%

<sup>a</sup> 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  $B_0=\Delta u_{12}$ ;  $B_1=\Delta u_{21}$ ;  $B_2=\Delta u_{13}$ ;  $B_3=\Delta u_{31}$ ;  $B_4=\Delta u_{23}$ ;  $B_5=\Delta u_{32}$ ;

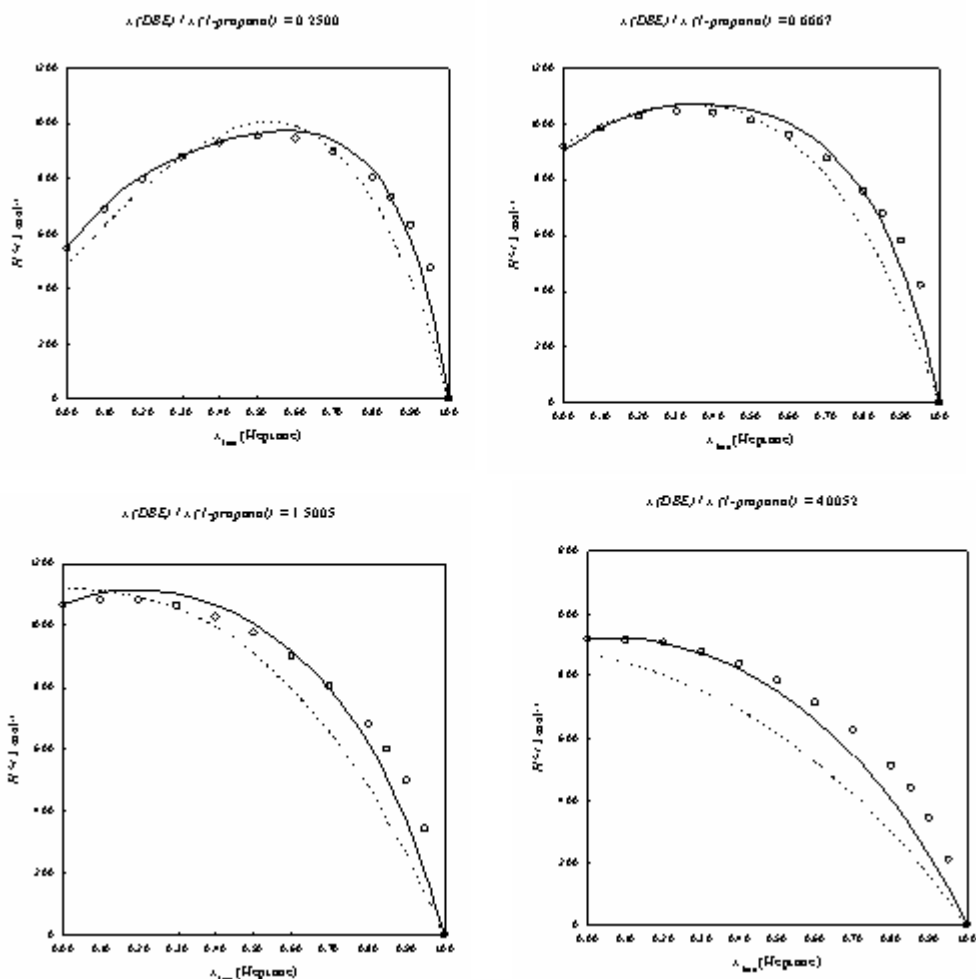


**Figura 6.79:** Curvas de  $H_{123}^E$  constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 5.15, del Sistema Ternario T08: DBE (1)+ Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

**Tabla 6.86** Coeficientes de los modelos de predicción de  $H_{123}^E$  a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T08: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

PREDICCIÓN <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	0.0794	-16.4
$B_1$	0.1565	97.0
$B_2$	2.6259	2680.8
$B_3$	0.9514	-634.3
$B_4$	3.3848	2782.7
$B_5$	1.1921	-685.3
$\alpha_{12}$	1.59	
$\alpha_{13}$	0.28	
$\alpha_{23}$	0.30	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	76.8	145.4
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	146.7	237.7
Max $( \Delta H^E /H^E)$	44.6%	60.8%

<sup>a</sup> 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 6.80:** Valores experimentales de  $H_{123}^E$ , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T08: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T09: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K

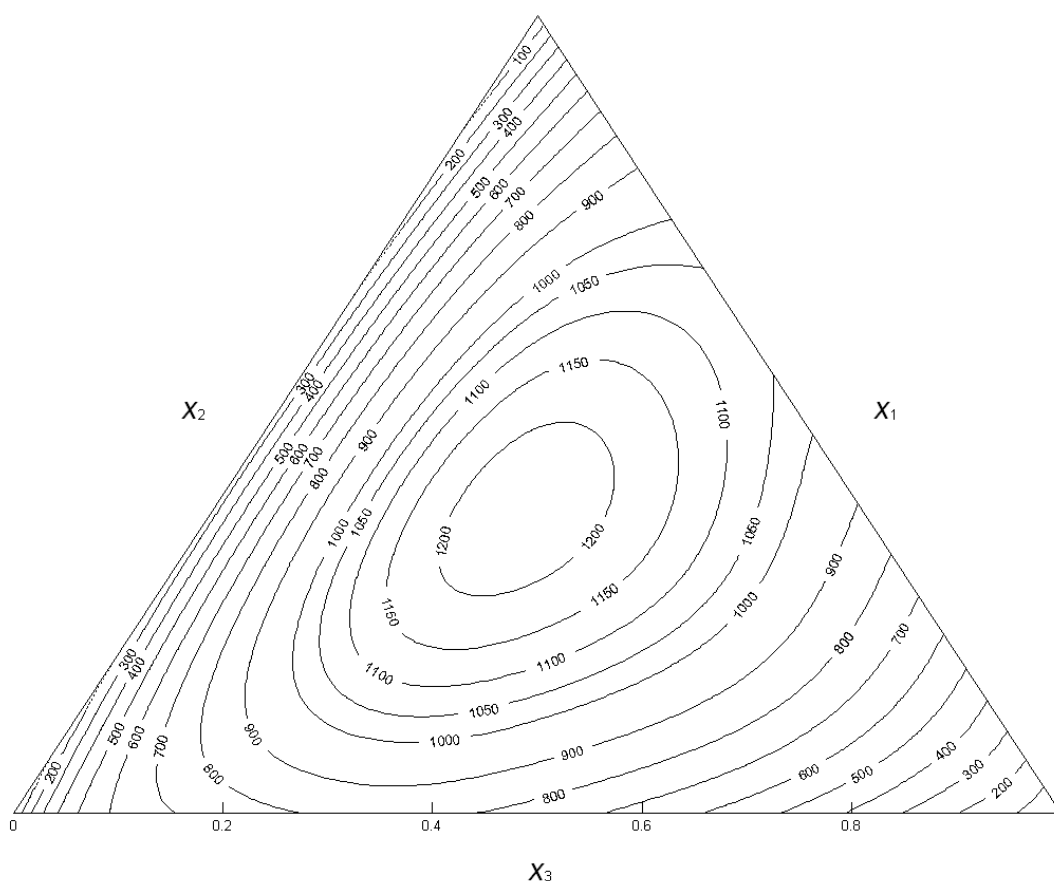
**Tabla 6.87** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T09: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K, obtenidos por la adición de Ciclohexano a una mezcla DBE+1-Propanol de composición conocida.

$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2500$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 545.1$		
0.8997	526.17	580.90	0.3995	579.22	906.98
0.7997	652.00	761.29	0.2995	472.79	855.18
0.7002	701.27	864.83	0.1997	339.96	776.90
0.5994	698.35	916.94	0.1505	260.31	724.16
0.4995	655.91	929.05			
		$x_1/x_3=0.6667$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 916.8$		
0.8996	459.44	551.09	0.4002	498.76	1046.47
0.8002	564.01	746.34	0.3001	406.10	1045.27
0.7001	604.60	878.39	0.2002	292.53	1023.02
0.6002	601.72	966.71	0.1005	148.06	969.56
0.4996	563.85	1020.73			
		$x_1/x_3=1.5000$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 1064.6$		
0.9001	459.44	551.09	0.4003	498.76	1046.47
0.8002	564.01	746.34	0.3008	406.10	1045.27
0.6999	604.60	878.39	0.2008	292.53	1023.02
0.6000	601.72	966.71	0.1004	148.06	969.56
0.5001	563.85	1020.73			
		$x_1/x_3=4.0000$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 917.2$		
0.9000	291.57	382.93	0.4000	346.86	895.08
0.8001	386.16	568.82	0.2995	280.25	920.39
0.6996	420.89	695.37	0.1997	195.10	926.41
0.6001	420.58	785.93	0.1001	101.54	923.86
0.4998	393.90	850.99			

**Tabla 6.88** Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T09: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

CORRELACIÓN <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.15)	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.16)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	11878.2		-0.1476	741.4
$B_1$	-30406.0	10588.2	0.6127	-373.5
$B_2$	-30421.7	16893.1	2.2526	2208.7
$B_3$	-10387.7	-8609.9	0.7281	-512.7
$B_4$	-39252.7		3.6212	3794.4
$B_5$	121461.5		0.1130	-855.3
$B_6$	48661.2			
$B_7$	102701.1			
$\alpha$			0.26	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	32.4	52.7	36.3	54.3
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	94.1	120.1	87.8	124.9
Max $( \Delta H^E /H^E)$	29.0%	37.0%	22.6%	25.5%

<sup>a</sup> 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  $B_0=\Delta u_{12}$ ;  $B_1=\Delta u_{21}$ ;  $B_2=\Delta u_{13}$ ;  $B_3=\Delta u_{31}$ ;  $B_4=\Delta u_{23}$ ;  $B_5=\Delta u_{32}$ ;

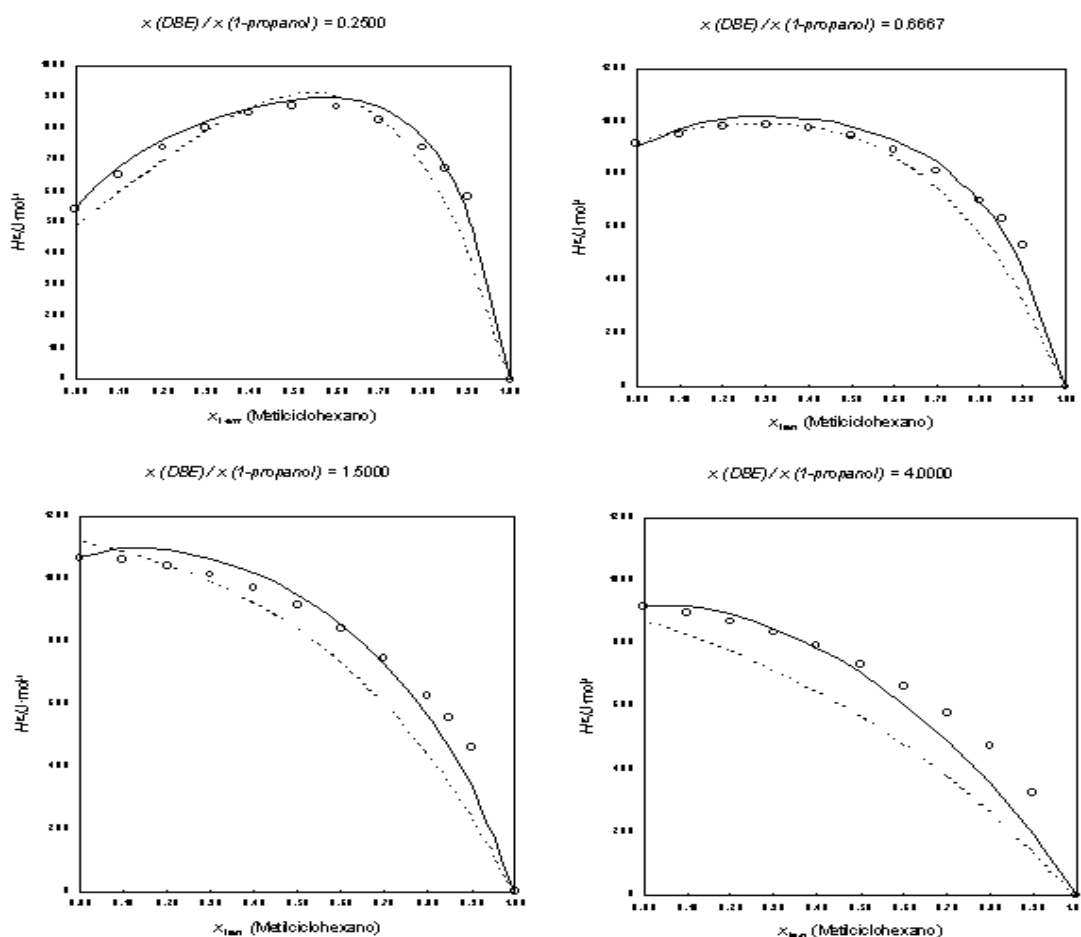


**Figura 6.81:** Curvas de  $H_{123}^E$  constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 5.15, del Sistema Ternario T09: DBE (1)+ Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

**Tabla 6.89** Coeficientes de los modelos de predicción de  $H_{123}^E$  a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T09: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

PREDICCIÓN <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	0.1334	585.7
$B_1$	0.0542	-425.3
$B_2$	2.6262	2678.3
$B_3$	0.9556	-633.9
$B_4$	3.1806	2806.7
$B_5$	0.9788	-699.4
$\alpha_{12}$	2.31	
$\alpha_{13}$	0.28	
$\alpha_{23}$	0.32	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	58.7	116.6
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	128.5	216.0
Max $( \Delta H^E /H^E)$	39.5%	56.0%

<sup>a</sup> 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 6.82:** Valores experimentales de  $H_{123}^E$ , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T09: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

**Ternario T10: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K**

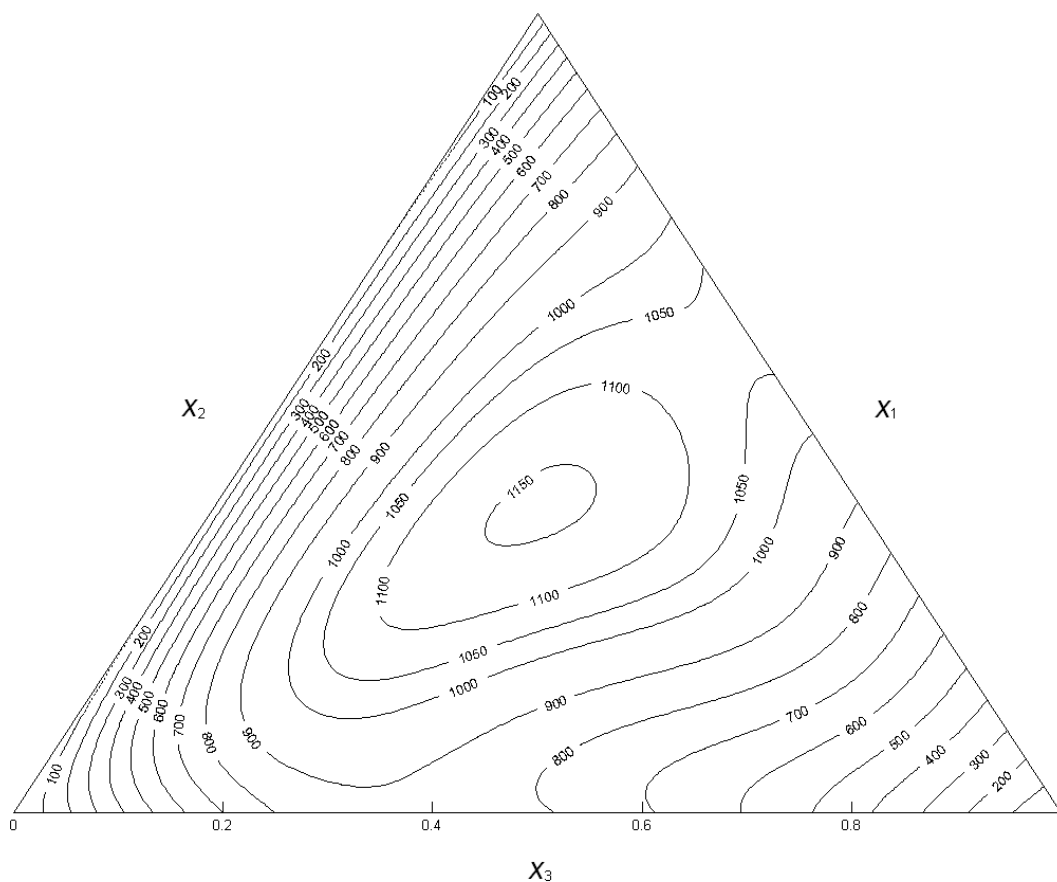
**Tabla 6.90** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T10: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K, obtenidos por la adición de 2,2,4 Trimetilpentano a una mezcla DBE+1-Propanol de composición conocida.

$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2500$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 544.6$		
0.9499	462.24	489.51	0.5005	679.56	951.47
0.9003	590.86	645.15	0.4001	598.94	925.47
0.8497	661.80	743.62	0.3001	489.48	870.47
0.7999	702.95	811.86	0.1998	353.98	789.59
0.7002	738.13	901.31	0.1000	191.33	681.25
0.5999	728.19	945.98			
		$x_1/x_3=0.6667$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 916.8$		
0.9495	389.18	435.52	0.5000	554.69	1013.11
0.9005	504.80	596.07	0.4002	488.52	1038.47
0.8503	555.90	693.13	0.2997	399.12	1041.19
0.8005	587.86	770.74	0.2004	289.42	1022.53
0.6997	610.66	885.94	0.0998	155.86	981.17
0.6001	597.24	963.88			
		$x_1/x_3=1.4992$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 1064.9$		
0.8994	467.08	574.20	0.2993	428.68	1174.85
0.8000	649.13	862.11	0.1993	296.36	1149.02
0.7000	706.92	1026.37	0.1493	225.07	1131.03
0.6005	694.48	1119.88	0.1003	152.06	1110.24
0.5008	637.11	1168.79	0.0495	76.19	1088.40
0.3994	543.81	1183.46			
		$x_1/x_3=4.0000$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 917.5$		
0.9000	257.50	349.19	0.3002	236.74	878.51
0.7996	333.86	517.66	0.1998	170.71	904.54
0.6999	355.20	630.45	0.1499	132.85	912.46
0.5999	350.05	716.95	0.1004	91.79	916.76
0.4998	326.63	785.34	0.0504	47.45	918.26
0.3995	288.00	838.65			

**Tabla 6.91** 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-Propanol (3) a 313.15 K.

CORRELACIÓN <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.15)	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.16)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	2812.3		-0.0059	-370.5
$B_1$	33072.8	13640.8	0.5969	767.7
$B_2$	-27507.2	22907.3	2.3105	2206.6
$B_3$	-123666.1	-12449.0	0.4677	-503.9
$B_4$	-41434.9		4.4870	4182.2
$B_5$	111610.6		0.0982	-958.2
$B_6$	110799.6			
$B_7$	124272.2			
$\alpha$			0.22	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	63.9	81.6	70.1	86.8
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	125.0	206.8	134.4	149.4
Max $( \Delta H^E /H^E)$	24.4%	30.9%	23.6%	32.3%

<sup>a</sup> 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  $B_0=\Delta u_{12}$ ;  $B_1=\Delta u_{21}$ ;  $B_2=\Delta u_{13}$ ;  $B_3=\Delta u_{31}$ ;  $B_4=\Delta u_{23}$ ;  $B_5=\Delta u_{32}$ ;

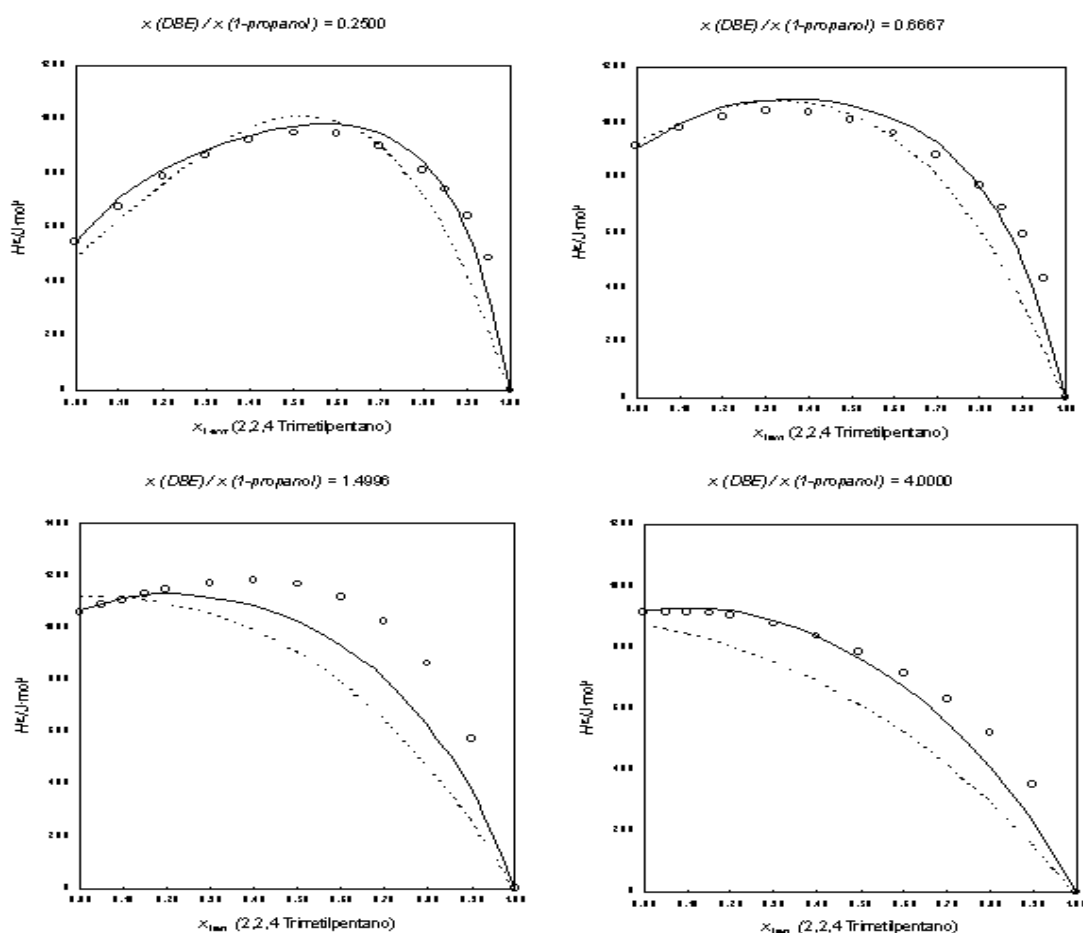


**Figura 6.83:** Curvas de  $H_{123}^E$  constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 5.15, del Sistema Ternario T10: DBE (1)+ 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

**Tabla 6.92** Coeficientes de los modelos de predicción de  $H^E_{123}$  a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T10: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

PREDICCIÓN <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	0.1005	-83.3
$B_1$	0.1476	163.5
$B_2$	2.6259	2680.8
$B_3$	0.9514	-634.3
$B_4$	3.4855	2870.5
$B_5$	1.1562	-752.8
$\alpha_{12}$	1.96	
$\alpha_{13}$	0.28	
$\alpha_{23}$	0.30	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	102.5	178.0
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	233.5	385.3
Max $( \Delta H^E /H^E)$	35.1%	56.6%

<sup>a</sup> 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 6.84:** Valores experimentales de  $H^E_{123}$ , correspondientes a las líneas de dilución en el Sistema Ternario T10: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K. Las líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.



Ternario T11: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K

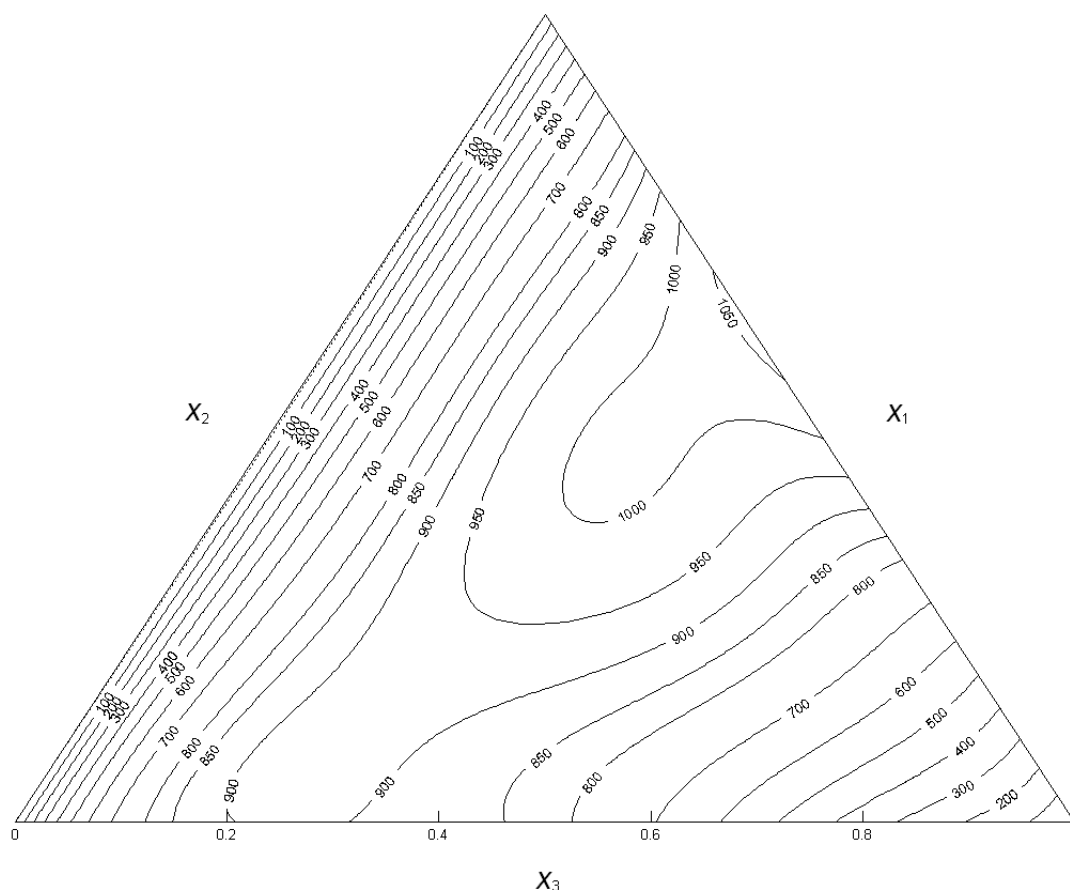
**Tabla 6.93** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T11: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K, obtenidos por la adición de 1-Hexeno a una mezcla DBE+1-Propanol de composición conocida.

$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x_1/x_3=0.2500$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 524.5$		
0.9498	467.27	494.61	0.5000	641.07	913.26
0.8995	610.96	665.64	0.4009	543.78	869.91
0.8506	680.66	761.97	0.3008	426.34	806.93
0.8006	719.68	828.23	0.2006	293.14	728.32
0.7008	741.32	904.18	0.1006	148.86	638.47
0.6008	710.76	928.09			
$x_1/x_3=0.6666$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 894.6$		
0.9502	369.84	415.5	0.5002	485.09	943.3
0.8998	492.39	584.3	0.4000	408.73	958.8
0.8498	546.60	684.3	0.3000	319.35	961.1
0.8004	571.23	754.2	0.2003	219.42	952.6
0.6999	576.06	851.2	0.1000	111.64	936.8
0.5995	541.52	908.7			
$x_1/x_3= 1.5000$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 1041.6$		
0.9504	258.39	311.25	0.5007	344.24	875.93
0.8996	365.45	472.41	0.4002	286.75	925.50
0.8505	407.65	566.89	0.3007	221.84	966.58
0.8001	424.28	637.12	0.2000	151.02	1002.93
0.7007	421.02	739.75	0.1005	76.92	1034.86
0.6002	390.65	816.37			
$x_1/x_3= 4.0005$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 895.8$		
0.9496	125.7	171.9	0.4999	198.9	657.6
0.8998	197.2	289.1	0.4004	164.2	714.1
0.8499	232.5	370.1	0.3003	125.9	767.5
0.8000	247.1	430.5	0.2000	84.9	818.5
0.6999	247.3	522.5	0.1006	43.1	867.9
0.5998	229.0	596.0			

**Tabla 6.94** Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T11: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

CORRELACIÓN <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.15)	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.16)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	10489.1		-0.1609	667.6
$B_1$	-33740.1	10611.4	0.3819	-362.3
$B_2$	-20391.4	16237.5	2.2458	1803.4
$B_3$	1452.7	-9329.3	0.4569	-393.7
$B_4$	-62669.9		4.6470	4668.2
$B_5$	118666.6		0.1321	-749.0
$B_6$	40533.6			
$B_7$	119533.8			
$\alpha$			0.22	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	40.5	58.1	45.7	50.0
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	92.1	105.3	94.9	94.7
Max $( \Delta H^E /H^E)$	30.4%	35.8%	26.2%	24.8%

<sup>a</sup> 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  $B_0=\Delta u_{12}$ ;  $B_1=\Delta u_{21}$ ;  $B_2=\Delta u_{13}$ ;  $B_3=\Delta u_{31}$ ;  $B_4=\Delta u_{23}$ ;  $B_5=\Delta u_{32}$ ;

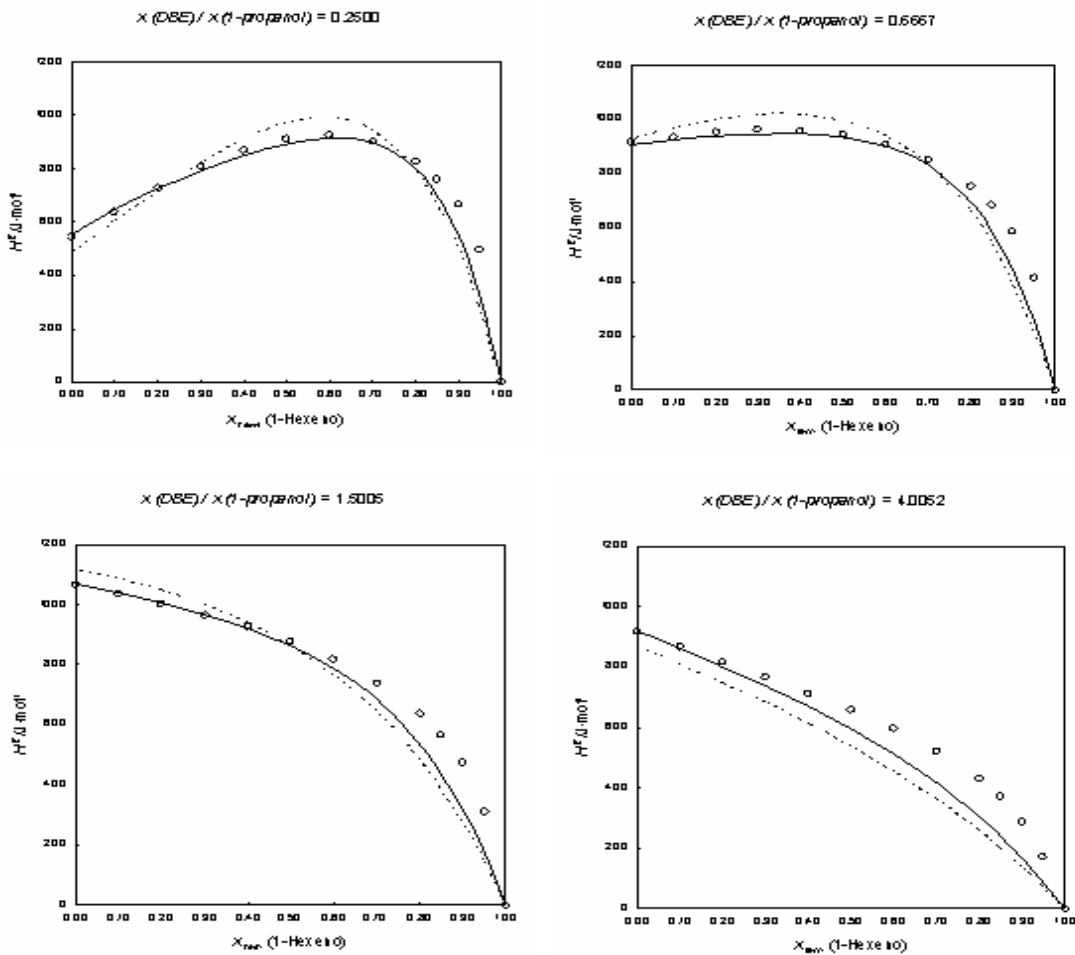


**Figura 6.85:** Curvas de  $H_{123}^E$  constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 5.15, del Sistema Ternario T11: DBE (1)+ 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

**Tabla 6.95** Coeficientes de los modelos de predicción de  $H_{123}^E$  a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T11: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

PREDICCIÓN <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	-0.0922	168.0
$B_1$	0.0588	-173.6
$B_2$	2.6259	2680.8
$B_3$	0.9514	-634.3
$B_4$	3.2422	3269.6
$B_5$	0.9528	-659.3
$\alpha_{12}$	0.30	
$\alpha_{13}$	0.28	
$\alpha_{23}$	0.30	
rms $\Delta H^E$ / J·mol <sup>-1</sup>	91.9	116.4
Max $ \Delta H^E $ / J·mol <sup>-1</sup>	167.9	206.2
Max $( \Delta H^E /H^E)$	48.1%	56.8%

<sup>a</sup> 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 6.86:** Valores experimentales de  $H_{123}^E$ , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T11: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

**Ternario T12: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K**

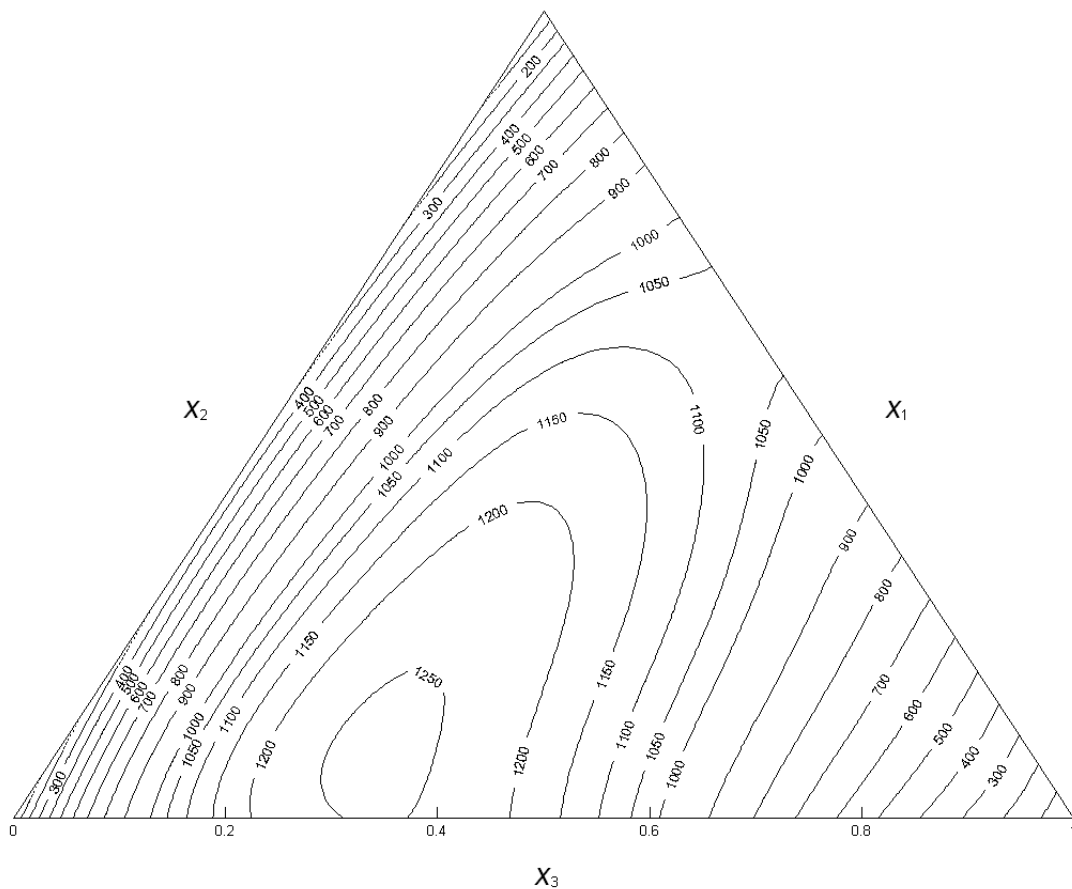
**Tabla 6.96** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T12: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K, obtenidos por la adición de Benceno a una mezcla DBE+1-Propanol de composición conocida.

$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x_1/x_3=0.2500$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 544.6$		
0.9007	747.46	801.51	0.3006	658.36	1039.07
0.8003	989.72	1098.44	0.2001	452.78	888.22
0.7008	1067.79	1230.68	0.1505	344.03	806.48
0.6003	1051.17	1268.75	0.1006	232.39	722.00
0.5007	967.71	1239.49	0.0504	115.76	632.67
0.4002	832.69	1159.20			
$x_1/x_3=0.6667$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 816.8$		
0.8995	616.94	709.12	0.4493	739.97	1244.87
0.8003	821.69	1004.79	0.4010	680.09	1229.27
0.6997	884.83	1160.20	0.3012	537.20	1177.92
0.5996	866.03	1233.15	0.2013	371.43	1103.74
0.5506	835.59	1247.58	0.0992	187.29	1013.20
0.5006	793.71	1251.60			
$x_1/x_3=1.5000$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 1064.9$		
0.8994	467.08	574.20	0.2993	428.68	1174.85
0.8000	649.13	862.11	0.1993	296.36	1149.02
0.7000	706.92	1026.37	0.1493	225.07	1131.03
0.6005	694.48	1119.88	0.1003	152.06	1110.24
0.5008	637.11	1168.79	0.0495	76.19	1088.40
0.3994	543.81	1183.46			
$x_1/x_3=3.9975$			$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 817.6$		
0.9003	299.59	391.03	0.3001	326.05	967.86
0.7996	452.25	636.01	0.1992	225.22	959.61
0.7005	510.08	784.71	0.1496	171.97	951.89
0.6004	512.25	878.74	0.1007	117.42	942.10
0.5009	474.92	932.65	0.0498	57.40	928.78
0.3995	409.95	960.64			

**Tabla 6.97** Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T12: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

CORRELACIÓN <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.15)	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.16)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	6229.8		-0.2953	-288.1
$B_1$	-25493.2	8808.0	1.1208	879.4
$B_2$	-21785.7	9565.0	2.4760	2575.1
$B_3$	20847.4	-7454.7	0.1668	-622.0
$B_4$	-7672.4		4.6849	3753.2
$B_5$	77393.1		0.1387	175.3
$B_6$	11716.9			
$B_7$	49357.2			
$\alpha$			0.17	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	14.2	31.5	30.9	33.6
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	32.1	59.9	60.7	65.7
Max $( \Delta H^E /H^E)$	5.8%	9.8%	10.6%	8.3%

<sup>a</sup> 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  $B_0=\Delta u_{12}$ ;  $B_1=\Delta u_{21}$ ;  $B_2=\Delta u_{13}$ ;  $B_3=\Delta u_{31}$ ;  $B_4=\Delta u_{23}$ ;  $B_5=\Delta u_{32}$ ;

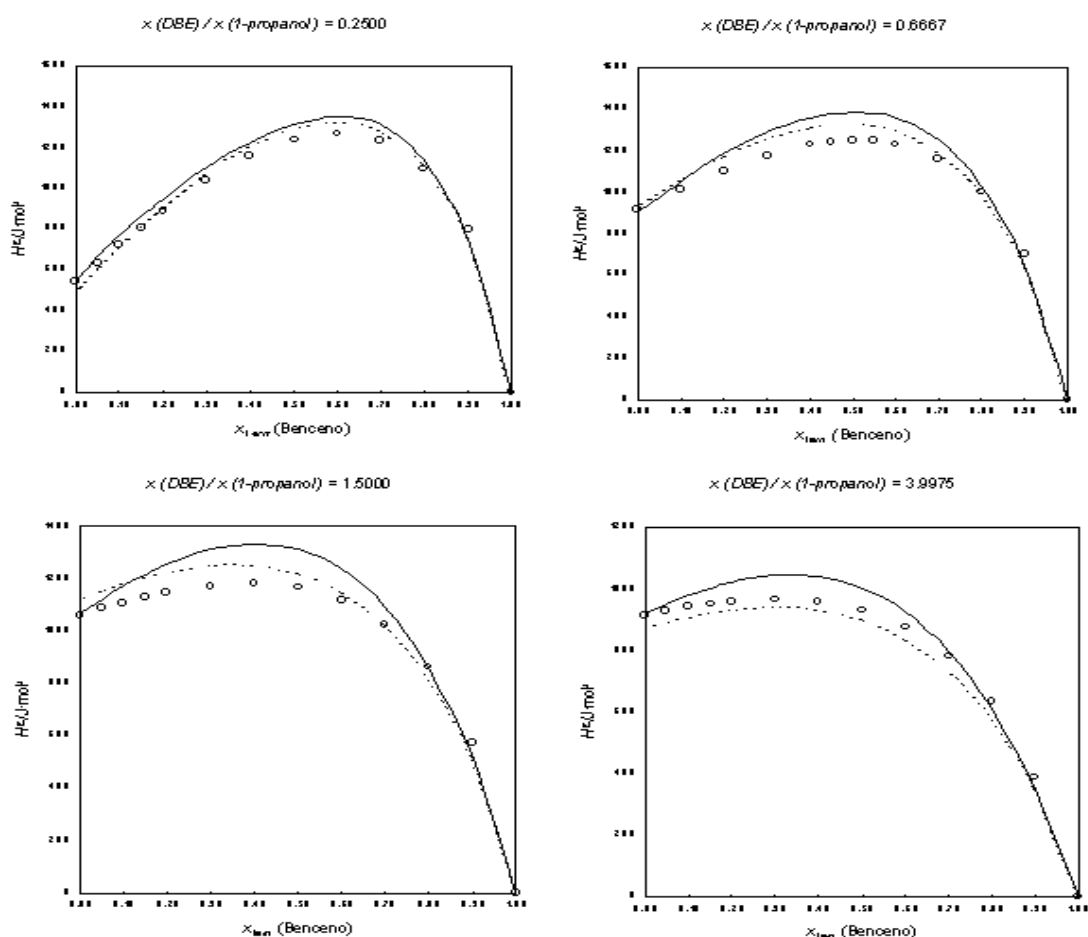


**Figura 6.87:** Curvas de  $H_{123}^E$  constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 5.15, del Sistema Ternario T12: DBE (1)+ Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

**Tabla 6.98** Coeficientes de los modelos de predicción de  $H^E_{123}$  a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T12: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

PREDICCIÓN <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	-0.2191	243.1
$B_1$	1.0035	87.7
$B_2$	2.6259	2680.8
$B_3$	0.9514	-634.3
$B_4$	4.0457	3738.5
$B_5$	1.0705	252.0
$\alpha_{12}$	0.30	
$\alpha_{13}$	0.28	
$\alpha_{23}$	0.22	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	99.3	57.1
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	149.2	86.1
Max $( \Delta H^E /H^E)$	12.6%	10.5%

<sup>a</sup> 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 6.88:** Valores experimentales de  $H^E_{123}$ , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T12: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T13: DBE (1) + Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K

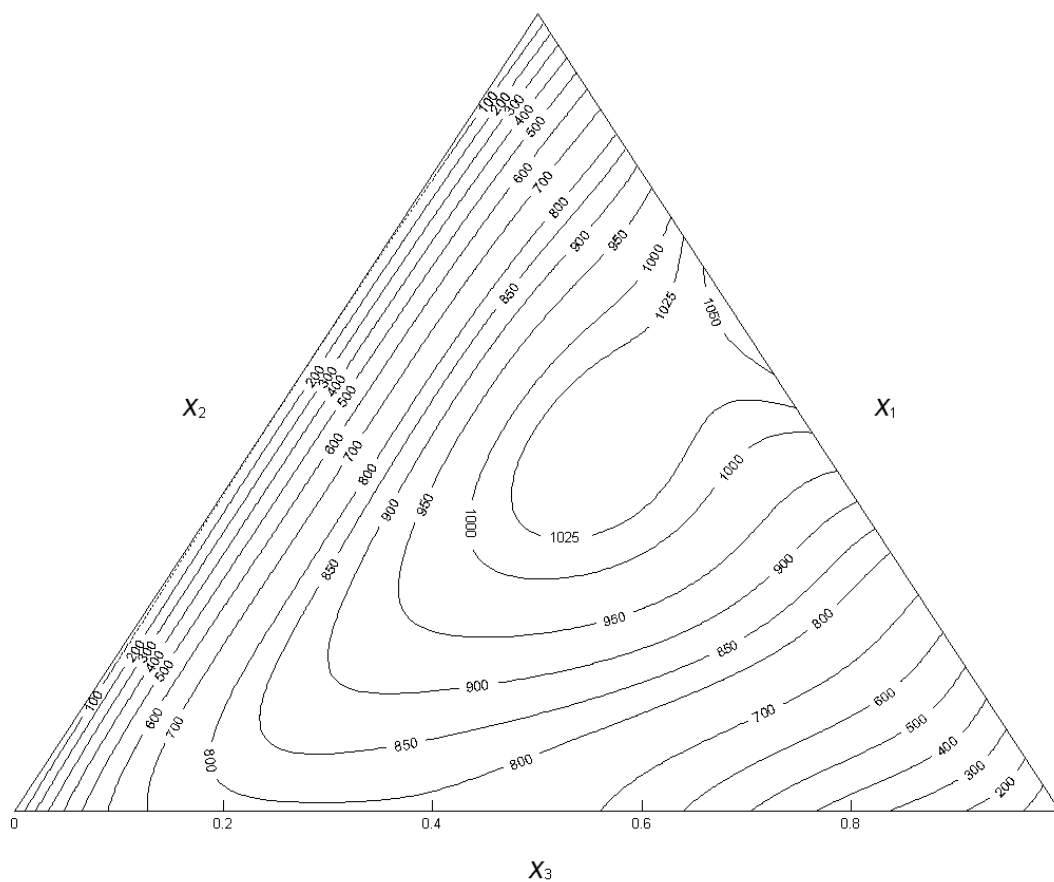
**Tabla 6.99** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T13: DBE (1) + Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K, obtenidos por la adición de Benceno a una mezcla DBE+1-Propanol de composición conocida.

$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_2$	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2500$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 545.1$		
0.9004	529.3	583.6	0.4998	602.7	875.3
0.8506	591.9	673.4	0.4006	525.2	851.9
0.7997	631.4	740.6	0.3000	423.1	804.6
0.6999	663.6	827.2	0.2006	303.7	739.3
0.6001	653.5	871.4	0.1003	164.7	655.0
		$x_1/x_3=0.6667$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 916.8$		
0.9002	444.8	536.3	0.5003	488.8	946.9
0.8495	494.2	632.2	0.4003	426.4	976.3
0.8005	521.2	704.2	0.2998	344.7	986.6
0.7000	540.2	815.3	0.2001	247.0	980.4
0.5999	527.6	894.4	0.1001	130.5	955.5
		$x_1/x_3=1.5000$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 1064.4$		
0.8997	355.8	462.5	0.5004	383.2	915.0
0.8498	395.2	555.1	0.4001	333.1	971.7
0.7998	416.1	629.3	0.3003	269.7	1014.6
0.7002	428.3	747.5	0.1998	192.2	1044.0
0.6001	415.2	840.9	0.0997	101.8	1060.1
		$x_1/x_3=4.0000$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 917.2$		
0.8999	232.5	324.2	0.3999	239.8	790.0
0.7997	290.1	473.8	0.3006	193.9	835.1
0.6997	303.9	579.2	0.2002	138.6	871.9
0.6001	297.0	663.6	0.0999	73.3	898.5
0.5001	275.0	733.3			

**Tabla 6.100** Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T13: DBE (1) + Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

CORRELACIÓN <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.15)	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.16)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	11859.2		-0.1019	707.5
$B_1$	-30363.7	11202.7	0.5159	-356.4
$B_2$	-30356.3	16097.5	2.2405	2166.7
$B_3$	-10364.0	-8445.2	0.6545	-493.5
$B_4$	-39259.9		4.0003	4051.2
$B_5$	121322.3		0.1178	-863.7
$B_6$	48617.9			
$B_7$	102657.5			
$\alpha$			0.25	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	32.4	50.2	38.2	55.9
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	94.1	112.4	83.2	126.9
Max $( \Delta H^E /H^E)$	29.0%	34.7%	21.0%	22.9%

<sup>a</sup> 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  $B_0=\Delta u_{12}$ ;  $B_1=\Delta u_{21}$ ;  $B_2=\Delta u_{13}$ ;  $B_3=\Delta u_{31}$ ;  $B_4=\Delta u_{23}$ ;  $B_5=\Delta u_{32}$ ;



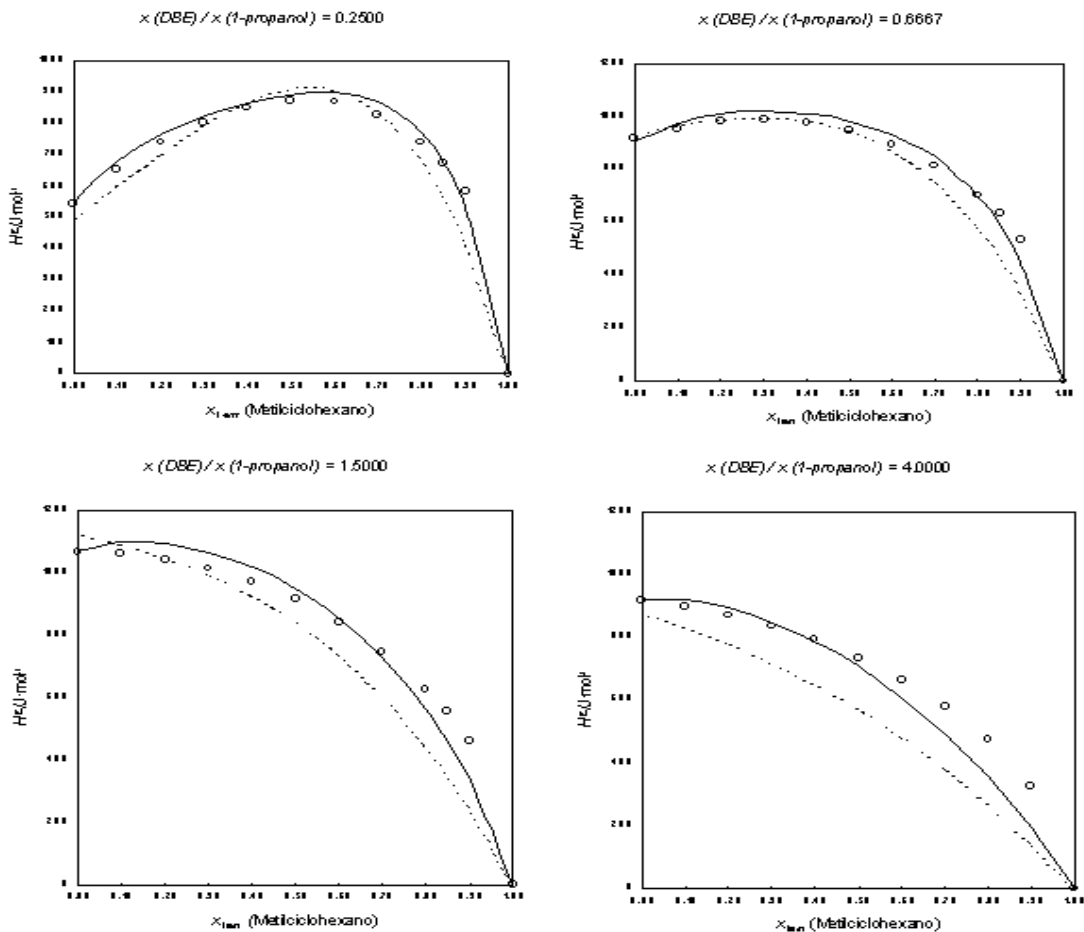
**Figura 6.89:** Curvas de  $H_{123}^E$  constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 5.15, del Sistema Ternario T13: DBE (1)+ Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.



**Tabla 6.101** Coeficientes de los modelos de predicción de  $H_{123}^E$  a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T13: DBE (1) + Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

PREDICCIÓN <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	0.1334	585.7
$B_1$	0.0542	-425.3
$B_2$	2.6262	2678.3
$B_3$	0.9556	-633.9
$B_4$	3.1806	2806.7
$B_5$	0.9788	-699.4
$\alpha_{12}$	2.31	
$\alpha_{13}$	0.28	
$\alpha_{23}$	0.32	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	58.7	116.6
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	128.5	216.0
Max $( \Delta H^E /H^E)$	39.5%	56.0%

<sup>a</sup> 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 6.90:** Valores experimentales de  $H_{123}^E$ , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T13: DBE (1) + Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T14: DBE (1) + Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K

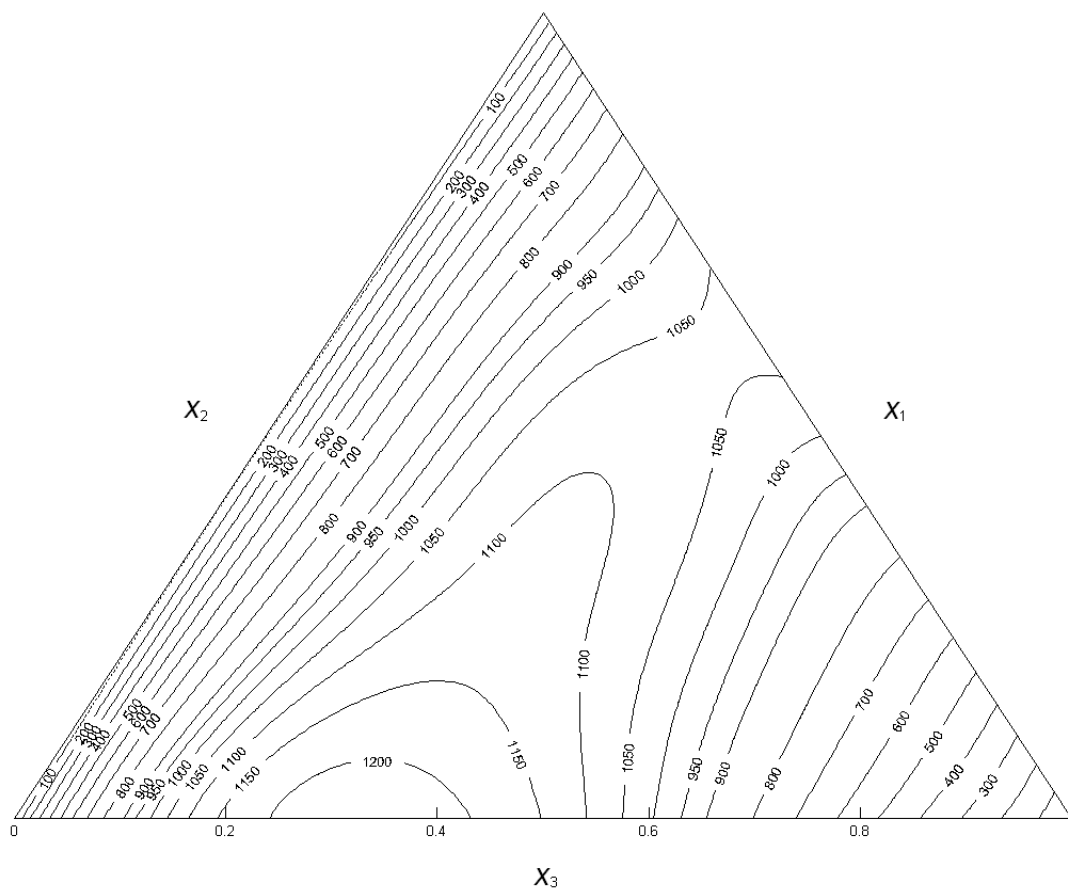
**Tabla 6.102** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T14: DBE (1) + Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K, obtenidos por la adición de Benceno a una mezcla DBE+1-Propanol de composición conocida.

$x_2$	$H^E_{2+13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H^E_{123}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_2$	$H^E_{2+13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H^E_{123}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2500$	$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 545.2$		
0.9566	478.3	502.0	0.5354	941.6	1194.9
0.9111	729.6	778.0	0.4355	826.3	1134.1
0.8675	862.0	934.2	0.3311	662.7	1027.4
0.8220	945.1	1042.2	0.2245	461.2	884.0
0.7287	1021.7	1169.6	0.1134	239.9	723.3
0.6332	1011.4	1211.5			
		$x_1/x_3=0.6664$	$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 917.5$		
0.8993	575.0	667.4	0.3997	586.3	1137.1
0.7993	745.1	929.2	0.2999	459.7	1102.0
0.7001	785.7	1060.8	0.2011	318.9	1051.9
0.5998	757.4	1124.6	0.1011	163.7	988.4
0.5003	688.4	1146.9			
		$x_1/x_3=1.5000$	$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 1064.9$		
0.9493	245.8	299.7	0.4992	492.8	1026.1
0.9008	392.9	498.5	0.4001	417.7	1056.6
0.8494	488.4	648.7	0.3010	327.3	1071.6
0.8003	536.8	749.5	0.2001	224.2	1076.0
0.7006	569.6	888.4	0.0996	114.1	1072.8
0.6002	547.7	973.5			
		$x_1/x_3=4.0000$	$H^E_{13}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 917.4$		
0.9496	120.3	166.6	0.5004	301.7	760.0
0.9001	207.4	299.1	0.4002	256.9	807.2
0.8501	268.5	406.0	0.2998	202.4	844.7
0.7998	304.7	488.4	0.2002	139.8	873.6
0.7000	335.5	610.8	0.0991	70.7	897.2
0.5998	329.8	696.9			

**Tabla 6.103** Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T14: DBE (1) + Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

CORRELACIÓN <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.15)	$\Delta H_{123}^E$ (ec. 5.16)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	6288.9		-0.2139	-296.8
$B_1$	-35234.0	8971.7	0.4801	518.8
$B_2$	-13531.9	12450.3	2.4477	2353.9
$B_3$	48485.5	-9546.5	0.1630	-579.1
$B_4$	-32426.8		5.1954	4912.8
$B_5$	79335.9		0.1420	-18.9
$B_6$	-10258.3		0.17	
$B_7$	74367.7			
$\alpha$				
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	23.9	37.5	35.4	31.1
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	83.7	88.8	86.2	82.7
Max $( \Delta H^E /H^E)$	16.7%	17.7%	17.2%	9.5%

<sup>a</sup> 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  $B_0=\Delta u_{12}$ ;  $B_1=\Delta u_{21}$ ;  $B_2=\Delta u_{13}$ ;  $B_3=\Delta u_{31}$ ;  $B_4=\Delta u_{23}$ ;  $B_5=\Delta u_{32}$ ;

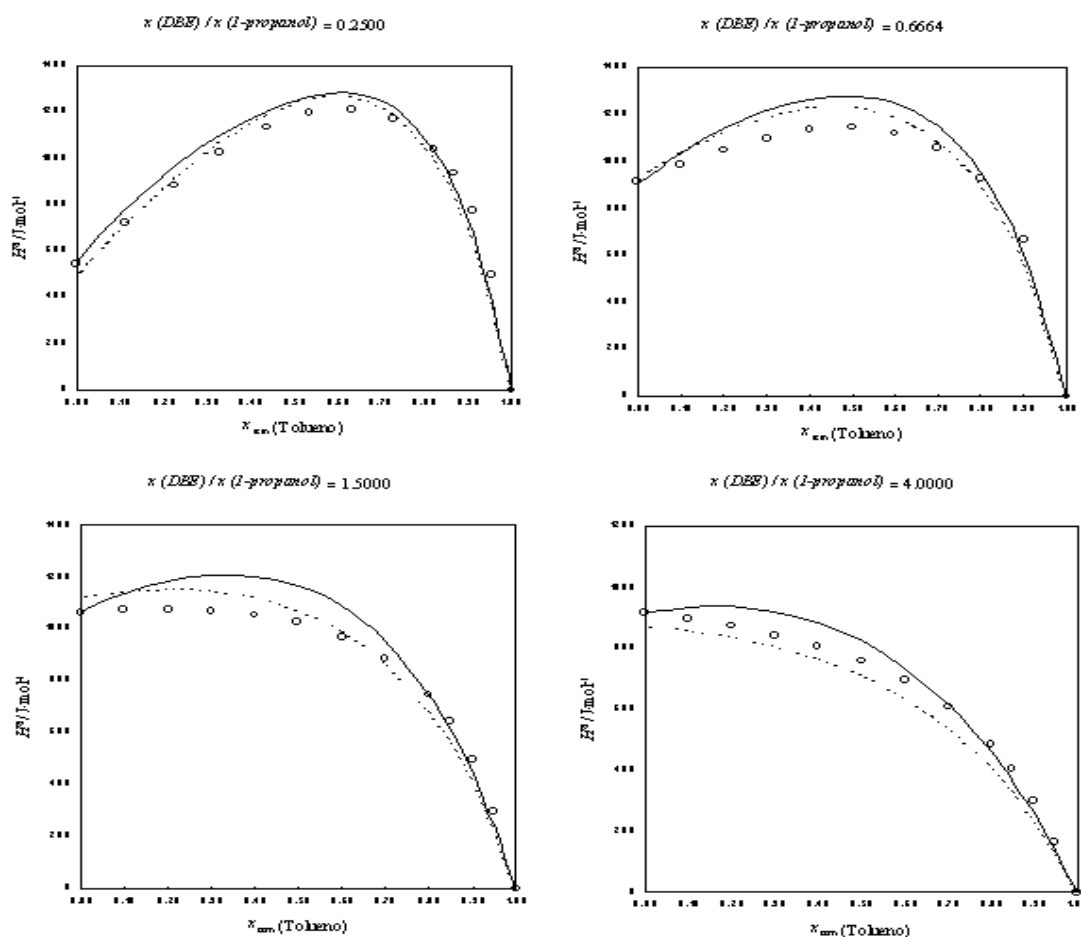


**Figura 6.91:** Curvas de  $H_{123}^E$  constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 5.15, del Sistema Ternario T14: DBE (1) + Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

**Tabla 6.104** Coeficientes de los modelos de predicción de  $H_{123}^E$  a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T14: DBE (1) + Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K.

PREDICCIÓN <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	0.0049	67.5
$B_1$	0.1915	10.9
$B_2$	2.6255	2678.7
$B_3$	0.9544	-633.8
$B_4$	4.1539	3669.5
$B_5$	1.2043	5.5
$\alpha_{12}$	1.88	
$\alpha_{13}$	0.28	
$\alpha_{23}$	0.22	
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	94.5	68.7
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	148.5	130.3
Max $( \Delta H^E /H^E)$	23.8%	26.0%

<sup>a</sup> 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 6.82:** Valores experimentales de  $H_{123}^E$ , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T14: DBE (1) + Tolueno (2) + 1-Propanol (3) a 313.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

## 6.5 Discusión de los resultados obtenidos

En este trabajo se han medido experimentalmente las entalpía de exceso a dos diferentes temperaturas, 298.15 y 313.15 K, de sistemas ternarios formados por la mezcla de Dibutil éter, 1-Propanol y un hidrocarburo tipo de las gasolinas seleccionados.

El primer sistema binario es el formado por Dibutil éter (1) + 1-Propanol (3). 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  $951.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  en  $x_1 = 0.6$  ligeramente desplazado hacia las concentraciones la más ricas en éter. Los valores obtenidos presentan un buen acuerdo en su ajuste con las ecuaciones de Redlich-Kister y Margules y con el modelo NRTL, siendo menor el grado de acuerdo con 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  $1066.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  en el mismo punto de concentración,  $x_1 = 0.6$ . De la misma manera, presenta un buen acuerdo en su ajuste a las diferentes ecuaciones y modelos, siendo menor el acuerdo con UNIQUAC.

En el conjunto de sistemas binarios Dibutil éter (1) + Hidrocarburo (2), como se puede observar en las figuras 6.61 y 6.62, 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.

A los dos temperaturas, 298.15 y 313.15 K, los valores de la entalpía de exceso de una mezcla equimolar del DBE (1) + Hidrocarburo (2) varían en el orden siguiente: Benceno < Ciclohexano < Heptano  $\cong$  2, 2, 4 Trimetilpentano < Metilciclohexano < Tolueno.

La mezcla con Benceno tiene los mayores valores con un máximo de  $347.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 298.15 K y  $320.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 313.15 K. Para la única mezcla exotérmica, la entalpía de exceso mínima es  $-22.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 298.15 K y  $-24.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  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.

En mezclas de sustancias no polares, como es el caso DBE + Hidrocarburo, las fuerzas de dispersión son las únicas fuerzas intermoleculares atractivas de importancia. La entalpía de exceso refleja los efectos energéticos asociados con la ruptura de las interacciones de dispersión entre moléculas semejantes y la promoción simultánea de la interacción por dispersión entre especies diferentes. Como, según la teoría molecular (*Prausnitz et al. 2000*), las fuerzas de dispersión entre especies semejantes son, en promedio, mayores que entre especies diferentes, se espera un comportamiento endotérmico de la mezcla ( $H^E > 0$ ). En el caso que nos ocupa, la mezcla rompe la interacción entre las moléculas de hidrocarburo y promueve la aparición de fuerzas más débiles entre las moléculas diferentes. Al aumentar la temperatura, el efecto endotérmico de la mezcla es menor, ya que disminuyen las fuerzas de dispersión entre las moléculas de hidrocarburo.

Para todas las mezclas el conjunto de sistemas binarios Hidrocarburo (2) + 1-Propanol (3) 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  $1069.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $298.15 \text{ K}$  y de  $1267.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $313.15 \text{ K}$  y después viene el Tolueno, con una máxima en  $x_1 = 0.67$  de  $996.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $298.15 \text{ K}$  y  $1240.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $313.15 \text{ K}$ . En todas las mezclas la entalpía de exceso crece al aumentar la temperatura. La curva de este tipo de mezcla es asimétrica, con su máxima desplazada hacia la composición rica en el hidrocarburo.

El comportamiento cualitativo comparado de los siete sistemas binarios tipo Hidrocarburo (2) + 1-Propanol (3) se muestra en las gráficas 6.63 y 6.64. Los resultados experimentales de las mezclas presentan valores muy similares entre ellos, con máximos para la composición entre  $0.65 < x_1 < 0.7$ , en el intervalo  $587.0 - 690 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $298.15 \text{ K}$  y  $809.7 - 918.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $313.15 \text{ K}$ , siendo el menor valor para la mezcla con el Metilciclohexano y el mayor con el 1-Hexeno.

Los valores experimentales de las mezclas Hidrocarburo + 1-Propanol son concordantes con los recogidos en la literatura. En su ajuste, obtiene un buen acuerdo con 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.

Las fuerzas intermoleculares entre los dos tipos de moléculas que forman la mezcla son de diferente carácter en un sistema Alcohol + Hidrocarburo. Entre las moléculas de hidrocarburo predominan las fuerzas de dispersión, mientras que en el alcohol aparecen enlaces de hidrogeno. Al formarse la mezcla, el alcohol se polimeriza formando cadenas que interaccionan con el hidrocarburo mediante fuerzas de Van de Waals. Como las fuerzas de carácter cuasiquímico son más fuertes que las de dispersión, se espera un comportamiento endotérmico de la mezcla, como demuestra la experiencia. Este efecto se ve reforzado a medida que aumenta la temperatura, por la mayor debilidad de las fuerzas de dispersión.

En los resultados experimentales de los sistemas ternarios: DBE (1) + Hidrocarburo (2) + 1-Propanol (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.

Las entalpías de exceso para todas las mezclas ternarias son positivas y sus representaciones son asimétricas.

Los sistemas ternarios DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Propanol (3) y DBE (1) + Metilciclohexano (2) + 1-Propanol (3), presentan sus valores máximos coincidentes con el correspondiente a la mezcla binaria DBE + 1-Propanol, en las dos temperaturas medidas. Estos sistemas tienen un correcto ajuste a las ecuaciones de tipo polinomial de ocho y de tres coeficientes y a los modelos de NRTL y UNIQUAC.

Las medidas a ambas temperaturas de la mezcla ternaria DBE (1) + Benceno (2) + 1-Propanol (3), presenta el mejor 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) + Tolueno (2) + 1-Propanol (3), presenta su valor máximo coincidente con el correspondiente a la mezcla binaria Tolueno + 1-Propanol y

en las composiciones mas ricas en el hidrocarburo, 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.



## 6.6 Referencias

- Abrams D.S., Prausnitz J.M., Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *A. I. Ch. E. Journal* (1975) 21, 116-128.
- Benson G.C., Luo B., Lu B.C.Y., Excess enthalpies of dibutyl ether + n-alkane mixtures at 298.15 K, *Can. J. Chem.* (1988) 66, 531-534.
- Jiménez E., Franjo C., Segade L., Legido J. L., Paz Andrade M. I., Excess molar enthalpies for di-n-butyl ether + 1-propanol + n-octane at 298.15 K, *Fluid Phase Equilibr.* (1997) 133, 179-185.
- Letcher T. M., Mercer-Chalmers J., Govender U. P., Radloff S., Excess molar enthalpies and excess molar volumes of binary mixtures of 1-alkenes with 1-propanol and 2-Propanol, *Thermochimica Acta*, (1993) 224, 33-38.
- Margules M., *Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. kl. II* (1895) 104, 1243.
- Marongiu B., Dernini S., Lepori L., Matteoli E., Kehiaian H. V., Thermodynamics of binary mixtures containing ethers or acetals. 1. Excess enthalpies of linear ethers or acetals + heptane or + cyclohexane mixtures, *J. Chem. Eng. Data* (1988) 33, 118-122.
- Marsh K.N., Niamskul P., Gmehling J., Bölts, R., Review of thermophysical property measurements on mixtures containing MTBE, TAME, and other ethers with non-polar solvents, *Fluid Phase Equilibr.* (1999) 156, 207–227.
- Mozo I., García de la Fuente, I., González, J.A., Cobos, J.C., 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-Propanol, 1-Pentanol, or 1-Hexanol + Dibutylether Systems, *J. Chem. Eng. Data* (2008) 53, 857–862
- Ott J. B., Marsh K.N., Richards, Excess enthalpies, excess Gibbs free energies, and excess volumes for (di-nbutyl ether + benzene) and excess Gibbs free energies and excess volumes for (di-n-butyl ether + tetrachloromethane) at 298.15 and 308.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* (1981) 13, 447-455.

- Prausnitz J., Lichtenthaler R. N., Azevedo E. G., *Termodinâmica molecular de los equilibrios de fases*, 3<sup>ra</sup> Edición, Prentice-Hall, PTR (2000).
- Peng D.Y., Horikawa Y., Benson G.C., Lu B.C.Y., Excess enthalpies of (di-n-butyl ether + 2,2,4-trimethylpentane + heptane, or octane) at the temperature 298.15 K *J. Chem. Thermodyn.* (2002) 34, 413-422.
- Redlich O., Kister A.T., Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions, *Ind. & Eng. Chem.* (1948) 40 (2), 345-348
- Rezanova E.N., Kammerer K., Lichtenthaler R.N., Excess enthalpies and volumes of ternary mixtures containing 1-propanol or 1-Propanol, an ether (diisopropyl ether or dibutyl ether) and heptane, *J. Chem. Eng. Data* (2000) 45, 124-130.
- Riddick J. A., Bunger W. B., Sakano T. K., *Organic Solvents, Techniques of Chemistry*, Weissberger, A., Ed.; Wiley: New York (1986).
- Segade L., Jiménez E., Franjo C., Legido J. L., Paz Andrade M.I., Excess molar enthalpies for di-n-butylether + 1-propanol + n-decane at 298.15 and 308.15 K, *Fluid Phase Equilibr.* (1999) 156, 149–159.
- Villamañán M.A., Casanova C., Roux A.H., Grolier J.P.E., Excess enthalpies of some binary mixtures n-alkane + aliphatic ether, n-alkane + hydroxy ether, aliphatic ether + hydroxy ether, *J. Chem. Eng. Data* (1982) 27, 89-91.
- Wang Z., Benson G.C., Lu B.C.Y., Excess Enthalpies of Binary Mixtures of 1-Hexene with Some Ethers at 25 °C, *J. Solu. Chemistry* (2004) 33, 143-147.

## *Capítulo 7*

### **CONCLUSIONES**

#### **7.1 Conclusiones**



## 7.1 Conclusiones

El trabajo aquí presentado se ha orientado hacia la investigación de las propiedades termodinámicas de mezclas binarias y ternarias formadas por compuestos oxigenados y distintos hidrocarburos de sustitución, que forman parte de las nuevas biogasolinias de bajo impacto ambiental. El trabajo se ha desarrollado, mediante técnicas experimentales de alta precisión, en el Laboratorio de Ingeniería Energética del Departamento de Ingeniería Electromecánica de la Universidad de Burgos y en el Laboratorio de Fluidos Complejos de la Universidad de Pau (Francia).

1. Se han seleccionado, para la caracterización del comportamiento termodinámico de los nuevos combustibles diseñados a partir de los compuestos orgánicos oxigenados de origen renovable, los éteres dibutil éter (DBE), el di-isopropil éter (DIPE), los alcoholes 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, y 1-hexanol, y los hidrocarburos heptano, ciclohexano, metil-ciclohexano, iso-octano (2,2,4 trimetilpentano), 1-hexeno, tolueno y benceno, representando respectivamente a las parafinas; cicloparafinas; iso-parafinas; olefinas y aromáticos.
2. Se ha puesto a punto y calibrado un sistema automático de determinación de la densidad a alta presión, mediante un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM, en el laboratorio de Burgos. El rango de temperaturas es de 263.15 a 473.15 K, y presiones de 0 a 70 MPa. La incertidumbre en la medida de la densidad es de  $\pm 0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .
3. Se han medido, en el laboratorio de Burgos, las densidades de cuatro compuestos puros, en el rango de temperaturas de 283.15 a 343.15 K, y presiones hasta 70 MPa. También han sido medidas en el mismo rango las densidades de tres mezclas binarias éter + alcohol, de cuyos datos no se disponía en la literatura, a las mismas presiones y temperaturas.
4. Se ha puesto a punto y calibrado un sistema de determinación de la densidad a alta presión, mediante un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM, en el laboratorio de Pau. El rango de temperaturas es de 273.15 a 473.15 K, y presiones de 0 a 140 MPa. La incertidumbre en la medida de la densidad es de  $\pm 0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

5. Se han medido, en el laboratorio de Pau, las densidades de cinco compuestos puros, en el rango de temperaturas de 293.15 a 403.15 K, y presiones hasta 140 MPa. También han sido medidas en el mismo rango las densidades de cuatro mezclas binarias éter + alcohol, de cuyos datos no se disponía en la literatura, a las mismas presiones y temperaturas.
6. En ambos casos, se ha realizado la programación de las aplicaciones de cálculo necesarias para la determinación de la densidad de mezclas fluidas multicomponentes mediante el método 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, y el cálculo de las propiedades derivadas, coeficiente de expansión isobárica y coeficiente de compresibilidad isotérmica.
7. Se ha puesto a punto y calibrado, en el 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.
8. Se han aportado datos experimentales de la entalpía de exceso a dos diferentes temperaturas, 298.15 y 313.15 K, de quince sistemas binarios generados a partir de la combinación de los dos compuestos puros oxigenados, DBE y 1-propanol, y siete hidrocarburos de sustitución.
9. Se ha determinado experimentalmente la entalpía de exceso a dos diferentes temperaturas, 298.15 y 313.15 K, de siete sistemas ternarios DBE (1) + 1-propanol (2) + hidrocarburo (3), correspondientes a los compuestos puros seleccionados.
10. 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 NRTL y UNIQUAC, y su representación gráfica tridimensional.

11. Se han presentado todos los datos medidos directamente, tanto numérica como gráficamente, de forma exhaustiva.
12. 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 biocombustibles oxigenados en su composición, para su aplicación a la producción, diseño y utilización de combustibles de nueva generación con componentes renovables.





## *Chapitre 7*

### **CONCLUSIONS**

#### **7.1 Conclusions**



## 7.1 Conclusions

Le travail présenté a été dirigé vers la recherche des propriétés thermodynamiques de mélanges binaires et ternaires formées par des composés oxygénés et divers hydrocarbures de substitution, qui font partie des nouvelles bio-essences au bas impact écologique. Le travail a été développé, en utilisant des techniques expérimentales de grande précision au Laboratoire de Génie Énergétique du Département de Génie Electromecanique de l'Université de Burgos (L'Espagne) et au Laboratoire de Fluides Complexes de l'Université de Pau (La France).

1. On a sélectionné, pour la caractérisation du comportement thermodynamique des nouveaux combustibles à partir des composés organiques oxygénés d'origine renouvelable, les éthers: dibutyl éther (DBE), di-isopropyl éther (DIPE), les alcools : 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, et 1-hexanol, et les hydrocarbures : heptane, cyclohexane, methyl-cyclohexane, iso-octane (2,2,4 trimethylpentane), 1-hexene, toluène et benzène, en représentant respectivement aux alcanes, cyclo-alcanes, iso-alcanes, alcènes et aromatiques.
2. On a mis en point et calibré un système automatique de détermination de la densité à haute pression, un densimètre de tube vibrant Anton Paar DMA HPM, dans le laboratoire de Burgos. La gamme de températures est de 263.15 à 473.15 K, et pressions de 0 à 70 MPa. L'incertitude de la densité est de  $\pm 0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .
3. On a mesuré, dans le laboratoire de Burgos, les densités de quatre composés purs, dans la gamme de températures de 283.15 à 343.15 K, et pressions jusqu'à 70 MPa. On a aussi mesurées dans la même gamme, les densités de trois mélanges binaires éther + alcool, des quelles il n'y avait pas dans la littérature des mesures aux mêmes pressions et températures.
4. On a mis en point et calibré un système de détermination de la densité à haute pression, à travers d'un densimètre de tube vibrant Anton Paar DMA HPM, au laboratoire de Pau. Le gamme de températures est de 273.15 à 473.15 K, et pressions de 0 à 140 MPa. L'incertitude de la densité est de:  $\pm 0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

5. On a mesuré, au laboratoire de Pau, les densités de cinq composés purs, dans la gamme de températures de 293.15 à 403.15 K, et pressions jusqu'à 140 MPa. Ils ont aussi été mesurées dans la même gamme, les densités de quatre mélanges binaires éther + alcool, pour lesquels des données n'étaient pas disponibles dans la littérature, aux mêmes pressions et les températures.
6. Dans les deux cas, on a réalisé la programmation des applications de calcul nécessaires pour la détermination de la densité de mélanges fluides multi composants en utilisant la méthode de Lagourette, l'ajustement des résultats à l'équation de Tamman-Tait modifiée par Cibulka, le calcul des correspondants volumes d'excès à des différentes températures et pressions et son postérieur ajustement aux équations de Redlich-Kister, et le calcul des propriétés dérivées: le coefficient d'expansion isobarique et le coefficient de compressibilité isothermique.
7. On a mis en point et calibré, dans le laboratoire de Burgos, une technique expérimentale de mesure de l'enthalpie d'excès de mélanges fluides multicomposants, en utilisant un calorimètre de flux isothermique, construit par le professeur Dr. Juan José Segovia Puras au Laboratoire TERMOCAL de l'Université de Valladolid.
8. On a apporté des données expérimentales de l'enthalpie d'excès à deux différentes températures, 298.15 et 313.15 K, de quinze systèmes binaires générés par le mélange de deux composés purs oxygènes, DBE et 1-propanol et sept hydrocarbures de substitution.
9. On a déterminé expérimentalement l'enthalpie d'excès à deux différentes températures, 298.15 et 313.15 K, de sept systèmes ternaires DBE (1) + 1-propanol (2) + hydrocarbure (3), correspondants aux composés purs sélectionnés.
10. On a développé les programmes informatiques nécessaires pour réaliser la réduction thermodynamique des données expérimentales de l'enthalpie d'excès de mélanges binaires et ternaires, son ajustement aux équations de Redlich-Kister et Margules, et aux modèles de NRTL et UNIQUAC, et sa représentation graphique tridimensionnelle.

11. On a présenté toutes les données mesurées directement, autant numériques comme graphiques, de forme exhaustive.

12. Finalement, et de façon résumé, on a apporté avec la recherche consignée dans la présente mémoire, une connaissance expérimentale, jusqu'à maintenant très rare, des fonctions thermodynamiques de mélanges liquides multicomposants avec des biocarburants oxygènes dans sa composition, pour son application à la production, création et utilisation de combustibles de nouvelle génération avec des composants renouvelables.



# *Apéndice*

**Proyectos de Investigación Subvencionados.**

**Artículos publicados.**

**Comunicaciones presentadas en Congresos Internacionales.**





## Proyectos de Investigación Subvencionados

Este trabajo ha sido realizado dentro del Grupo de Termodinámica del Departamento de Ingeniería Electromecánica de la Universidad de Burgos con una estancia predoctoral en el *Laboratoire des Fluides Complexes, Faculté des Sciences, Université de Pau (France)*, gracias a la financiación económica en el marco de los proyectos de Plan Nacional de I+D+i ENE2006-12620 y ENE2009-14644-C02-02, así como por el programa de Formación de Personal Investigador del Ministerio de Ciencia e Innovación, beca BES-2007-14621 y el subprograma de ayudas FPI para estancias breves.

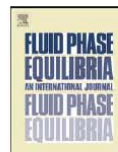
## Artículos publicados

Algunos de los resultados obtenidos en las medidas con las técnicas experimentales puestas en marcha en este trabajo de las mezclas de combustibles convencionales con biocombustibles líquidos, ha sido publicados en forma de artículos en revistas científicas. En este apartado se presentan los artículos publicados:

*“Liquid density of 1-butanol at pressures up to 140MPa and from 293.15K to 403.15K.”* F. E. M. Alaoui,, E. A. Montero, J.P. Bazile, M.J.P. Comuñas, G. Galliero, C. Boned, Fluid Phase Equilibria, **2011**, 301, 131–136.

*“Liquid Density of Biofuel Additives: 1-Butoxybutane at Pressures up to 140 MPa and from (293.15 to 393.15) K.”* F. E. M. Alaoui, E. A. Montero, J. P. Bazile, F. Aguilar, C. Boned. Journal of Chemical and Engineering Data, **2011**, 56, 595-600.

*“Liquid Density of Biofuel Mixtures: Dibutyl Ether + 1-Butanol System at Pressures up to 140 MPa and Temperatures from 293.15 K to 393.15K.”* F. E.M. Alaoui, E. A. Montero, J. P. Bazile, F. Aguilar, C. Boned. Journal of Chemical Thermodynamics, **XXXX**



## Review

## Liquid density of 1-butanol at pressures up to 140 MPa and from 293.15 K to 403.15 K

F. Alaoui<sup>a,b</sup>, E. Montero<sup>b,\*</sup>, J.P. Bazile<sup>a</sup>, M.J.P. Comuñas<sup>c</sup>, G. Galliero<sup>a</sup>, C. Boned<sup>a</sup><sup>a</sup> Laboratoire des Fluides Complexes, Faculté des Sciences et Techniques, UMR CNRS 5150, Université de Pau, BP 1155, 64013 Pau Cedex, France<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Electromecánica, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Burgos, E-09006 Burgos, Spain<sup>c</sup> Laboratorio de Propiedades Termofísicas, Facultad de Física, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 27 July 2010  
 Received in revised form  
 19 November 2010  
 Accepted 24 November 2010  
 Available online 30 November 2010

## Keywords:

1-Butanol  
 Density  
 High pressure  
 Isobaric thermal expansivity  
 Isothermal compressibility

## ABSTRACT

This work reports new density data (178 points) of 1-butanol at twelve temperatures between 293.15 and 403.15 K (every 10 K), and fifteen pressures from 0.1 up to 140 MPa (every 10 MPa). An Anton Paar vibrating tube densimeter, calibrated with an uncertainty of  $\pm 0.5 \text{ kg m}^{-3}$  was used to perform these measurements. The experimental density data were fitted with the Tait-like equation with low standard deviations. In addition, the isobaric thermal expansivity and the isothermal compressibility have been derived from the Tait-like equation.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## Contents

1. Introduction .....	131
2. Experimental .....	132
2.1. Materials .....	132
2.2. Measurement technique. Experimental procedure .....	132
3. Results and discussion .....	133
3.1. Comparison with Cibulka's correlation .....	133
3.2. New Tait representation .....	133
3.3. Comparison with literature data .....	134
3.4. The derived thermodynamic properties .....	134
Acknowledgements .....	135
References .....	136

## 1. Introduction

Alternative and renewable energy technologies are being sought throughout the world to reduce pollutant emissions and increase the efficiency of energy use. Recently *n*-butanol has been proposed as an alternative to conventional gasoline and diesel fuels [1,2].

Interest in butanols as a second-generation biofuel has increased because they have many advantages over other potential alternative fuel candidates such as ethanol. At 85% by volume with

gasoline, butanols can be demonstrated to work in the internal combustion engine designed for use with gasoline without modification (unlike 85% ethanol, E85). They have a higher energy content for a given volume than ethanol, and almost as much as gasoline. And butanol is an oxygenated hydrocarbon like methanol, ethanol, etc. with a similar contribution to the antiknock effect. Oxygenated fuels have been shown to improve reforming activity and reduce carbon monoxide emissions, and are less susceptible to separation in the presence of water than ethanol/gasoline blends, therefore allowing use of the industry's existing distribution infrastructure without requiring modifications to blending facilities, storage tanks or retail station pumps.

\* Corresponding author. Tel.: +34 947 258 916; fax: +34 947 259 088.  
 E-mail address: [emontero@ubue.es](mailto:emontero@ubue.es) (E. Montero).

In recent articles (Zuñiga-Moreno et al. [3,4]), it has been underlined that accurate PVT properties of pure alkanols are required to develop and test equations of state, because the test and development of equations of state to calculate densities at high pressure is very important in the chemical industry. The authors stressed that the evaluation of experimental properties data has high importance in the scientific community. Moreover, for the optimized design of several industrial processes (storage, transport, separation and mixing processes), reliable experimental data are needed. Furthermore, volumetric properties such as density and its derived properties are important thermodynamic properties which characterize chemical compounds. These quantities provide important information on the behavior of pure liquids useful for the understanding of the molecular interactions.

More particularly, the authors [3,4] made new precise measurements (uncertainty around  $0.2 \text{ kg m}^{-3}$ ) concerning densities of 1-pentanol and 1-butanol. Nevertheless these new measurements have been restricted to pressure lower or equal than 25 MPa, in a narrow temperature interval, from 313 to 363 K. To extend this previous work, in order to give more information about 1-pentanol density, we have already presented [5] results obtained up to 140 MPa from 293.15 to 403.15 K, with an uncertainty of around 0.05% (i.e.  $0.5 \text{ kg m}^{-3}$ ). In addition the isobaric thermal expansivity,  $\alpha_p = (-1/\rho)(\partial\rho/\partial T)_p$ , and isothermal compressibility,  $\kappa_T = (1/\rho)(\partial\rho/\partial p)_T$ , have also been derived.

This work concerns 1-butanol. The density values obtained in the present work will be compared with previous literature data. Zuñiga-Moreno et al. [4] have made a complete bibliographic analysis on the subject (high pressure density of 1-butanol and 2-butanol). Liquid densities for 1-butanol at high pressure have been measured successively by Bridgman [6,7], Golubev and Bagina [8], Kubota et al. [9], Sahli et al. [10], Vasil'kovskaya et al. [11], Zolin et al. [12], Golubev et al. [13], Albert et al. [14], Kubota et al. [15], Wong and Hayduk [16], Papaioannou et al. [17], Shakhverdiev et al. [18], Ulbig et al. [19], Ihmels and Gmehling [20], and Zuñiga-Moreno et al. [4]. In Table 4 of Ref. [4] the reader will find the number of data points, range of temperature and pressure, compound purity, concerning these references. In addition Ref. [4] provides 147 data points between  $T = 313.10$  and  $362.68 \text{ K}$  and between  $p = 0.1$ – $25.048 \text{ MPa}$  with a claimed uncertainty of  $0.2 \text{ kg m}^{-3}$ . As we can see the review of the currently available literature sources reveals that there is still a lack of information on the density of 1-butanol. The database for thermophysical properties of this compound, at present, is scarce and limited. Notice that in the recent studies [4,20] the uncertainty is  $0.2 \text{ kg m}^{-3}$  (i.e. around 0.02%) but with narrow pressure interval (up to 25 MPa, and 40 MPa). There are only 4 references [6,7,9,15] with maximum pressure above 65 MPa. The accuracy is 0.3% (i.e. around  $3 \text{ kg m}^{-3}$ ) in Ref. [9] (limited to 333.15 K) and 0.09% (i.e. around  $1 \text{ kg m}^{-3}$ ) in Ref. [15] (limited to 348.15 K). It is also worth to mention that in 1993 and 1994, Cibulka and Zikova [21,22] made a critical evaluation of experimental data for liquid density of some 1-alkanols, completed in 1997 for higher 1-alkanols (Cibulka et al. [23]). Their review about 1-butanol [21,22] included papers published up to 1987 [6–15]. Nevertheless as the values obtained by extrapolating at high pressure, or high temperature measurements already done, may be uncertain, it is useful to get additional experimental measurements.

Moreover, the study of this compound presents obvious industrial interest in engineering applications and it presents also fundamental aspects as 1-butanol is very associative compound. We can expect that these experimental data will be valuable for testing various theoretical models attempting to take into account the polar and associating effects between molecules.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

1-Butanol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , molar mass  $74.12 \text{ g mol}^{-1}$ , CAS. 71-36-3) was obtained from Sigma-Aldrich with purity of 99.9% (with certificate of analysis by gas chromatography of respectively 99.93%). This chemical was subject to no further purification and directly injected into the high pressure cell as soon as the bottle was open.

### 2.2. Measurement technique. Experimental procedure

An Anton-Paar DMA HPM high-pressure vibrating-tube densimeter was used to measure the density  $\rho$  as a function of pressure  $p$  (up to 140 MPa) and temperature  $T$  (between 293.15 and 403.15 K). The experimental setup was similar to the one described in a previous paper [24]. The calibration of the densimeter was performed according to the new procedure described by Comuñas et al. [25] which is a modification of the procedure previously proposed by Lagourette et al. [26].

- At  $0.1 \leq p \leq 140 \text{ MPa}$  and  $293.15 \leq T \leq 363.15 \text{ K}$ . The densimeter calibration over these temperature and pressure intervals has been performed by using the procedure previously proposed by Lagourette et al. [26]. The density values of water have been taken from the Equation of State (EoS) reported by Wagner and Pruß [27]. The uncertainty in density of this EoS is 0.0001% at 0.1 MPa in the liquid phase, 0.001% at other liquid states at pressures up to 10 MPa and temperatures to 423 K, and 0.003% at pressures in the interval 10–100 MPa and temperature up to 423 K. The uncertainty is of the order of 0.02% at 1000 MPa.
- At  $p = 0.1 \text{ MPa}$  and  $T \geq 373.15 \text{ K}$ . The limitation of this procedure [26] appears when the measurements are performed at 0.1 MPa and at temperatures greater or equal to the boiling point of water (373.15 K). This is the case of the present work because the study is done up to temperatures above 373.15 K. So, in this work decane has been selected as reference substance at the conditions  $p = 0.1 \text{ MPa}$  and  $T \geq 373.15 \text{ K}$ , because its density is well known at atmospheric pressure over wide temperature intervals [28].
- At  $p > 0.1 \text{ MPa}$  and  $T \geq 373.15 \text{ K}$ . One can think that in the interval 0–1 MPa, as the pressure expansion coefficient of the cell is very low, the volume of the cell does not significantly change with pressure. Following the new procedure proposed in [25] the reference pressure for water density is 1 MPa instead of 0.1 MPa. It is necessary to know the oscillation period of the evacuated cell (over the entire temperature interval) and the period of the cell full of water and the density of water (for  $p > 0.1 \text{ MPa}$  and for  $T \geq 373.15 \text{ K}$ ). Over the above  $T$ ,  $p$  intervals, only one reference fluid is necessary (water) together with the period of the evacuated cell.

After the densimeter was filled with the sample to be studied as described in Ref. [24], the sample was brought to the desired temperature and pressure of interest and measured when thermal and mechanical equilibrium were reached. The temperature of the high-pressure vibrating-tube cell of the densimeter was controlled by an external circulating temperature-controlled fluid and was measured inside the high-pressure cell. With an AOIP PHP602 thermometer with an uncertainty of  $\pm 0.05 \text{ K}$  above 353.15 K, and with an Anton-Paar CKT100 with an uncertainty of  $\pm 0.01 \text{ K}$  between 293.15 and 353.15 K. Above atmospheric pressure, the pressure was measured with a digital pressure transmitter (Presens Precise Gold Plus) with an uncertainty of  $\pm 0.015 \text{ MPa}$  (1/10,000 of the full scale).

Taking into account the accuracy of the temperature, the pressure, the period of oscillation measurement for water, vacuum and

the studied systems, and the water density accuracy, the overall experimental uncertainty in the reported density values is estimated to be  $\pm 0.5 \text{ kg m}^{-3}$ . This uncertainty is similar to that reported in several studies [5,24,25,29–31]. However, for measurements at atmospheric pressure at  $T = 373.15, 383.15, 393.15$  and  $403.15 \text{ K}$  we used decane as reference fluid. The uncertainty of the decane density data reported in [28] (of the order of  $0.0001 \text{ g cm}^{-3}$ ) is greater than that of water and consequently for the 2 data points at  $373.15 \text{ K}$  and  $383.15 \text{ K}$ , at  $p = 0.1 \text{ MPa}$  the overall uncertainty is estimated to be less than 0.5%. No measurements have been done at  $p = 0.1 \text{ MPa}$  and  $T = 393.15 \text{ K}$  and  $403.15 \text{ K}$  because the boiling temperature is  $390.6 \text{ K}$ .

A correction, due to the viscosity, can be included in the measurement procedure of the vibrating tube densimeter (Fandiño et al. [32] and Anton Paar Company [33]). However, in this work, such correction is much lower than the experimental uncertainty as the maximum estimated viscosity is less than  $10 \text{ MPa s}$  (interpolating at  $140 \text{ MPa}$  and  $293.15 \text{ K}$  viscosity data get up to  $100 \text{ MPa}$  at the laboratory with a falling body high pressure viscometer).

### 3. Results and discussion

For the purpose of comparing the experimental density values with those obtained with the two correlations considered in this work, we have used the Absolute Average Deviation (AAD), the Maximum Deviation (MD), the Average Deviation (Bias), and the standard deviation  $\sigma$  which are defined as follows:

$$\text{AAD} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \quad (1)$$

$$\text{MD} = \text{Max} \left( 100 \left| \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \right) \quad (2)$$

$$\text{Bias} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \quad (3)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}})^2}{N - m}} \quad (4)$$

where  $N$  is the number of experimental data ( $N = 178$  for all our data) and  $m$  the number of parameters (we will see below that with our correlation  $m = 8$ ).

#### 3.1. Comparison with Cibulka's correlation

The measured densities of 1-butanol are reported in Table 1 along the twelve isotherms between  $293.15$  and  $403.15 \text{ K}$  at pressures up to  $140 \text{ MPa}$  (fifteen isobars). Our data, experimentally determined in the present work, have been compared with the correlation equation proposed by Cibulka and Zikova [22]. The equation proposed by these authors, based on Tait equation, has been obtained by using literature data of 1-butanol from different sources and is valid in the temperature interval  $194.61$ – $523.88 \text{ K}$  and for pressures between  $0.2$  and  $1863.3 \text{ MPa}$ . This review covers papers published before 1987 [6–15]. There is no data above  $50 \text{ MPa}$  for  $T \geq 360 \text{ K}$  (Fig. 1 of Ref. [22]). The equation reproduces the literature data with a root mean square deviation of  $0.5 \text{ kg m}^{-3}$  which corresponds to  $0.05\%$ . As the values evaluated at high temperature and pressure may perhaps be inaccurate, it is useful to provide additional experimental measurements in order to check this correlation. It is necessary to take into account that the database used by Cibulka and Zikova contains, for temperatures higher than  $360 \text{ K}$ , only points up to  $50 \text{ MPa}$ , furthermore the number of points are scarce for high temperatures and high pressures

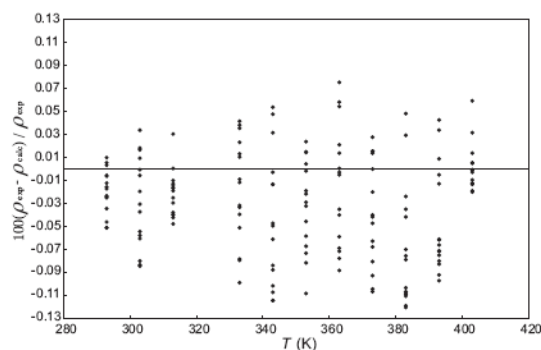


Fig. 1. Deviation between the density from data literature correlation [22] and the results of this work.

[22]. The data we obtained in the ranges  $293.15 \leq T \leq 353.15 \text{ K}$  and  $0.1 \leq p \leq 50 \text{ MPa}$  agree with those obtained from the Cibulka and Zikova correlation (at the same  $T, p$  conditions) with an AAD of  $0.017\%$ , a MD (maximum deviation) of  $0.048\%$ , a Bias of  $0.008\%$  and with standard deviation and  $\sigma = 2.11 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ , which is very satisfying as even MD is less than the experimental uncertainty. In the range  $293.15 \leq T \leq 353.15 \text{ K}$  and from  $0.1 \leq p \leq 140 \text{ MPa}$  the deviations are AAD =  $0.040\%$ , a MD =  $0.117\%$ , a Bias =  $-0.029\%$  and  $\sigma = 4.58 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ . When the comparison is performed over the entire temperature interval (up to  $403.15 \text{ K}$ ) the deviations are slightly higher (AAD =  $0.044\%$ , MD =  $0.117\%$ , Bias =  $-0.032\%$  and  $\sigma = 4.73 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ ). Nevertheless, even in these last two cases, our AAD is less than the experimental uncertainty and very close to the RMSD of  $0.46 \text{ kg cm}^{-3}$  reported by Cibulka and Zikova for the 1-butanol correlation [22]. Fig. 1 shows the deviation calculated as  $100(1 - \rho_{\text{Cibulka}}/\rho_{\text{This work}})$  between our measurements and the calculated data correlation [22], versus temperature.

#### 3.2. New Tait representation

In order to better correlate our values over our entire temperature and pressure ranges, i.e. to improve the previous representation (and consequently the evaluation of the derived properties), we use the following Tait-like equation which has been used in our previous works [5,29–31,34–36]:

$$\rho(T, p) = \frac{\rho_0(T)}{1 - C \ln(B(T) + p/B(T) + 0.1 \text{ MPa})} \quad (5)$$

where

$$\rho_0(T) = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3 \quad (6)$$

$$B(T) = B_0 + B_1 T + B_2 T^2 \quad (7)$$

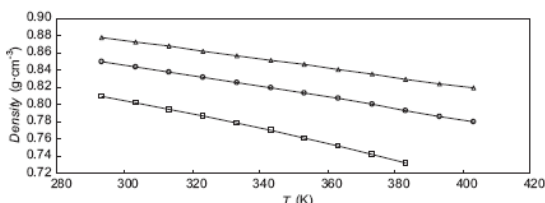
Mention here that the  $A_i, B_i$  and  $C$  parameter values were determined by correlating simultaneously all the experimental densities values versus pressure and temperature. The Tait-correlation parameters, along with the AAD, MD, Bias and standard deviation,  $\sigma$ , obtained with this correlation are given in Table 2. The maximum deviation occurs at  $T = 403.15 \text{ K}$  and  $p = 140 \text{ MPa}$ . Notice that the AAD and the standard deviation are lower than the experimental uncertainty. Consequently Eqs. (5)–(7) make it possible to interpolate the density at any  $T, p$  conditions. Fig. 2 shows the variation of density as a function of temperature at  $p = 0.1, 70$  and  $140 \text{ MPa}$ . As usual, density decreases when temperature increases. This figure shows that, as the temperature interval considered here is sufficiently large, the density versus temperature is nonlinear (more particularly at low pressure) which justifies the use of Eq. (6). The

**Table 1**  
Experimental densities,  $\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) of 1-butanol at various temperatures  $T$  (K) and pressures  $p$  (MPa).

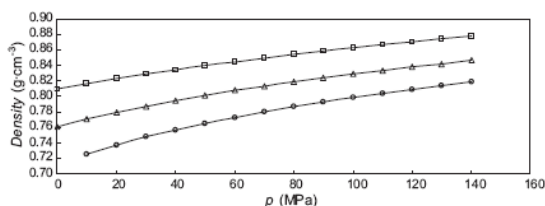
$p$ (MPa)	$T$ (K)											
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15	353.15	363.15	373.15	383.15	393.15	403.15
0.1	0.8095	0.8020	0.7941	0.7865	0.7783	0.7699	0.7609	0.7519	0.7424	0.7322		
10	0.8164	0.8094	0.8016	0.7945	0.7868	0.7790	0.7706	0.7626	0.7534	0.7447	0.7353	0.7256
20	0.8229	0.8160	0.8091	0.8017	0.7946	0.7871	0.7792	0.7717	0.7633	0.7546	0.7464	0.7373
30	0.8289	0.8223	0.8154	0.8085	0.8017	0.7944	0.7871	0.7801	0.7722	0.7643	0.7559	0.7477
40	0.8345	0.8280	0.8214	0.8150	0.8084	0.8013	0.7943	0.7874	0.7800	0.7722	0.7649	0.7569
50	0.8398	0.8336	0.8272	0.8210	0.8146	0.8078	0.8009	0.7943	0.7872	0.7796	0.7723	0.7654
60	0.8447	0.8387	0.8326	0.8265	0.8203	0.8136	0.8077	0.8009	0.7938	0.7866	0.7796	0.7728
70	0.8496	0.8436	0.8378	0.8315	0.8256	0.8193	0.8132	0.8070	0.8002	0.7932	0.7863	0.7799
80	0.8542	0.8483	0.8426	0.8363	0.8308	0.8246	0.8189	0.8125	0.8058	0.7991	0.7928	0.7865
90	0.8585	0.8527	0.8473	0.8411	0.8360	0.8295	0.8239	0.8179	0.8115	0.8049	0.7988	0.7926
100	0.8629	0.8570	0.8516	0.8458	0.8405	0.8344	0.8288	0.8229	0.8170	0.8103	0.8043	0.7985
110	0.8667	0.8612	0.8560	0.8501	0.8449	0.8389	0.8335	0.8277	0.8219	0.8154	0.8097	0.8039
120	0.8708	0.8650	0.8601	0.8543	0.8490	0.8433	0.8381	0.8324	0.8263	0.8204	0.8147	0.8091
130	0.8744	0.8689	0.8640	0.8583	0.8532	0.8475	0.8421	0.8368	0.8310	0.8250	0.8193	0.8141
140	0.8781	0.8726	0.8679	0.8621	0.8570	0.8516	0.8465	0.8410	0.8353	0.8296	0.8239	0.8193

**Table 2**  
Obtained parameters and deviations for density correlation by using Eq. (5).

$A_0/\text{g cm}^{-3}$	1.124235
$A_1/\text{g cm}^{-3} \text{K}^{-1}$	$-1.930600 \times 10^{-3}$
$A_2/\text{g cm}^{-3} \text{K}^{-2}$	$4.715618 \times 10^{-6}$
$A_3/\text{g cm}^{-3} \text{K}^{-3}$	$-6.116360 \times 10^{-9}$
$B_0/\text{MPa}$	307.2278
$B_1/\text{MPa K}^{-1}$	$-0.8505531$
$B_2/\text{MPa K}^{-2}$	$4.718753 \times 10^{-4}$
$C$	0.08828555
$\sigma/\text{g cm}^{-3}$	$1.95 \times 10^{-4}$
AAD/%	0.0194
MD/%	0.0753
Bias/%	$-4.330 \times 10^{-3}$



**Fig. 2.** Variation of 1-butanol density as a function of temperature at  $p=0.1$  MPa  $\square$ ;  $p=70$  MPa  $\circ$ ; and  $p=140$  MPa  $\Delta$ .



**Fig. 3.** Variation of 1-butanol density as a function of pressure at  $T=293.15$  K  $\square$ ;  $T=353.15$  K  $\Delta$ ; and  $T=403.15$  K  $\circ$ .

derivative properties are sensitive to the mathematical expression used to evaluate the atmospheric pressure density versus temperature. In order to get a good estimation of some derivatives properties (see paragraph below), density at atmospheric pressure has been represented using Eq. (6) which is nonlinear. Fig. 3 shows the variation of density as a function of pressure at  $T=293.15$ ,  $353.15$  and  $403.15$  K. As usual, density increases when pressure increases. At constant temperature the curves are con-

cave, which is associated with a negative second order derivative. The shape of the isothermal curves of the density versus pressure is compatible with the logarithmic relationship used in the Tait-type density relation used to model the influence of pressure on density.

### 3.3. Comparison with literature data

It is difficult to compare our measurements with the results given in the literature mainly because the experimental  $p$ ,  $T$  sets are generally not exactly the same or because the uncertainty was too high. We have made a comparison with the values generated by our correlation (Eqs. (5)–(7) and Table 2) at exactly the same experimental  $p$ ,  $T$  sets given for several references, as shown in Table 3. The most comparable pressure and temperature intervals are found in references [9,15,20]. We are always a little below the values of Ref. [9], but, though the difference is important, the uncertainty claimed by [9] is up to  $3 \text{ kg m}^{-3}$ . With respect to Refs. [15,20], Table 3 presents the comparison with the whole set of data of the respective authors, in ranges which are, to some extent, larger than this work, either in pressure or in temperature. Making the comparison to the restricted overlapped interval, the results are better. For Ref. [15], if we kept 36 experimental values restricted to  $0.1 \leq p \leq 136.6$  MPa and  $283.15 \leq T \leq 348.15$  K (which are intervals close to our determinations), we get AAD=0.052%, MD=0.169% and Bias=−0.038%. The difference is still important but the uncertainty claimed by [15] is up to  $1 \text{ kg m}^{-3}$ . When comparing with Ref. [20], the restriction  $293.15 \leq T \leq 403.15$  K (188 data points) give AAD=0.061%, MD=0.120% and Bias=−0.061% (our data are always a little lower than in Ref. [20]). With all the data, we should consider that there is an important extrapolation at high temperature. We notice that above 430 K, the MD is above 0.5% and it increases when the temperature increases (2.40% at  $T=473.12$  K and  $p=1.299$  MPa).

Fig. 4 presents the relative deviation  $100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}})/\rho_{\text{exp}}$  of the experimental densities,  $\rho_{\text{exp}}$ , for 1-butanol with respect to the calculated values,  $\rho_{\text{cal}}$ , with Eqs. (5)–(7), for a set of selected references and this work.

### 3.4. The derived thermodynamic properties

The temperature and pressure dependence of the isothermal compressibility,  $\kappa_T$ , is obtained from Eq. (5) and is expressed as follows:

$$\kappa_T = \left(\frac{1}{\rho}\right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = \frac{C}{(1-C \ln(B(T)+p/B(T)+0.1 \text{ MPa})) \times (B(T)+p)} \quad (8)$$

**Table 3**  
Comparison between the values generated by our correlation (Eqs. (5)–(7) and Table 2) at exactly the same experimental  $p, T$  sets given for several literature references.

Reference	$n$	$T_{\min}/K$	$T_{\max}/K$	$\rho_{\min}/MPa$	$\rho_{\max}/MPa$	ADD/%	MD/%	Bias/%	Density uncertainty/kg m <sup>-3</sup>
[4]	147	313.1	362.68	1.013	25.1	0.037	0.11	-0.031	0.2
[9]	95	298.15	333.15	0.1	150	0.184	0.467	-0.184	3
[14]	18	298.14	399.81	0.2	20.5	0.081	0.24	0.064	
[15]	52	283.15	348.15	0.1	206.1	0.08	0.293	-0.071	1
[17]	10	298.15	298.15	0.1	33.9	0.015	0.028	0.013	0.1
[19]	12	278.15	323.15	0.1	60	0.094	0.221	0.032	0.05
[20]	336	273.20	473.12	0.285	39.994	0.302	2.400	0.200	0.2
This work	178	293.15	403.15	0.1	140	0.0194	0.0753	-0.004	0.5

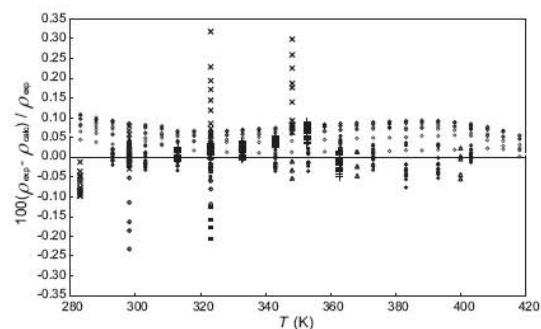
Similarly the isobaric thermal expansivity could also be obtained analytically by differentiating Eq. (5) taking into account the temperature dependence of  $\rho_0(T)$  and  $B(T)$ . But as Cerdeiriña et al. [37] and Troncoso et al. [38] mention, the estimated isobaric thermal expansivity depends on the form of functions  $B(T)$  and  $\rho_0(T)$ . This is the reason why they recommend to derive the isobaric thermal expansivity from the isobaric densities. So at each pressure we suppose that  $\rho_p(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3$  and consequently  $(\partial\rho/\partial T)_p = a_1 + 2a_2T + 3a_3T^2$ . For each pressure we get a set  $(a_0, a_1, a_2, a_3)$ . In such way, for density AAD = 0.018%, Bias =  $-5.079 \times 10^{-6}\%$  and MD = 0.056%. By inserting the differentiated density and the calculated densities  $\rho_p(T)$  into  $\alpha_p = (-1/\rho)(\partial\rho/\partial T)_p$  the isobaric thermal expansivity at the different  $T, p$  conditions of each mixture has been derived:

$$\alpha_p = -\frac{a_1 + 2a_2T + 3a_3T^2}{a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3} \quad (9)$$

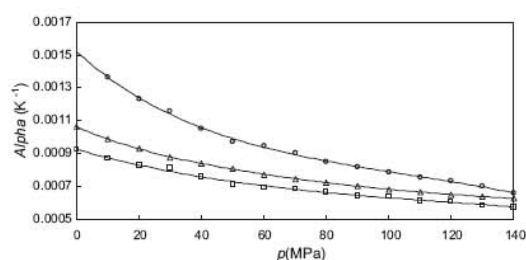
As already pointed out the method used to evaluate the isobaric thermal expansion coefficient may affect the accuracy of the values. It has to be stated (Jacquemin et al. [39]) that the differences sometimes found for the values of this coefficient from the literature are not only due to differences in density values but also due to the fitting equations.

The isobaric thermal expansivity,  $\alpha_p$ , and the isothermal compressibility,  $\kappa_T$ , were calculated from the above procedures. As recently indicated on similar high-pressure density study [5,25,34,40] with the same methods, the estimated uncertainty is 1% for the isothermal compressibility, and around 3% for the isobaric thermal expansivity.

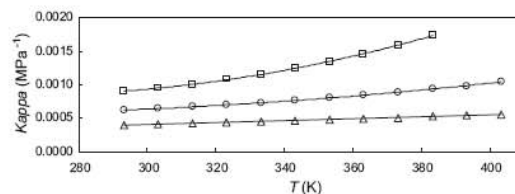
As an illustration, Fig. 5 shows the variation of  $\alpha_p$  as a function of pressure at  $T = 293.15, 333.15$  and  $403.15$  K, and Fig. 6 shows the variation of  $\kappa_T$  as a function of temperature at  $p = 0.1, 50$  and  $140$  MPa.



**Fig. 4.** Percentage deviation,  $100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}})/\rho_{\text{exp}}$  of the experimental densities,  $\rho_{\text{exp}}$ , for 1-butanol with respect to the calculated values,  $\rho_{\text{cal}}$ , with Eqs. (5)–(7). ●, This work; +, Zuñiga-Moreno et al.; Δ, Albert et al.; x, Kubota et al.; ○, Wong et al.; □, Papaioannou et al.; ■, Ulbig et al.; and ○, Ihmel and Gruehling.



**Fig. 5.** Variation of 1-butanol  $\alpha_p$  as a function of pressure at  $T = 293.15$  K □;  $T = 333.15$  K Δ; and  $T = 403.15$  K ○.



**Fig. 6.** Variation of 1-butanol  $\kappa_T$  as a function of temperature at  $p = 0.1$  MPa □;  $p = 50$  MPa ○; and  $p = 140$  MPa Δ.

Finally, as 1-butanol is an associative compound (H-bond) mention that recent studies by Cerdeiriña et al. [41] and Troncoso et al. [42] have shown that association hardly affects  $\kappa_T$  behavior. Nevertheless, the specific behavior of the thermal expansion coefficient could be analyzed as a macroscopic manifestation of the association phenomenon occurring at molecular level (Randzio et al. [43] and Lafitte et al. [44]). With this idea in mind, recent developments [43] on molecular equation of state (EOS) – those belonging to the SAFT family being a representative example – have shown the importance to adjust their molecular parameter equations on phase properties affected by association. In the case of study including associative systems, this is the way to obtain a realistic balance between dispersive and associative energies [44]. Discussion is still open on the choice of the adequate properties but the simultaneous knowledge of density and its derivatives versus pressure and temperature constitute very relevant data for the study of global phase behavior of any chemical from SAFT like EOS.

#### Acknowledgements

This paper is part of the Doctoral Thesis of F. Alaoui. Support for this work came from the Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain, Project ENE2009-14644-C02-02.

## References

- [1] Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources.
- [2] M. Gautam, D. Martin, Proc. Inst. Mech. Eng. A: J. Power Eng. 214 (2000) 497–511.
- [3] A. Zuñiga-Moreno, L.A. Galicia-Luna, Int. J. Thermophys. 28 (1) (2007) 146–162.
- [4] A. Zuñiga-Moreno, L.A. Galicia-Luna, L.E. Camacho-Camacho, J. Chem. Thermodynamics 39 (2007) 254–260.
- [5] C. Boned, A. Baylaucq, J.P. Bazile, Fluid Phase Equilib. 270 (2008) 69–74.
- [6] P.W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 66 (1931) 185–233.
- [7] P.W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 74 (1942) 399–424.
- [8] I.F. Golubev, E.N. Bagina, Trudy GIAP (1963) 39–54.
- [9] H. Kubota, Y. Tanaka, T. Makita, Kagaku Kogaku Ronbunshu 1 (1975) 176–179.
- [10] B.P. Sahli, H. Gager, A.J. Richard, J. Chem. Thermodyn. 8 (1976) 179–188.
- [11] T.N. Vasil'kovskaya, I.F. Golubev, V.S. Zolin, Trudy GIAP 54 (1979) 15–22.
- [12] V.S. Zolin, I.F. Golubev, T.N. Vasil'kovskaya, Trudy GIAP 54 (1979) 26–28.
- [13] I.F. Golubev, T.N. Vasil'kovskaya, V.S. Zolin, Inzh. -Fiz. Zh. 38 (1980) 668–670.
- [14] H.J. Albert, J.A. Gates, R.H. Wood, J.P.E. Grolier, Fluid Phase Equilib. 20 (1985) 321–330.
- [15] H. Kubota, Y. Tanaka, T. Makita, Int. J. Thermophys. 8 (1987) 47–70.
- [16] C.F. Wong, W. Hayduk, J. Chem. Eng. Data 35 (1990) 323–328.
- [17] D. Papaioannou, M. Bridakis, C.G. Panayotou, J. Chem. Eng. Data 38 (1993) 370–378.
- [18] A.N. Shakhverdiev, Y.M. Naziev, D.T. Safarov, A. Kececiler, Zh. Prikl. Khim. 69 (1996) 1642–1646.
- [19] P. Ulbig, M. Bubolz, C. Kornek, S. Schulz, J. Chem. Eng. Data 42 (1997) 449–452 (Erratum: J. Chem. Eng. Data 42 (1997) 1290).
- [20] E.C. Ihmels, J. Gmehling, J. Chem. Eng. Data 47 (2002) 1314–1319.
- [21] I. Cibulka, Fluid Phase Equilib. 89 (1993) 1–18.
- [22] I. Cibulka, M. Zikova, J. Chem. Eng. Data 39 (1994) 876–886.
- [23] I. Cibulka, L. Hnedkovsky, T. Takagi, J. Chem. Eng. Data 42 (1997) 415–433.
- [24] G. Watson, C.K. Zéberg-Mikkelsen, A. Baylaucq, C. Boned, J. Chem. Eng. Data 51 (2006) 112–118.
- [25] M.J.P. Comuñas, J.P. Bazile, A. Baylaucq, C. Boned, J. Chem. Eng. Data 53 (2008) 986–994.
- [26] B. Lagourette, C. Boned, H. Saint-Guirons, P. Xans, H. Zhou, Meas. Sci. Technol. 3 (1992) 699–703.
- [27] W. Wagner, A. Pruß, J. Phys. Chem. Ref. Data 31 (2002) 387–535.
- [28] TRC, Thermodynamic Tables, Texas A&M University, College Station, 1996.
- [29] C.K. Zéberg-Mikkelsen, S.I. Andersen, J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 524–528.
- [30] M. Milhet, A. Baylaucq, C. Boned, J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 1430–1433.
- [31] Y. Miyake, A. Baylaucq, C.K. Zéberg-Mikkelsen, G. Galliéro, H. Ushiki, C. Boned, Fluid Phase Equilib. 252 (2007) 79–87.
- [32] O. Fandiño, A.S. Pensado, L. Lugo, M.J.P. Comuñas, J. Fernandez, J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 939–946.
- [33] Anton Paar Company, private communication.
- [34] Y. Miyake, A. Baylaucq, F. Plantier, D. Bessieres, H. Ushiki, C. Boned, J. Chem. Therm. 40 (2008) 836–845.
- [35] M.J.P. Comuñas, E.R. Lopez, P. Pires, J. Garcia, J. Fernandez, Int. J. Thermophys. 21 (2000) 831–851.
- [36] M.J.P. Comuñas, A. Baylaucq, C. Boned, J. Fernandez, Int. J. Thermophys. 22 (2001) 749–768.
- [37] C.A. Cerdeiriña, C.A. Tovar, D. González-Salgado, E. Carballo, L. Romani, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 5230–5236.
- [38] J. Troncoso, D. Bessiéres, C.A. Cerdeiriña, E. Carballo, L. Romani, Fluid Phase Equilib. 208 (2003) 141–154.
- [39] J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer, I. Cibulka, J. Chem. Eng. Data 52 (2007) 2204–2211.
- [40] G. Watson, T. Lafitte, C.K. Zéberg-Mikkelsen, A. Baylaucq, D. Bessieres, C. Boned, Fluid Phase Equilib. 247 (2006) 121–134.
- [41] C.A. Cerdeiriña, D. Gonzalez-Salgado, J. Troncoso, G. Garcia Miaja, O. Hernandez-Segura, D. Bessieres, M. Medeiros, L. Romani, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 1119–1128.
- [42] J. Troncoso, D. Gonzalez, F. Plantier, J.-L. Daridon, D. Bessiéres, J. Chem. Thermodynamics 38 (2006) 893–899.
- [43] S.L. Randzio, J.-P.E. Grolier, J.R. Quint, Int. J. Thermophys. 18 (1997) 733–759.
- [44] Th. Lafitte, M.M. Piñeiro, J.-L. Daridon, D. Bessiéres, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 3447–3461.

## Liquid Density of Biofuel Additives: 1-Butoxybutane at Pressures up to 140 MPa and from (293.15 to 393.15) K<sup>†</sup>

Fatima E. M. Alaoui,<sup>‡,§</sup> Eduardo A. Montero,<sup>\*,§</sup> Jean-Patrick Bazile,<sup>‡</sup> Fernando Aguilar,<sup>§</sup> and Christian Boned<sup>‡</sup>

<sup>‡</sup>Laboratoire des Fluides Complexes, Faculté des Sciences et Techniques, UMR CNRS 5150, Université de Pau, BP 1155, 64013 Pau Cedex, France

<sup>§</sup>Departamento de Ingeniería Electromecánica, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Burgos, E-09006 Burgos, Spain

**ABSTRACT:** This work reports new density data (90 points) of 1-butoxybutane (also known as dibutyl ether, DBE) at six temperatures between (293.15 and 393.15) K (every 20 K) and 15 pressures from (0.1 to 140) MPa (every 10 MPa). An Anton Paar vibrating tube densimeter, calibrated with an uncertainty of  $\pm 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , was used to perform these measurements. The experimental density data were fitted with the Tait-like equation with low standard deviations. In addition, the isobaric thermal expansivity and the isothermal compressibility have been derived from the Tait-like equation.

### ■ INTRODUCTION

The increasing worldwide use of biofuels constitutes one of the measures considered to reduce greenhouse gas emissions. Biofuels also have an important part to play in promoting the security of energy supply and promoting technological development and innovation. 1-Butoxybutane (DBE) is used as a blending agent in reformulated gasoline and has been included in recent international regulations on the promotion of the use of energy from renewable sources for transport.<sup>1</sup> DBE acts as a nonpolluting, high octane number blending agent. DBE could be also used as a cetane enhancer in biodiesel fuel and can be obtained as an added valued additive to second-generation biofuels.<sup>2</sup>

$p\rho T$  data have great importance from a theoretical point of view. Reliability of molecular-based equations of state are often analyzed by comparing their predictions with  $p\rho T$  experimental values, as mentioned by Zuñiga-Moreno et al.<sup>3,4</sup> Moreover, for the optimized design of several industrial processes (storage, transport, separation, and mixing processes), reliable experimental data are needed. For these reasons, this work aims to provide experimental information on the volumetric properties which should be useful for modeling purposes.

This work concerns DBE. The density values for DBE obtained in the present work (90 experimental data) will be compared with previous literature data, which are rather scarce. To the extent we know, liquid densities for DBE at high pressure have been measured by Meng et al.,<sup>5</sup> which provide 70 data points between  $T = (243.15 \text{ and } 373.15) \text{ K}$  and between  $p = (0.1 \text{ to } 21.1) \text{ MPa}$  with a claimed uncertainty of  $\pm 0.2 \%$  (i.e., around  $2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  for density close to water density). As we can see, the review of the currently available literature sources reveals that there is still a lack of information on the density of DBE, particularly at high pressures. Therefore, the database for thermophysical properties of this compound, at present, is very limited. Moreover, the study of this compound presents obvious industrial interest in engineering applications, and it presents also

fundamental aspects as DBE is a very associative compound. We can expect that these experimental data will be valuable for testing various theoretical models attempting to take into account the polar and associating effects between molecules. Previous works<sup>6,7</sup> on alternative oxygenate additives to biofuels have been carried out.

### ■ EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** DBE ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ , molar mass  $130.228 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , CAS. 142-96-1) was obtained from Sigma-Aldrich with mole fraction purity of 0.993. This chemical was subject to no further purification and directly injected into the high-pressure cell as soon as the bottle was open.

**Measurement Technique. Experimental Procedure.** An Anton-Paar DMA HPM high-pressure vibrating-tube densimeter was used to measure the density  $\rho$  as a function of pressure  $p$  (up to 140 MPa) and temperature  $T$  (between (293.15 and 393.15) K). The experimental setup was similar to the one described in a previous paper.<sup>8</sup> The calibration of the densimeter was performed according to the new procedure described by Comuñas et al.<sup>9</sup> which is a modification of the procedure previously proposed by Lagourette et al.<sup>10</sup>

(a) At  $(0.1 \leq p \leq 140) \text{ MPa}$  and  $(293.15 \leq T \leq 363.15) \text{ K}$ . The densimeter calibration over these temperature and pressure intervals has been performed by using the procedure previously proposed by Lagourette et al.<sup>10</sup> The density values of water have been taken from the equation of state (EoS) reported by Wagner and Pruss.<sup>11</sup> The uncertainty in density of this EoS is  $\pm 0.0001 \%$  at 0.1 MPa in the liquid phase,  $\pm 0.001 \%$  at other liquid states at pressures up to 10 MPa and temperatures to 423

Received: December 2, 2010

Accepted: January 20, 2011

Published: February 11, 2011



K, and  $\pm 0.003\%$  at pressures in the interval (10 to 100) MPa and temperature up to 423 K. The uncertainty is of the order of  $\pm 0.02\%$  at 1000 MPa.

- (b) At  $p = 0.1$  MPa and  $T \geq 373.15$  K. The limitation of this procedure<sup>10</sup> appears when the measurements are performed at 0.1 MPa and at temperatures greater than or equal to the boiling point of water (373.15 K). This is the case of the present work because the study is done up to temperatures above 373.15 K. So, in this work decane has been selected as a reference substance at the conditions  $p = 0.1$  MPa and  $T \geq 373.15$  K because its density is well-known at atmospheric pressure over wide temperature intervals.<sup>12</sup>
- (c) At  $p > 0.1$  MPa and  $T \geq 373.15$  K. One can think that in the interval (0 to 1) MPa, as the pressure expansion coefficient of the cell is very low, the volume of the cell does not significantly change with pressure. Following the new procedure proposed by Watson et al.,<sup>8</sup> the reference pressure for water density is 1 MPa instead of 0.1 MPa. It is necessary to know the oscillation period of the evacuated cell (over the entire temperature interval) and the period of the cell full of water and the density of water (for  $p > 0.1$  MPa and for  $T \geq 373.15$  K). Over the above  $T$ ,  $p$  intervals, only one reference fluid is necessary (water) together with the period of the evacuated cell.

After the densimeter was filled with the sample to be studied as described in Watson et al.,<sup>8</sup> the sample was brought to the desired temperature and pressure of interest and measured when thermal and mechanical equilibrium were reached. The temperature of the high-pressure vibrating-tube cell of the densimeter was controlled by an external circulating temperature-controlled fluid and was measured inside the high-pressure cell, with an AOIP PHP602 thermometer with an uncertainty of  $\pm 0.05$  K above 353.15 K and with an Anton-Paar CKT100 with an uncertainty of  $\pm 0.01$  K between (293.15 and 353.15) K. Above atmospheric pressure, the pressure was measured with a digital pressure transmitter (Presens Precise Gold Plus) with an uncertainty of  $\pm 0.015$  MPa (1/10 000 of the full scale).

Taking into account the accuracy of the temperature, the pressure, the period of oscillation measurement for water, vacuum, and the studied systems, and the water density accuracy, the overall experimental uncertainty in the reported density values is estimated to be  $\pm 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (i.e., around  $\pm 0.05\%$  for density close to water density). This uncertainty is similar to that reported in several studies.<sup>8,9,13–16</sup> However, for measurements at atmospheric pressure at  $T = (373.15 \text{ and } 393.15) \text{ K}$ , we used decane as the reference fluid. The uncertainty of the decane density data reported by TRC<sup>12</sup> (of the order of  $\pm 0.0001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) is greater than that of water and consequently for the two data points at (373.15 and 393.15) K at  $p = 0.1$  MPa the overall uncertainty is estimated to be less than  $\pm 0.5\%$ .

## RESULTS

The measured densities of DBE are reported in Table 1 along the six isotherms between (293.15 and 393.15) K at pressures up to 140 MPa (15 isobars).

For the purpose of comparing the experimental density values with those obtained with the correlation considered in this work, we have used the Absolute Average Deviation, AAD, the Maximum Deviation (MD), the Average Deviation (Bias), and the

Table 1. DBE Density,  $\rho$ , versus Temperature and Pressure

$p/\text{MPa}$	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$					
0.1	0.7680	0.7505	0.7335	0.7151	0.6964	0.6773
10	0.7764	0.7598	0.7441	0.7272	0.7103	0.6939
20	0.7839	0.7681	0.7535	0.7378	0.7223	0.7073
30	0.7908	0.7759	0.7619	0.7471	0.7328	0.7184
40	0.7972	0.7828	0.7695	0.7555	0.7418	0.7287
50	0.8032	0.7894	0.7766	0.7632	0.7501	0.7372
60	0.8087	0.7954	0.7831	0.7702	0.7576	0.7453
70	0.8140	0.8015	0.7892	0.7764	0.7647	0.7528
80	0.8191	0.8068	0.7950	0.7827	0.7711	0.7599
90	0.8238	0.8120	0.8007	0.7884	0.7772	0.7662
100	0.8286	0.8167	0.8057	0.7940	0.7830	0.7722
110	0.8328	0.8214	0.8105	0.7992	0.7886	0.7781
120	0.8370	0.8259	0.8147	0.8042	0.7935	0.7834
130	0.8410	0.8302	0.8194	0.8086	0.7985	0.7886
140	0.8449	0.8343	0.8237	0.8133	0.8031	0.7935

standard deviation  $\sigma$  which are defined as follows

$$\text{AAD} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \quad (1)$$

$$\text{MD} = \text{Max} \left( \left| 100 \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \right) \quad (2)$$

$$\text{Bias} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \quad (3)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}})^2}{N - m}} \quad (4)$$

where  $N$  is the number of experimental data ( $N = 90$  for all our data) and  $m$  is the number of parameters (we will see below that with our correlation  $m = 8$ ).

**Tait Representation of DBE Density.** To correlate accurately our values over our entire temperature and pressure ranges (and consequently to obtain a correct evaluation of the derived properties), we use the following Tait-like equation, which has been used in these previous works.<sup>6,7,13–19</sup>

$$\rho(T, p) = \frac{\rho_0(T)}{1 - C \ln \left( \frac{B(T) + p}{B(T) + 0.1 \text{ MPa}} \right)} \quad (5)$$

with

$$\rho_0(T) = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3 \quad (6)$$

$$B(T) = B_0 + B_1 T + B_2 T^2 \quad (7)$$

We mention here that the  $A_p$ ,  $B_p$ , and  $C$  parameter values were determined by correlating simultaneously all the experimental

density values versus pressure and temperature. The Tait-correlation parameters, along with the AAD (0.0194 %), MD (0.0620 %), Bias ( $0.837 \cdot 10^{-4}$  %), and standard deviation,  $\sigma$  ( $2.014 \cdot 10^{-4}$  g·cm<sup>-3</sup>), obtained with this correlation are given in Table 2. The maximum deviation occurs at  $T = 333.15$  K and  $p = 90$  MPa. Notice that the AAD and the standard deviation are lower than the experimental uncertainty. Consequently these equations make it possible to interpolate the density at any  $T, p$  conditions. Note that if using  $\rho_0(T) = A_0 + A_1T + A_2T^2$  instead of eq 6, then AAD = 0.032 %, MD = 0.074 %, Bias = -0.024 %, and  $\sigma = 3.05 \cdot 10^{-4}$  g·cm<sup>-3</sup>. So, as the AAD and the standard deviation are a little better with eq 6, we have used in the following this three-degree polynomial representation. Figure 1 shows the deviation plots between the measured and calculated densities with eqs 5 to 7 and also a comparison with some literature data.<sup>5</sup> Figure 2 shows the variation of density as a function of temperature at  $p = (0.1, 70, \text{ and } 140)$  MPa. As usual, density decreases when temperature increases. This figure shows that as the temperature interval considered here is sufficiently large the density versus temperature is nonlinear (more particularly at low

pressure) which justifies the use of eq 6. To get a good estimation of some derivative properties (see paragraph below), density at atmospheric pressure has been represented using eq 6 which is nonlinear because the derivative properties are sensitive to the mathematical expression used to evaluate the atmospheric pressure density versus temperature. Figure 3 shows the variation of density as a function of pressure at  $T = (293.15, 333.15, \text{ and } 393.15)$  K. As usual, density increases when pressure increases. At constant temperature the curves are concave, which is associated with a negative second-order derivative. The shape of the isothermal curves of the density versus pressure is compatible with the logarithmic relationship used in the Tait-type density relation used to model the influence of pressure on density.

**Comparison with Literature Data.** Certain numbers of authors<sup>20–33</sup> have reported experimental density data at atmospheric pressure and at low temperatures. No data were reported at high temperatures and at high pressures, except the data reported by Meng et al.<sup>5</sup> It is difficult to compare our measurements with the results given in the literature mainly because the experimental  $p, T$  sets are generally not exactly the same. We have made a comparison with the values generated by our correlation (eqs 5, 6, and 7 and Table 2) at exactly the same experimental  $p, T$  sets given for several references for comparable pressure and temperature intervals. For data reported by Meng et al.<sup>5</sup> (70 experimental values;  $(0.1 \leq p \leq 21.12)$  MPa and  $(243.15 \leq T \leq 373)$  K), we get AAD = 0.177 %, MD = 0.44 %, and Bias = 0.177 %. The uncertainty claimed by Meng et al.<sup>5</sup> is  $\pm 0.2$  % (in our work the uncertainty is around  $\pm 0.05$  %). The deviations of the literature data respect the present results at high pressure and high temperatures and at atmospheric pressure are shown in Figures 1 and 4, respectively. As can be seen from the Figure 4, most of the reported data at 0.1 MPa agree with the present values, except some data by Meng et al.<sup>5</sup> at high temperatures. It can be seen that the majority of deviations is lower than 0.1 %. Excellent agreement within 0.01 % and 0.07 % was found between the present results and the data reported by some authors.<sup>20–24,26–33</sup> Good agreement within 0.1 % is found

Table 2. Obtained Parameters and Deviations for Density Correlation by Using Equation 5

$A_0/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.9395
$A_1/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$-2.794 \cdot 10^{-4}$
$A_2/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	$-1.221 \cdot 10^{-6}$
$A_3/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-3}$	$6.054 \cdot 10^{-10}$
$B_0/\text{MPa}$	348.7
$B_1/\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$	-1.282
$B_2/\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2}$	$1.221 \cdot 10^{-3}$
$C$	0.08861
$\sigma/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.014 \cdot 10^{-4}$
AAD/%	0.0194
MD/%	0.0620
Bias/%	$0.837 \cdot 10^{-4}$

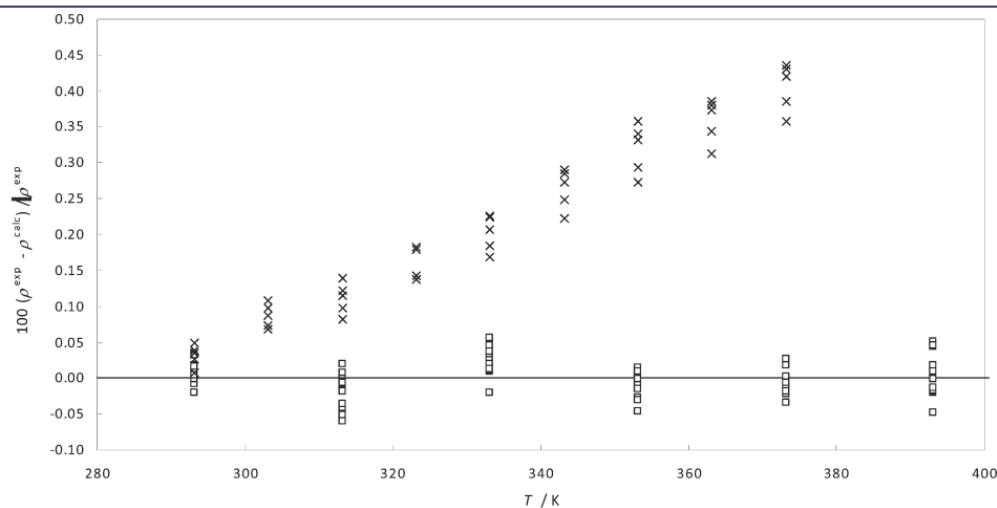


Figure 1. Deviation between the measured and calculated densities with eqs 5 to 7: □, this work; ×, Meng et al.<sup>5</sup>

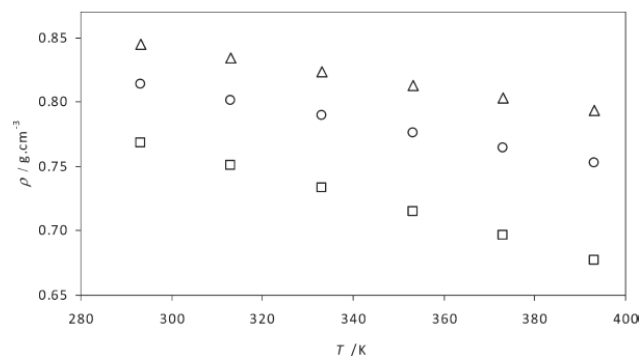


Figure 2. Variation of DBE density as a function of temperature at  $\square$ ,  $p = 0.1$  MPa;  $\circ$ ,  $p = 70$  MPa; and  $\Delta$ ,  $p = 140$  MPa.

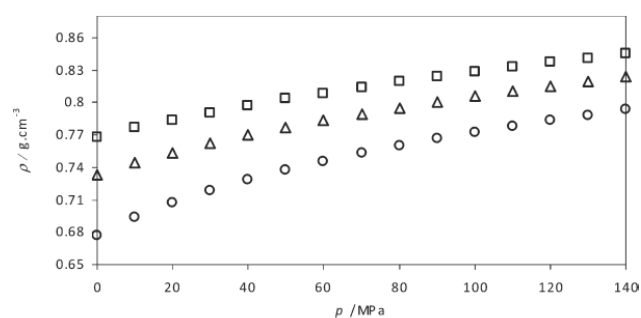


Figure 3. Variation of DBE density as a function of pressure at  $\square$ ,  $T = 293.15$  K;  $\Delta$ ,  $T = 333.15$  K; and  $\circ$ ,  $T = 393.15$  K.

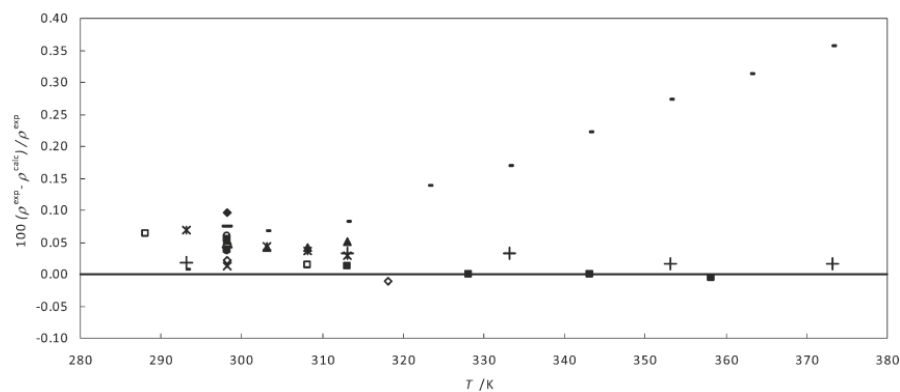


Figure 4. Percentage deviations at 0.1 MPa of the present experimental densities for DBE with respect to the values calculated with eqs 5 to 7: +, this work; -, Meng et al.;<sup>5</sup> \*, Monge et al.;<sup>30</sup>  $\diamond$ , Villa et al.;<sup>20</sup>  $\Delta$ , Lladosa et al.;<sup>21</sup>  $\bullet$ , Arce et al.;<sup>23</sup>  $\circ$ , Serna et al.;<sup>24</sup>  $\blacklozenge$ , Domańska et al.;<sup>25</sup>  $\times$ , Tanaka et al.;<sup>27</sup> -, Park et al.;<sup>28</sup>  $\blacksquare$ , Venkatesu et al.;<sup>31</sup>  $\square$ , Tovar et al.;<sup>32</sup>  $\blacktriangle$ , George et al.<sup>33</sup>

between the present data and the values reported by Domańska et al.,<sup>25</sup> while the data by Meng et al.<sup>5</sup> show large deviations between 0.01 % and 0.36 % at atmospheric pressure (Figure 4) and between 0.02 % and 0.44 % at high-pressure

levels (Figure 1). Most of the data show systematic positive deviations at atmospheric pressure, except for results published by Villa et al.<sup>20</sup> at 318.15 K and Venkatesu et al.<sup>31</sup> at 358.15 K.

Table 3. Isobaric Thermal Expansivity,  $\alpha_p$ , at Various Temperatures and Pressures

p/MPa	T/K					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
	$\alpha_p/10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$					
0.1	11.01	11.56	12.16	12.83	13.58	14.41
10	10.28	10.70	11.09	11.44	11.75	12.01
20	9.80	9.99	10.19	10.39	10.58	10.78
30	9.31	9.36	9.47	9.63	9.85	10.13
40	8.85	8.92	8.97	9.02	9.05	9.08
50	8.48	8.47	8.50	8.57	8.68	8.85
60	8.11	8.11	8.12	8.16	8.22	8.30
70	7.65	7.82	7.91	7.90	7.79	7.58
80	7.34	7.53	7.62	7.60	7.45	7.18
90	6.90	7.20	7.37	7.39	7.26	6.96
100	7.03	7.08	7.09	7.07	7.01	6.91
110	6.73	6.82	6.86	6.83	6.74	6.57
120	6.70	6.72	6.70	6.63	6.53	6.37
130	6.44	6.54	6.55	6.48	6.32	6.06
140	6.23	6.37	6.41	6.35	6.17	5.87

**Derived Thermodynamic Properties.** The temperature and pressure dependence of the isothermal compressibility,  $\kappa_T$ , is obtained from eq 5 and is expressed as follows

$$\kappa_T = \left(\frac{1}{\rho}\right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = \frac{C}{\left(1 - C \ln\left(\frac{B(T) + p}{B(T) + 0.1 \text{ MPa}}\right)\right)(B(T) + p)} \quad (8)$$

Similarly, the isobaric thermal expansivity could also be obtained analytically by differentiating eq 5 taking into account the temperature dependence of  $\rho_0(T)$  and  $B(T)$ . However, as Cerdeiriña et al.<sup>34</sup> and Troncoso et al.<sup>35</sup> mention, the estimated isobaric thermal expansivity depends on the form of functions  $B(T)$  and  $\rho_0(T)$ . This is the reason why they recommend to derive the isobaric thermal expansivity from the isobaric densities. So, at each pressure, we suppose that  $\rho_p(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3$  and consequently  $(\partial \rho / \partial T)_p = a_1 + 2a_2 T + 3a_3 T^2$ . For each pressure, we get a set  $(a_0, a_1, a_2, a_3)$ . In such a way, for density AAD = 0.014 %, Bias =  $-3.8 \cdot 10^{-6}$  %, and MD = 0.047 %. By inserting the differentiated density and the calculated densities  $\rho_p(T)$  into  $\rho_p = -1/\rho(\partial \rho / \partial T)_p$  the isobaric thermal expansivity at the different  $T, p$  conditions has been derived

$$\alpha_p = -\frac{a_1 + 2a_2 T^2 + 3a_3 T^3}{a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3} \quad (9)$$

As already pointed out, the method used to evaluate the isobaric thermal expansion coefficient may affect the accuracy of the values. It has to be stated (Jacquemin et al.<sup>36</sup>) that the differences sometimes found for the values of this coefficient from the literature are due not only to differences in density values but also to the fitting equations.

The isobaric thermal expansivity,  $\alpha_p$ , and the isothermal compressibility,  $\kappa_T$ , were calculated from the above procedures. The observed average difference between our calculated values

Table 4. Isothermal Compressibility,  $\kappa_T$ , at Various Temperatures and Pressures

p/MPa	T/K					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
	$\kappa_T/10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$					
0.1	11.37	13.21	15.49	18.33	21.91	26.44
10	10.20	11.65	13.39	15.47	17.95	20.89
20	9.25	10.43	11.80	13.39	15.23	17.31
30	8.46	9.45	10.56	11.83	13.25	14.81
40	7.81	8.64	9.57	10.61	11.74	12.97
50	7.25	7.97	8.76	9.62	10.56	11.56
60	6.77	7.40	8.08	8.82	9.60	10.43
70	6.36	6.91	7.50	8.14	8.82	9.52
80	5.99	6.48	7.00	7.56	8.15	8.76
90	5.67	6.10	6.57	7.07	7.59	8.12
100	5.38	5.77	6.19	6.64	7.10	7.57
110	5.12	5.48	5.86	6.27	6.67	7.09
120	4.88	5.21	5.56	5.92	6.29	6.68
130	4.67	4.97	5.29	5.62	5.96	6.31
140	4.48	4.76	5.05	5.35	5.66	5.98

for  $\alpha_p$  and those calculated directly by differentiating eq 5 is 0.9 %, though there is a maximum absolute deviation of 4.5 %. As recently indicated on similar high-pressure density studies<sup>7,9,13,19,37</sup> with the same methods, the estimated uncertainty is  $\pm 1$  % for the isothermal compressibility and around  $\pm 3$  % for the isobaric thermal expansivity.

The calculated values of isobaric thermal expansivity,  $\alpha_p$ , and the isothermal compressibility,  $\kappa_T$ , are presented in Tables 3 and 4, respectively, for various temperatures and pressures.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: emontero@ubu.es. Tel.: +34 947 258 916. Fax: +34 947 259 088.

### Notes

<sup>†</sup>This paper is part of the Doctoral Thesis of F. Alaoui.

### Funding Sources

Support for this work came from the Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain, Project ENE2009-14644-C02-02.

## REFERENCES

- (1) Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources.
- (2) Kotrba, R. Ahead of the Curve. *Ethanol Producer Magazine*, 2005, November.
- (3) Zúñiga-Moreno, A.; Galicia-Luna, L. A. Compressed Liquid Densities of 1-Pentanol and 2-Pentanol from 313 to 363 K at Pressures to 25 MPa. *Int. J. Thermophys.* 2007, 28, 146–162.
- (4) Zúñiga-Moreno, A.; Galicia-Luna, L. A.; Camacho-Camacho, L. E. Compressed liquid densities of 1-butanol and 2-butanol at temperatures from 313 to 363 K and pressures up to 25 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 2007, 39, 254–260.
- (5) Meng, X.; Wu, J.; Liu, Z. Viscosity and Density Measurements of Diisopropyl Ether and Dibutyl Ether at Different Temperatures and Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 2009, 54, 2353–2358.

- (6) Boned, C.; Baylaucq, A.; Bazile, J. P. Liquid density of 1-pentanol at pressures up to 140 MPa and from 293.15 to 403.15 K. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *270*, 69–74.
- (7) Alaoui, F.; Montero, E.; Bazile, J. P.; Comuñas, M. J. P.; Galliero, G.; Boned, C. Liquid density of 1-butanol at pressures up to 140 MPa and from 293.15 to 403.15 K. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *301*, 131–136.
- (8) Watson, G.; Zéberg-Mikkelsen, C. K.; Baylaucq, A.; Boned, C. High-Pressure Density Measurements for the Binary System Ethanol + Heptane. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 112–118.
- (9) Comuñas, M. J. P.; Bazile, J. P.; Baylaucq, A.; Boned, C. Density of Diethyl Adipate using a New Vibrating Tube Densimeter from (293.15 to 403.15) K and up to 140 MPa. Calibration and Measurements. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 986–994.
- (10) Lagourette, B.; Boned, C.; Saint-Guirons, H.; Xans, P.; Zhou, H. Densimeter calibration method versus temperature and pressure. *Meas. Sci. Technol.* **1992**, *3*, 699–703.
- (11) Wagner, W.; Pruss, A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, *31*, 387–535.
- (12) TRC, *Thermodynamic Tables*; Texas A&M University: College Station, 1996.
- (13) Boned, C.; Baylaucq, A.; Bazile, J. P. Liquid density of 1-pentanol at pressures up to 140 MPa and from 293.15 to 403.15 K. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *270*, 69–74.
- (14) Zéberg-Mikkelsen, C. K.; Andersen, S. I. Density Measurements under Pressure for the Binary System 1-Propanol + Toluene. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 524–528.
- (15) Milhet, M.; Baylaucq, A.; Boned, C. Volumetric Properties of 1-Phenyldecane and 1-Phenylundecane at Pressures to 65 MPa and Temperature between 293.15 and 353.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1430–1433.
- (16) Miyake, Y.; Baylaucq, A.; Zéberg-Mikkelsen, C. K.; Galliéro, G.; Ushiki, H.; Boned, C. Stereoisomeric effects on volumetric properties under pressure for the system cis- + trans-decalin. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *252*, 79–87.
- (17) Miyake, Y.; Baylaucq, A.; Plantier, F.; Bessieres, D.; Ushiki, H.; Boned, C. High-pressure (up to 140 MPa) density and derivative properties of some (pentyl-, hexyl-, and heptyl-) amines between (293.15 and 353.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 836–845.
- (18) Comuñas, M. J. P.; López, E. R.; Pires, P.; Garcia, J.; Fernández, J.  $p\rho T$  Measurements of Polyethylene Glycol Dimethylethers Between 278.15 and 328.15 K at Pressures to 12 MPa. *Int. J. Thermophys.* **2000**, *21*, 831–851.
- (19) Comuñas, M. J. P.; Baylaucq, A.; Boned, C.; Fernández, J. High-Pressure Measurements of the Viscosity and Density of Two Polyethers and Two Dialkyl Carbonates. *Int. J. Thermophys.* **2001**, *22*, 749–768.
- (20) Villa, S.; Riesco, N.; Carmen, F. J.; de la Fuente, I. G.; González, J. A.; Cobos, J. C. Temperature dependence of excess properties in alcohols + ethers mixtures. I. Excess molar volumes of 1-propanol or 1-hexanol + ethers at 318.15 K. *Thermochim. Acta* **2000**, *362*, 169–177.
- (21) Lladosa, E.; Montón, J. B.; Burguet, M. C.; Muñoz, R. Isobaric vapor-liquid equilibria for the binary systems 1-propyl alcohol + dipropyl ether and 1-butyl alcohol + dibutyl ether at 20 and 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *247*, 47–53.
- (22) Rilo, E.; Freire, S.; Segade, L.; Cabeza, O.; Franjo, C.; Jiménez, E. Surface tensions, densities and refractive indexes of mixtures of dibutyl ether and 1-alkanol at T = 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, *35*, 839–850.
- (23) Arce, A.; Rodríguez, H.; Rodríguez, O.; Soto, A. (Liquid + liquid) equilibrium of (dibutyl ether + methanol + water) at different temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 1007–1012.
- (24) Serna, A.; García de la Fuente, I.; González, J. A.; Cobos, J. C.; Casanova, C. Excess molar volumes of 1-alcohol + aliphatic monoethers at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *110*, 361–367.
- (25) Domańska, U.; Lachwa, J.; Letcher, T. M. Excess molar volumes, and excess molar enthalpies of (N-methyl-2-pyrrolidinone + an ether) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **2002**, *34*, 885–893.
- (26) Tripathi, A. D. Excess Molar Enthalpies of 1,1,2,2-Tetrachloroethane with Acetone, Dibutyl Ether, Acetonitrile, and Dimethyl Sulfoxide at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 1262–1263.
- (27) Tanaka, R.; Toyama, S. Excess Molar Volumes and Excess Molar Heat Capacities for Binary Mixtures of Ethanol with Chlorocyclohexane, 1-Nitropropane, Dibutyl Ether, and Ethyl Acetate at the Temperature of 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41*, 1455–1458.
- (28) Park, S.-J.; Hwang, I.-C.; Kwak, H.-Y. Binary Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) for Dibutyl Ether (DBE) + Water from (288.15 to 318.15) K and Ternary LLE for Systems of DBE + C1C4 Alcohols + Water at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 2089–2094.
- (29) Han, K.-J.; Hwang, I.-C.; Park, S.-J.; Park, I.-H. Isothermal vapor - liquid equilibrium at 333.15 K, density, and refractive index at 298.15 K for the ternary mixture of dibutyl ether + ethanol + benzene and binary subsystems. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1018–1024.
- (30) Monge, M.; Montañó, D. F.; Bandrés, L.; Lafuente, C.; Royo, F. M. Volumetric, acoustic and refractive properties at several temperatures of dibutyl ether + 1-chlorobutane system. *J. Mol. Liq.* **2009**, *150*, 73–76.
- (31) Venkatesu, P.; Lee, M. L.; Lin, H. M. Volumetric properties of (N,N-dimethylformamide + aliphatic diethers) at temperatures ranging from (298.15 to 358.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 996–1002.
- (32) Tovar, C. A.; Carballo, E.; Cerdeiriña, C. A.; Romani, L. Excess molar volumes and excess molar heat capacities of mixtures containing (mono and poly) ethers + ethyl acetate. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 1085–1089.
- (33) George, J.; Sastry, N. V. Densities, excess molar volumes at T = (298.15 to 313.15) K, speeds of sound, excess isentropic compressibilities, relative permittivities, and deviations in molar polarizations at T = (298.15 and 308.15) K for methyl methacrylate + 2-butoxyethanol or dibutyl ether + benzene, toluene, or p-xylene. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1116–1126.
- (34) Cerdeiriña, C. A.; Tovar, C. A.; González-Salgado, D.; Carballo, E.; Romani, L. Isobaric thermal expansivity and thermophysical characterization of liquids and liquid mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5230–5236.
- (35) Troncoso, J.; Bessières, D.; Cerdeiriña, C. A.; Carballo, E.; Romani, L. Automated measuring device of (p,  $\rho$ , T) data. Application to the 1-hexanol + n-hexane system. *Fluid Phase Equilib.* **2003**, *208*, 141–154.
- (36) Jacquemin, J.; Husson, P.; Majer, V.; Cibulka, I. High-Pressure Volumetric Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of the Anion. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 2204–2211.
- (37) Watson, G.; Lafitte, T.; Zéberg-Mikkelsen, C. K.; Baylaucq, A.; Bessieres, D.; Boned, C. Volumetric and derivative properties under pressure for the system 1-propanol + toluene: A discussion of PC-SAFT and SAFT-VR. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *247*, 121–134.

**Liquid Density of Biofuel Mixtures: Dibutyl Ether + 1-Butanol System at Pressures up to 140 MPa and Temperatures from 293.15 K to 393.15K.**

*Fatima E.M. Alaoui<sup>(a,b)</sup>, Eduardo A. Montero<sup>(b),\*</sup>, Jean-Patrick Bazile<sup>(a)</sup>, Fernando Aguilar<sup>(b)</sup>  
and Christian Boned<sup>(a)</sup>*

(a) Laboratoire des Fluides Complexes, Faculté des Sciences et Techniques, UMR  
CNRS 5150, Université de Pau, BP 1155, 64013 Pau Cedex, France;

(b) Departamento de Ingeniería Electromecánica, Escuela Politécnica Superior,  
Universidad de Burgos, E-09006 Burgos, Spain

**Abstract**

This work reports new experimental density data (445 points) for binary mixtures of Dibutyl Ether + 1-Butanol over the composition range (5 compositions;  $0.15 \leq$  dibutyl ether mole fraction  $x \leq 0.85$ ), between 293.15 and 393.15 K (every 20 K), and for 15 pressures from 0.1 MPa up to 140 MPa (every 10 MPa).

An Anton Paar vibrating tube densimeter, calibrated with an uncertainty of  $\pm 0.5 \text{ kg.m}^{-3}$  was used to perform these measurements. The experimental density data were fitted with a Tait-like equation with low standard deviations. Excess volumes have been calculated from the experimental data and fitted by the Redlich-Kister equation. In addition, the isobaric thermal expansivity and the isothermal compressibility have been derived from the Tait-like equation.

**Keywords**

Dibutyl Ether, 1-Butanol, Density, High Pressure, Excess Volume, Isobaric Thermal Expansivity, Isothermal Compressibility.

**1. Introduction**

Increasing global concern due greenhouse gas emissions has generated much interest in the environmental friendly alternative bio-fuels. Bio-fuels for internal combustion engines as oxygenated compounds are also becoming important because of diminishing petroleum reserves and increasing air pollution [1].

The oxygenated compounds used worldwide like simple alcohols and ethers, are used as gasoline additives to reduce pollutants from vehicle exhaust gases. Proponents of these oxygenates claim several advantages: they are octane enhancers, they have significant anti-knock properties important for unleaded fuels, they can be produced from renewable agricultural and raw materials instead of fossil sources, and they reduce carbon monoxide pollution from vehicle exhaust [2-4].

In this sense, there has been an increasing interest in the thermodynamic behaviour of liquid mixtures of alcohols with ethers. From a thermodynamic point of view, experimental property studies of binary mixtures can provide valuable information about the fluid behaviour under various temperature and pressure conditions. One of these properties is the density or specific molar volume, which is an important property required in a wide range of engineering disciplines as well as in the determination of different fluid properties. This work continues the research on binary mixtures of alcohols and ethers of our group. In previous works [5, 6], we have studied high pressure and high temperature of 1-butanol and dibutyl ether (DBE or 1-butoxybutane) as pure compounds. With the aim of studying the intermolecular interactions during the mixing process, this work presents the experimental densities of the system DBE + 1-butanol at pressures from 0.1 MPa up to 140 MPa and temperatures between 293.15 K and 393.15 K over the full composition range. We report densities, excess molar volumes, isobaric thermal expansion coefficient and the isothermal compressibility coefficient for the binary mixtures dibutyl ether + 1-butanol at elevated pressures.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials

Dibutyl Ether ( $C_8H_{18}O$ , molar mass  $130.228 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , CAS. 142-96-1) and 1-Butanol ( $C_4H_{10}O$ , molar mass  $74.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , CAS. 71-36-3) were obtained from Sigma-Aldrich with mole fraction purity of respectively 0.993 and 0.999 (with certificate of analysis by gas chromatography of 1-butanol 0.9993). These chemicals were subject to no further purification and directly injected into the high pressure cell as soon as the bottles were open.

### 2.2 Measurement Technique. Experimental Procedure.

An Anton-Paar DMA HPM high-pressure vibrating-tube densimeter was used to measure the density  $\rho$  as a function of pressure  $p$  (up to 140 MPa) and temperature  $T$  between 293.15 and 393.15 K. The experimental setup was similar to the one described in a previous paper [7]. The calibration of the densimeter was performed according to the new procedure described by Comuñas et al. [8] which is modification of the procedure previously proposed by Lagourette et al. [9].

After the densimeter was filled with the sample to be studied as described in ref. [7], the sample was brought to the desired temperature and pressure of interest and measured when thermal and mechanical equilibrium were reached. The temperature of the high-pressure vibrating-tube cell of the densimeter was controlled by an external circulating temperature-controlled fluid and was measured inside the high-pressure cell. With an AOIP PHP602 thermometer with an uncertainty of  $\pm 0.05 \text{ K}$  above 353.15 K, and with an Anton-Paar CKT100 with an uncertainty of  $\pm 0.01 \text{ K}$  between 293.15 and 353.15 K. Above atmospheric pressure, the pressure was measured with a digital pressure transmitter (Presens Precise Gold Plus) with an uncertainty of  $\pm 0.015 \text{ MPa}$  (1/10000 of the full scale).

For calibration of the densimeter at high pressure and  $293.15 \text{ K} \leq T \leq 363.15 \text{ K}$ , we used water and vacuum as references measurement. Taking into account the accuracy of the



temperature, the pressure, the period of oscillation measurement for water, vacuum and the studied systems, and the water density accuracy, the overall experimental uncertainty in the reported density values is estimated to be  $\pm 0.0005 \text{ g.cm}^{-3}$  (i.e. around  $\pm 0.05 \%$  for density close to water density). This uncertainty is similar to that reported in several studies [7, 8, 10-13]. However, for measurements at atmospheric pressure at  $T = 373.15$  and  $393.15 \text{ K}$  we used decane instead of water as reference fluid. The uncertainty of the decane density data reported by TRC studies [14] (of the order of  $\pm 0.0001 \text{ g.cm}^{-3}$ ) is greater than that of water and consequently for the 2 data points at  $373.15 \text{ K}$  and  $393.15 \text{ K}$ , at  $p = 0.1 \text{ MPa}$  the overall uncertainty is estimated to be less than  $\pm 0.5 \%$ . No measurements have been done at  $p = 0.1 \text{ MPa}$  and  $T = 393.15 \text{ K}$  because the boiling temperature of 1-butanol is  $390.6 \text{ K}$ .

The binary DBE + 1-butanol mixtures ( $x$  is the DBE molar fraction) were prepared immediately before use by weighing at atmospheric pressure using a high-precision Sartorius balance with an uncertainty of  $\pm 0.001 \text{ g}$ . For each mixture, a sample of  $50 \text{ g}$  was prepared, which, taking into account the uncertainty of the balance, resulted in an uncertainty in the mole fraction of less than  $6.10^{-5}$ .

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Density

The measured densities of dibutyl ether + 1-butanol (5 DBE molar ratio composition  $x$ : 0.1553, 0.3249, 0.4979, 0.6748, 0.8501) are reported in Table 1 along the 6 isotherms between  $293.15$  and  $393.15 \text{ K}$  at pressures up to  $140 \text{ MPa}$  (15 isobars). The density of pure DBE is reported in [6] and the density of pure 1-butanol is reported in [5]. Note here that very recently [15] the density of pure 1-butanol has been measured from  $278.15 \text{ K}$  to  $470 \text{ K}$ , and up to  $50 \text{ MPa}$ . The agreement of data reported in [15] with our data reported in [5] is quite good, being the absolute average difference less than  $0.04 \%$  in the same temperature and pressure ranges ( $290 \text{ K}$  to  $410 \text{ K}$  and up to  $50 \text{ MPa}$ ).

For the purpose of comparing the experimental density values with those obtained with the two correlations considered in this work, we have used the Absolute Average Deviation, AAD, the Maximum Deviation (MD), the Average Deviation (Bias), and the standard deviation  $\sigma$  which are defined as follows:

$$\text{AAD} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \quad (1)$$

$$\text{MD} = \text{Max} \left( 100 \left| \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \right) \quad (2)$$

$$\text{Bias} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \quad (3)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}})^2}{N-m}} \quad (4)$$

where  $N$  is the number of experimental data ( $N = 89$  for each composition) and  $m$  the number of parameters (we will see below that with our correlation  $m = 8$ ).

### 3.2 Tait representation

In order to correlate correctly our values over our entire temperature and pressure ranges, and consequently to get a correct evaluation of the derived properties, we use the following Tait-like equation, which has been used in our previous works [5, 6, 10-13, 16-18]:

$$\rho(T,p) = \frac{\rho_0(T)}{1 - C \ln \left( \frac{B(T)+p}{B(T)+0.1 \text{ MPa}} \right)} \quad (5)$$

where

$$\rho_0(T) = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3 \quad (6)$$

$$B(T) = B_0 + B_1 T + B_2 T^2 \quad (7)$$

Mention here that the  $A_i$ ,  $B_i$  and  $C$  parameters values were determined by correlating simultaneously for each composition (89 values) the experimental densities values versus

pressure and temperature. The Tait-correlation parameters with the ADD, MD and standard deviation,  $\sigma$ , obtained with this correlation for each mole fraction are given in Table 2. The maximum deviation occurs at  $T = 353.15$  K and  $p = 130$  MPa for  $x_1 = 0.4979$ . Nevertheless for  $x_1 = 0.4979$  it is the only data point with absolute deviation above 0.05%. In the same way for  $x_1 = 0.1553$  there is only 1 data point (353.15 K and 10 MPa) with absolute deviation above 0.06%. So with 445 data points, 443 of them have absolute deviation less or equal to 0.06%.

Notice that the AAD and the standard deviations are lower than the experimental uncertainty; consequently these equations (5) to (7) make it possible to interpolate the density at any  $T, p$  conditions. Figure 1(a) shows the variation of density as a function of temperature at  $p = 140$  MPa at different mole fractions of dibutyl ether:  $x_1 = 0.1553, 0.4979$  and  $0.8501$ . As usual, density decreases when temperature increases. This figure show that, as the temperature interval considered here is sufficiently large, the density versus temperature is non linear (more particularly at low pressure) which justifies the use of equation (6). Figures 1(b) and 1(c) show the variation of density as a function of pressure at  $T = 333.15$  and  $393.15$  K at different mole fractions of dibutyl ether:  $x_1 = 0.1553, 0.4979$  and  $0.8501$ . Following the same behaviour, density increases when pressure increases. The shape of the isothermal curves of the density versus pressure is compatible with the logarithmic relationship used in the Tait-type density relation used to model the influence of pressure on density.

### 3.3 Excess Molar Volumes

The excess molar volumes  $V^E$  were calculated from the equation,

$$V^E = \sum_{i=1}^n x_i M_i \left[ \left( \frac{1}{\rho} \right) - \left( \frac{1}{\rho_i} \right) \right] \quad (8)$$

where  $n$  is the number of components;  $x_i$  is the mole fraction of component  $i$  in the mixture while  $M_i$  is its molar mass;  $\rho$  and  $\rho_i$  are the measured densities of the mixture and pure component  $i$ , respectively.

Data for the binary mixtures were fitted to a Redlich–Kister [19] polynomial of the type,

$$V_m^E = x(1-x) \sum_i \alpha_i (2x-1)^{i-1} \quad (9)$$

where  $\alpha_i$  denotes the adjustable parameters and  $x$  is the mole fraction of dibutyl ether.

Adjustable parameters of the fits at each pressure separately and the corresponding root-mean-square deviations (rmsd),  $s$ , are given in Table 3. The number of coefficients  $\alpha_i$  used in eq. (9) for each mixture was determined by applying an F-test [20] at the 99.5 % confidence level.

The  $V^E$  values of dibutyl ether + 1-butanol at different temperatures and pressures are graphically represented in Figure 2, which shows  $V^E$  calculated data points at each composition as well as tendency curves.

From close observation of Figure 2 (a), it can be seen that the excess volumes of the binary mixture are negative over the whole composition range at temperatures between 293.15 and 333.15 K. The binary mixture (DBE + 1-butanol) contains one strong self-associating component (1-butanol) and a non-self-associating component (DBE) which, however, can form associates with the alkanol through hydrogen bonding. Though a volume expansion in the mixtures occurs because of the breaking of hydrogen bonds in 1-butanol, the negative excess molar volumes may be qualitatively explained as the result of the formation of new hydrogen bonds interactions between the 1-butanol and DBE. At 353.15K, the curves are sigmoid and the sign changes from negative to positive values with increasing temperature. In this case, the positive values in the DBE rich region are the result of the dominant behaviour due to the breaking of the hydrogen bonds and the enlargement of the free volume. This trend increases at higher temperatures because the physical forces prevail over

the chemical interactions (hydrogen bonding), as can be seen between 373.15 and 393.15K, when the  $V^E$  values became positive over the whole range of composition. Figure 2(a) also shows that the  $V^E$  data at 293.15 K and at atmospheric pressure for the system dibutyl ether + 1-butanol are in agreement with those available in the literature [21].

The same effect of the increase of temperature can be observed comparing Figures 2 (b) and (c). With respect to the dependency on pressure, Figures 2 (b) and (c) shows that the absolute value of excess volume  $|V^E|$  decreases with increasing pressure at both temperatures, which is due to the fact that when a fluid is pressurized its free volume reduces within the liquid as a result of a decrease in the molecular distance.

### 3.4 The derived thermodynamic properties.

The temperature and pressure dependence of the isothermal compressibility,  $\kappa_T$ , is obtained from equation (5) and is expressed as follows:

$$\kappa_T = \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \frac{C}{\left( 1 - C \ln \left( \frac{B(T) + p}{B(T) + 0.1 \text{MPa}} \right) \right) (B(T) + p)} \quad (10)$$

Similarly the isobaric thermal expansivity could also be obtained analytically by differentiating equation (5) taking into account the temperature dependence of  $\rho(T)$  and  $B(T)$ . But as Cerdeiriña et al. [22] and Troncoso et al. [23] mention, the estimated isobaric thermal expansivity depends on the form of functions  $B(T)$  and  $\rho(T)$ . This is the reason why they recommend to derive the isobaric thermal expansivity from the isobaric densities. So at each pressure we suppose that  $\rho(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3$  and consequently  $\left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = a_1 + 2 a_2 T + 3 a_3 T^2$ . For each pressure we get a set  $(a_0, a_1, a_2, a_3)$ . By inserting the differentiated density and the calculated densities  $\rho(T)$  into  $\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P$  the isobaric thermal expansivity at the different  $T$  and  $p$  conditions of each mixture has been derived:

$$\alpha_p = -\frac{a_1 + 2a_2T + 3a_3T^2}{a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3} \quad (11)$$

As already pointed out the method used to evaluate the isobaric thermal expansion coefficient may affect the accuracy of the values. It has to be stated (Jacquemin et al. [24]) that the differences sometimes found for the values of this coefficient from the literature are due not only to differences in density values but also to the fitting equations.

The isothermal compressibility,  $\kappa_T$ , and the isobaric thermal expansivity,  $\alpha_p$ , are reported in tables 4 and 5, respectively. As recently indicated on similar high-pressure density study [5-8, 10, 13] with the same methods, the estimated uncertainty is  $\pm 1\%$  for the isothermal compressibility, and around  $\pm 3\%$  for the isobaric thermal expansivity.

### Acknowledgements

This article is part of the Doctoral Thesis of F. Alaoui.

Support for this work came from the Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain, Project ENE2009-14644-C02-02.

### REFERENCES

- [1] Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources.
- [2] E. W. de Menezes, R. Cataluña, D. Samios, R. da Silva, Addition of an azeotropic ETBE/ethanol mixture in eurosuper-type gasolines, *Fuel* 85 (2006) 2567–2577.
- [3] R. Kotrba, Ahead of the Curve, *Ethanol Producer Magazine*, (2005) November.
- [4] T. C. Ezeji, H. P. Blaschek, 2010, Butanol Production from Lignocellulosic Biomass. In *Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts*, edited by H. P. Blaschek, T. C. Ezeji and J. Sheffran, pp. 19-37, Ames, Iowa (USA), Wiley-Blackwell.

- [5] F. Alaoui, E. Montero, J.P. Bazile, M.J.P. Comuñas, G. Galliero, C. Boned, Liquid density of 1-butanol at pressures up to 140MPa and from 293.15K to 403.15K, *Fluid Phase Equilib.* 301 (2011) 131–136.
- [6] F. Alaoui, E. Montero, J.P. Bazile, F. Aguilar, C. Boned, Liquid Density of Biofuel Additives: 1-Butoxybutane at Pressures up to 140 MPa and from (293.15 to 393.15) K, *J. Chem. Eng. Data* (2011), doi.org/10.1021/je101286a.
- [7] G. Watson, T. Lafitte, C. K. Zéberg-Mikkelsen, A. Baylaucq, D. Bessieres, C. Boned, Volumetric and derivative properties under pressure for the system 1-propanol + toluene: A discussion of PC-SAFT and SAFT-VR, *Fluid Phase Equilib.*, 247 (2006) 121-134.
- [8] M. J. P. Comuñas, J. P. Bazile, A. Baylaucq, C. Boned, Density of Diethyl Adipate using a New Vibrating Tube Densimeter from (293.15 to 403.15) K and up to 140 MPa. Calibration and Measurements, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 986-994.
- [9] B. Lagourette, C. Boned, H. Saint-Guirons, P. Xans, H. Zhou, Densimeter calibration method versus temperature and pressure, *Meas. Sci. Technol.* 3 (1992) 699-703.
- [10] C. Boned, A. Baylaucq, J.P. Bazile, Liquid density of 1-pentanol at pressures up to 140 MPa and from 293.15 to 403.15K, *Fluid Phase Equilib.* 270 (2008) 69-74.
- [11] C. K. Zéberg-Mikkelsen, S. I. Andersen, Density Measurements under Pressure for the Binary System 1-Propanol + Toluene, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 524-528.
- [12] M. Milhet, A. Baylaucq, C. Boned, Volumetric Properties of 1-Phenyldecane and 1-Phenylundecane at Pressures to 65 MPa and Temperature between 293.15 and 353.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 1430-1433.
- [13] Y. Miyake, A. Baylaucq, C. K. Zéberg-Mikkelsen, G. Galliéro, H. Ushiki, C. Boned, Stereoisomeric effects on volumetric properties under pressure for the system *cis*- + *trans*-decalin, *Fluid Phase Equilib.* 252 (2007) 79-87.
- [14] TRC, Thermodynamic Tables, Texas A&M University, College Station, 1996.

- [15] S. L. Outcalt, A. Laesecke, T. J. Fortin, Density and speed of sound measurements of 1- and 2-butanol, *J. Mol. Liq.* 151 (2010) 50-59.
- [16] Y. Miyake, A. Baylaucq, F. Plantier, D. Bessieres, H. Ushiki, C. Boned, High-pressure (up to 140 MPa) density and derivative properties of some (pentyl-, hexyl-, and heptyl-) amines between (293.15 and 353.15) K, *J. Chem. Therm.* 40 (2008) 836-845.
- [17] M. J. P. Comuñas, E.R. López, P. Pires, G. J., Fernández,  $p\rho T$  measurements of polyethylene glycol dimethylethers between 278.15 and 328.15 K at pressures to 12 MPa, *Int. J. Thermophys.* 21 (2000) 831-851.
- [18] M. J. P. Comuñas, A. Baylaucq, C. Boned, J. Fernández, High-pressure measurements of the viscosity and density of two polyethers and two dialkyl carbonates, *Int. J. Thermophys.* 22 (2001) 749-768.
- [19] O. Redlich and A.T. Kister, Algebraic representation of thermodynamic properties 341 and the classification of solutions, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345–348.
- [20] P. R. Bevington, D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill. New York, 1992.
- [21] I. Mozo, I. García de la Fuente, J. A. González, J. C. Cobos, 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 (2008) 857–862.
- [22] C. A. Cerdeiriña, C. A. Tovar, D. González-Salgado, E. Carballo, L. Romani, Isobaric thermal expansivity and thermophysical characterization of liquids and liquid mixtures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5230 – 5236.
- [23] J. Troncoso, D. Bessières, C. A. Cerdeiriña, E. Carballo, L. Romani, Automated measuring device of ( $p, \rho, T$ ) data. Application to the 1-hexanol + n-hexane system, *Fluid Phase Equilib.* 208 (2003) 141 – 154.



- [24] J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer, I. Cibulka, High-Pressure Volumetric Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of the Anion, *J. Chem. Eng. Data*, 52 (2007) 2204-2211.

**Table 1.** Experimental Densities,  $\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , for  $x$  dibutyl ether + (1- $x$ ) 1-butanol at various Temperatures  $T$  and Pressures  $p$ .

$x$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
		$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$					
0.1553	0.1	0.8000	0.7839	0.7677	0.7495	0.7305	
	10	0.8076	0.7920	0.7766	0.7587	0.7421	0.7242
	20	0.8144	0.7993	0.7847	0.7689	0.7526	0.7359
	30	0.8206	0.8063	0.7922	0.7771	0.7620	0.7458
	40	0.8264	0.8125	0.7990	0.7846	0.7700	0.7552
	50	0.8319	0.8185	0.8054	0.7916	0.7775	0.7630
	60	0.8370	0.8240	0.8113	0.7979	0.7845	0.7706
	70	0.8419	0.8294	0.8168	0.8039	0.7909	0.7776
	80	0.8467	0.8343	0.8222	0.8097	0.7969	0.7842
	90	0.8510	0.8390	0.8275	0.8150	0.8027	0.7901
	100	0.8555	0.8434	0.8322	0.8200	0.8081	0.7958
	110	0.8594	0.8478	0.8367	0.8248	0.8133	0.8014
	120	0.8634	0.8520	0.8406	0.8295	0.8179	0.8065
	130	0.8672	0.8560	0.8451	0.8339	0.8226	0.8114
140	0.8709	0.8599	0.8490	0.8382	0.8270	0.8162	
0.3249	0.1	0.7915	0.7750	0.7582	0.7397	0.7204	
	10	0.7990	0.7832	0.7676	0.7505	0.7327	0.7145
	20	0.8058	0.7908	0.7761	0.7601	0.7437	0.7268
	30	0.8126	0.7979	0.7838	0.7687	0.7534	0.7371
	40	0.8182	0.8043	0.7909	0.7765	0.7618	0.7469
	50	0.8238	0.8104	0.7975	0.7836	0.7695	0.7549
	60	0.8290	0.8161	0.8036	0.7902	0.7767	0.7626
	70	0.8339	0.8216	0.8092	0.7963	0.7834	0.7698
	80	0.8388	0.8266	0.8147	0.8020	0.7895	0.7766
	90	0.8432	0.8315	0.8201	0.8075	0.7954	0.7827
	100	0.8478	0.8360	0.8249	0.8125	0.8010	0.7886
	110	0.8518	0.8405	0.8295	0.8175	0.8064	0.7943
	120	0.8558	0.8448	0.8334	0.8223	0.8110	0.7994
	130	0.8597	0.8488	0.8380	0.8268	0.8158	0.8044
140	0.8634	0.8529	0.8420	0.8311	0.8202	0.8092	
0.4979	0.1	0.7841	0.7671	0.7499	0.7312	0.7119	
	10	0.7919	0.7758	0.7598	0.7424	0.7250	0.7069
	20	0.7991	0.7837	0.7685	0.7524	0.7363	0.7197
	30	0.8055	0.7910	0.7765	0.7612	0.7461	0.7303
	40	0.8117	0.7976	0.7838	0.7692	0.7546	0.7403
	50	0.8174	0.8039	0.7905	0.7766	0.7626	0.7486
	60	0.8226	0.8097	0.7967	0.7832	0.7699	0.7566
	70	0.8278	0.8154	0.8025	0.7895	0.7767	0.7638
	80	0.8326	0.8205	0.8082	0.7956	0.7830	0.7707
	90	0.8371	0.8254	0.8137	0.8012	0.7890	0.7769
	100	0.8418	0.8300	0.8186	0.8064	0.7946	0.7825
	110	0.8459	0.8345	0.8231	0.8114	0.8000	0.7883
120	0.8500	0.8390	0.8272	0.8162	0.8048	0.7935	

	130	0.8540	0.8430	0.8318	0.8193	0.8097	0.7986
	140	0.8577	0.8471	0.8359	0.8252	0.8143	0.8035
0.6748	0.1	0.7778	0.7606	0.7432	0.7245	0.7049	
	10	0.7858	0.7695	0.7534	0.7361	0.7184	0.7007
	20	0.7931	0.7775	0.7625	0.7463	0.7301	0.7138
	30	0.7997	0.7850	0.7706	0.7553	0.7403	0.7247
	40	0.8060	0.7918	0.7780	0.7635	0.7491	0.7349
	50	0.8117	0.7982	0.7849	0.7710	0.7572	0.7433
	60	0.8172	0.8041	0.7913	0.7778	0.7647	0.7513
	70	0.8223	0.8098	0.7972	0.7842	0.7716	0.7587
	80	0.8273	0.8150	0.8029	0.7904	0.7779	0.7657
	90	0.8319	0.8200	0.8085	0.7961	0.7841	0.7720
	100	0.8366	0.8247	0.8135	0.8013	0.7897	0.7780
	110	0.8407	0.8293	0.8181	0.8064	0.7953	0.7838
	120	0.8448	0.8337	0.8222	0.8113	0.8001	0.7891
	130	0.8488	0.8379	0.8268	0.8159	0.8051	0.7942
	140	0.8526	0.8420	0.8310	0.8204	0.8096	0.7991
0.8501	0.1	0.7724	0.7550	0.7374	0.7187	0.6996	
	10	0.7806	0.7642	0.7478	0.7305	0.7134	0.6962
	20	0.7880	0.7724	0.7571	0.7410	0.7253	0.7095
	30	0.7948	0.7800	0.7654	0.7502	0.7357	0.7206
	40	0.8011	0.7869	0.7730	0.7585	0.7446	0.7309
	50	0.8070	0.7934	0.7800	0.7661	0.7528	0.7393
	60	0.8124	0.7994	0.7864	0.7730	0.7604	0.7475
	70	0.8177	0.8052	0.7924	0.7795	0.7674	0.7549
	80	0.8227	0.8105	0.7982	0.7857	0.7738	0.7620
	90	0.8274	0.8156	0.8038	0.7915	0.7800	0.7683
	100	0.8321	0.8203	0.8089	0.7968	0.7857	0.7743
	110	0.8363	0.8249	0.8137	0.8019	0.7913	0.7802
	120	0.8405	0.8294	0.8178	0.8069	0.7961	0.7854
	130	0.8445	0.8336	0.8225	0.8115	0.8011	0.7906
	140	0.8483	0.8378	0.8267	0.8160	0.8057	0.7956

**Table 2.** Obtained Parameters and Deviations for Density Correlation by using equation 5 for  $x$  dibutyl ether + (1- $x$ ) 1-butanol.

Parameters	$x$				
	0.1553	0.3249	0.4979	0.6748	0.8501
$A_0 / \text{g.cm}^{-3}$	1.0977	1.0709	0.9283	0.9335	0.8604
$A_1 / \text{g.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$	$-1.611 \cdot 10^{-3}$	$-1.455 \cdot 10^{-3}$	$-1.501 \cdot 10^{-4}$	$-2.159 \cdot 10^{-4}$	$4.787 \cdot 10^{-4}$
$A_2 / \text{g.cm}^{-3}.\text{K}^{-2}$	$3.332 \cdot 10^{-6}$	$2.914 \cdot 10^{-6}$	$-1.221 \cdot 10^{-6}$	$-1.130 \cdot 10^{-6}$	$-3.467 \cdot 10^{-6}$
$A_3 / \text{g.cm}^{-3}.\text{K}^{-3}$	$-4.423 \cdot 10^{-9}$	$-4.102 \cdot 10^{-9}$	$1.913 \cdot 10^{-10}$	$1.859 \cdot 10^{-10}$	$2.761 \cdot 10^{-9}$
$B_0 / \text{MPa}$	339.1	354.7	358.1	371.2	378.2
$B_1 / \text{MPa.K}^{-1}$	-1.088	-1.2037	-1.2653	-1.3602	-1.4251
$B_2 / \text{MPa.K}^{-2}$	$8.446 \cdot 10^{-4}$	$1.018 \cdot 10^{-3}$	$1.139 \cdot 10^{-3}$	$1.286 \cdot 10^{-3}$	$1.401 \cdot 10^{-3}$
$C$	0.0881	0.0883	0.0881	0.0887	0.0890
$\sigma / \text{g.cm}^{-3}$	$1.884 \cdot 10^{-4}$	$1.762 \cdot 10^{-4}$	$2.083 \cdot 10^{-4}$	$1.461 \cdot 10^{-4}$	$1.473 \cdot 10^{-4}$
AAD / %	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
MD / %	0.12	0.05	0.17	0.05	0.05
Bias / %	$-2.75 \cdot 10^{-5}$	$3.76 \cdot 10^{-6}$	$2.89 \cdot 10^{-5}$	$-1.11 \cdot 10^{-5}$	$-2.42 \cdot 10^{-5}$

**Table 3.** Values of the parameters  $\alpha_i$  of equation 9 and the corresponding standard deviation,  $s$ , for binary mixtures at 140 MPa for several temperatures and at 373.15 K for different pressures.

	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$s (V^E) / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
<i>T</i> / K ( <i>p</i> = 140 MPa)				
293.15	-0.4963	0.0939	-0.6642	0.027
313.15	-0.4377	-0.1366	-0.2245	0.011
333.15	-0.2676	0.1384	-0.0625	0.017
353.15	-0.1187	0.0809	0.3506	0.023
373.15	0.0846	0.1640	0.2380	0.000
393.15	0.4689	0.5348	0.0465	0.014
<i>p</i> / MPa ( <i>T</i> = 373.15 K)				
0.1	0.4532	0.9306	0.6377	0.025
10	0.3951	0.6456	0.7469	0.016
20	0.3148	0.6050	0.6217	0.023
30	0.3810	0.5343	0.3005	0.000
40	0.3468	0.4245	0.3104	0.010
50	0.3253	0.3844	0.3015	0.008
60	0.2760	0.3833	0.2056	0.005
70	0.2603	0.2978	0.2471	0.021
80	0.1829	0.3404	0.2298	0.028
90	0.1951	0.2464	0.1318	0.023
100	0.0026	0.0001	-0.0047	0.021
110	0.1492	0.2324	0.1435	0.021
120	0.1270	0.2225	0.1663	0.020
130	0.1146	0.1849	0.1856	0.026
140	0.0846	0.1640	0.2380	0.000

**Table 4.** Isothermal compressibility,  $\kappa_T \cdot 10^4$ , for  $x$  dibutyl ether +  $(1-x)$  1-butanol as function of pressure  $p$ , and at different temperatures  $T$ .

$x$	$p$ /MPa	$T$ /K					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
		$\kappa_T \cdot 10^4$ / MPa <sup>-1</sup>					
0.1553	0.1	9.49	10.84	12.51	14.61	17.35	
	10	8.65	9.76	11.09	12.72	14.75	17.31
	20	7.95	8.88	9.97	11.27	12.84	14.74
	30	7.36	8.15	9.06	10.13	11.38	12.87
	40	6.85	7.53	8.31	9.21	10.24	11.43
	50	6.42	7.01	7.68	8.44	9.31	10.30
	60	6.03	6.56	7.15	7.80	8.55	9.38
	70	5.70	6.16	6.68	7.26	7.90	8.62
	80	5.40	5.82	6.28	6.79	7.35	7.98
	90	5.13	5.51	5.92	6.38	6.88	7.43
	100	4.89	5.23	5.61	6.02	6.47	6.96
	110	4.67	4.98	5.33	5.70	6.10	6.54
	120	4.47	4.76	5.07	5.41	5.78	6.18
	130	4.29	4.55	4.84	5.15	5.49	5.85
140	4.12	4.37	4.63	4.92	5.23	5.56	
0.3249	0.1	9.88	11.37	13.23	15.59	18.65	
	10	8.98	10.19	11.66	13.46	15.69	18.47
	20	8.23	9.24	10.43	11.85	13.55	15.59
	30	7.60	8.45	9.45	10.60	11.95	13.52
	40	7.06	7.80	8.64	9.60	10.70	11.95
	50	6.60	7.24	7.96	8.78	9.70	10.73
	60	6.20	6.76	7.39	8.09	8.87	9.74
	70	5.84	6.34	6.90	7.51	8.19	8.93
	80	5.53	5.98	6.47	7.01	7.60	8.25
	90	5.25	5.65	6.10	6.58	7.10	7.67
	100	5.00	5.37	5.77	6.20	6.67	7.17
	110	4.77	5.11	5.47	5.86	6.28	6.73
	120	4.56	4.87	5.20	5.56	5.94	6.35
	130	4.37	4.66	4.97	5.29	5.64	6.01
140	4.20	4.47	4.75	5.05	5.37	5.71	
0.4979	0.1	10.36	11.98	13.99	16.54	19.79	
	10	9.37	10.68	12.25	14.16	16.48	19.33
	20	8.55	9.63	10.90	12.39	14.14	16.20
	30	7.87	8.78	9.83	11.03	12.40	13.97
	40	7.30	8.08	8.95	9.95	11.06	12.31
	50	6.81	7.48	8.23	9.07	10.00	11.01
	60	6.38	6.97	7.62	8.34	9.12	9.98

	70	6.00	6.53	7.10	7.72	8.40	9.13
	80	5.67	6.14	6.65	7.20	7.79	8.42
	90	5.38	5.80	6.25	6.74	7.26	7.82
	100	5.11	5.50	5.90	6.34	6.81	7.30
	110	4.88	5.22	5.60	5.99	6.41	6.85
	120	4.66	4.98	5.32	5.68	6.06	6.45
	130	4.46	4.76	5.07	5.40	5.74	6.10
	140	4.28	4.56	4.84	5.15	5.46	5.79
0.6748	0.1	10.69	12.43	14.59	17.32	20.77	
	10	9.65	11.04	12.72	14.74	17.18	20.11
	20	8.79	9.94	11.28	12.85	14.67	16.77
	30	8.08	9.04	10.14	11.40	12.82	14.41
	40	7.48	8.30	9.22	10.26	11.41	12.66
	50	6.97	7.68	8.47	9.34	10.29	11.31
	60	6.52	7.14	7.83	8.57	9.38	10.23
	70	6.14	6.69	7.28	7.93	8.62	9.35
	80	5.79	6.28	6.81	7.38	7.98	8.61
	90	5.49	5.93	6.40	6.91	7.44	7.99
	100	5.22	5.62	6.04	6.49	6.97	7.46
	110	4.97	5.34	5.72	6.13	6.55	6.99
	120	4.75	5.08	5.44	5.81	6.19	6.59
	130	4.55	4.85	5.18	5.52	5.87	6.23
	140	4.36	4.65	4.95	5.26	5.58	5.91
0.8501	0.1	11.01	12.84	15.11	17.93	21.46	
	10	9.91	11.37	13.12	15.19	17.66	20.53
	20	9.01	10.21	11.59	13.20	15.02	17.07
	30	8.27	9.27	10.40	11.68	13.10	14.65
	40	7.65	8.49	9.44	10.49	11.64	12.85
	50	7.11	7.85	8.65	9.53	10.48	11.47
	60	6.65	7.29	7.99	8.74	9.54	10.36
	70	6.25	6.82	7.43	8.08	8.76	9.46
	80	5.90	6.40	6.94	7.51	8.11	8.72
	90	5.59	6.04	6.52	7.03	7.55	8.08
	100	5.31	5.71	6.15	6.60	7.07	7.54
	110	5.05	5.43	5.82	6.23	6.65	7.07
	120	4.83	5.17	5.52	5.89	6.27	6.66
	130	4.62	4.93	5.26	5.60	5.94	6.29
	140	4.43	4.72	5.02	5.33	5.65	5.97

**Table 5.** Isobaric thermal expansion coefficients,  $\alpha_p \cdot 10^4$ , for  $x$  dibutyl ether +  $(1-x)$  1-butanol as function of pressure  $p$ , and at different temperatures  $T$ .

$x$	$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$					
		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
		$\alpha_p \cdot 10^4 / \text{K}^{-1}$					
0.1553	0.1	9.67	10.37	11.23	12.26	13.48	
	10	9.21	9.96	10.65	11.64	11.81	12.27
	20	9.03	9.33	9.75	10.30	10.97	11.79
	30	8.65	8.84	9.17	9.65	10.28	11.07
	40	8.24	8.49	8.78	9.13	9.54	10.00
	50	7.95	8.12	8.38	8.73	9.17	9.71
	60	7.67	7.83	8.06	8.35	8.71	9.15
	70	7.39	7.57	7.78	8.03	8.32	8.65
	80	7.22	7.36	7.53	7.75	8.00	8.29
	90	6.81	7.04	7.28	7.54	7.80	8.08
	100	6.94	6.96	7.06	7.24	7.52	7.88
	110	6.67	6.75	6.87	7.03	7.24	7.49
	120	6.64	6.66	6.73	6.84	7.00	7.20
	130	6.41	6.47	6.56	6.69	6.85	7.05
140	6.27	6.35	6.44	6.54	6.64	6.75	
0.3249	0.1	10.09	10.78	11.64	12.67	13.91	
	10	9.49	10.07	10.73	11.47	12.29	13.22
	20	9.05	9.45	9.94	10.53	11.21	12.01
	30	8.97	9.04	9.30	9.78	10.48	11.44
	40	8.30	8.53	8.84	9.23	9.73	10.32
	50	7.97	8.14	8.42	8.82	9.35	10.01
	60	7.61	7.80	8.08	8.44	8.89	9.43
	70	7.34	7.53	7.78	8.10	8.48	8.94
	80	7.11	7.32	7.55	7.80	8.08	8.39
	90	6.72	7.02	7.31	7.59	7.87	8.14
	100	6.82	6.92	7.08	7.29	7.56	7.88
	110	6.60	6.70	6.85	7.04	7.28	7.57
	120	6.52	6.60	6.72	6.86	7.04	7.26
	130	6.29	6.41	6.54	6.70	6.87	7.07
140	6.07	6.27	6.45	6.58	6.68	6.73	
0.4979	0.1	10.53	11.19	11.97	12.90	14.00	
	10	9.85	10.42	11.02	11.64	12.29	12.96
	20	9.42	9.79	10.20	10.64	11.14	11.68
	30	8.86	9.21	9.58	9.97	10.39	10.82
	40	8.40	8.80	9.14	9.40	9.59	9.68
	50	8.06	8.38	8.67	8.94	9.19	9.41
	60	7.71	8.04	8.32	8.54	8.69	8.78
	70	7.42	7.76	8.03	8.21	8.31	8.32
	80	7.12	7.48	7.74	7.90	7.96	7.91
	90	6.72	7.17	7.49	7.69	7.75	7.67
	100	6.88	7.05	7.22	7.38	7.54	7.69
	110	6.67	6.84	7.00	7.13	7.25	7.35
120	6.62	6.74	6.85	6.94	7.02	7.08	

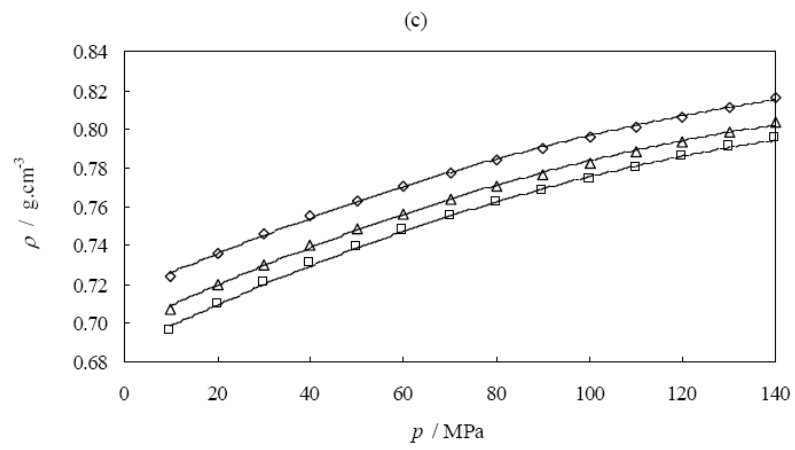
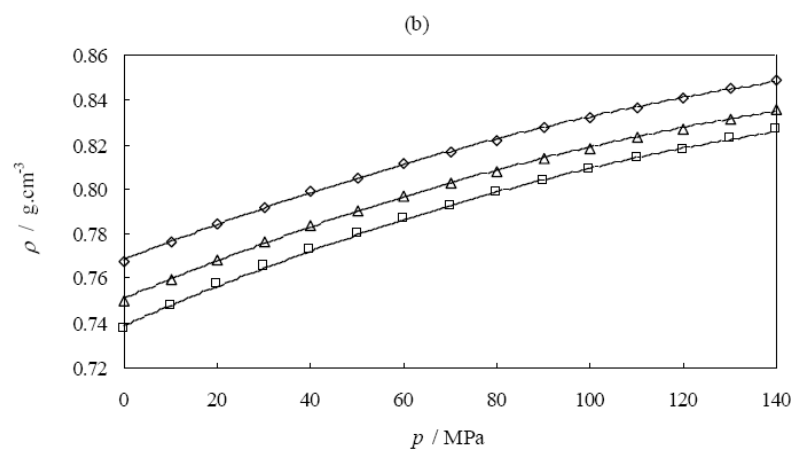
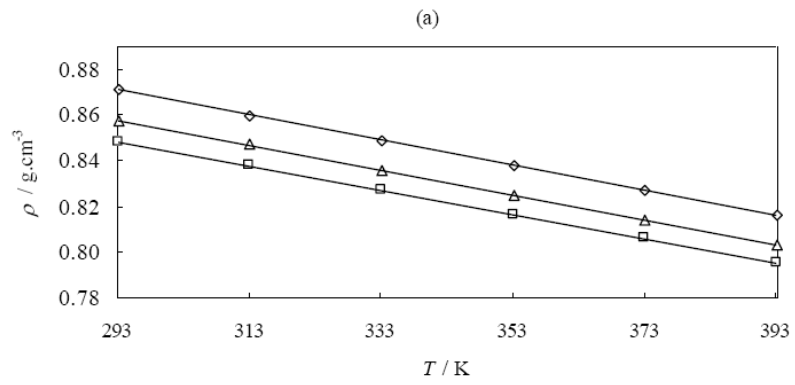


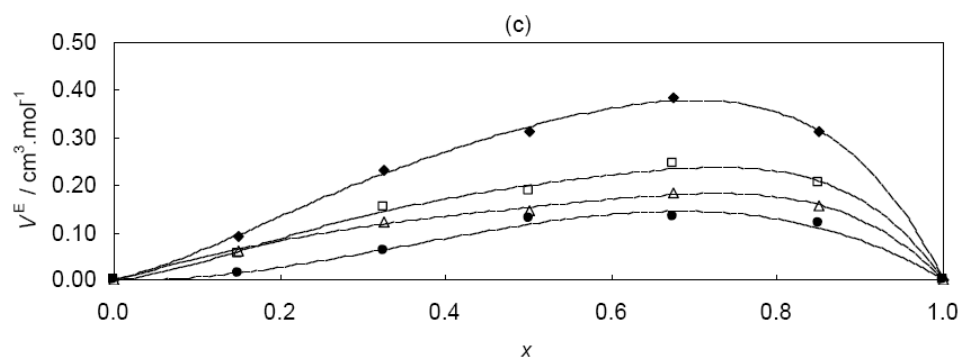
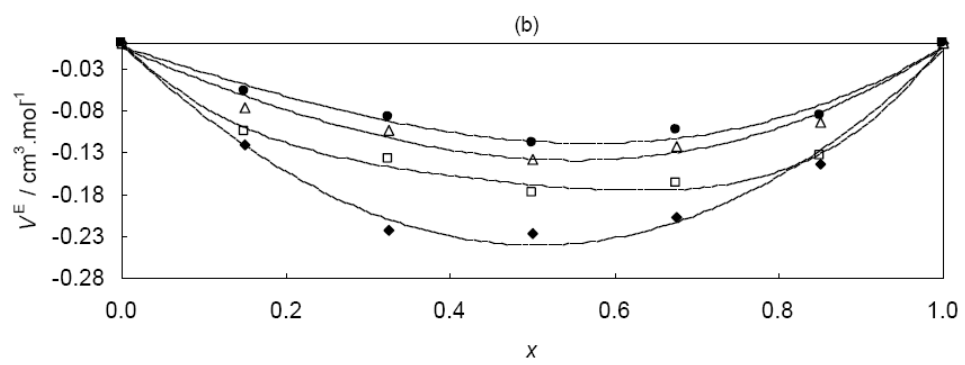
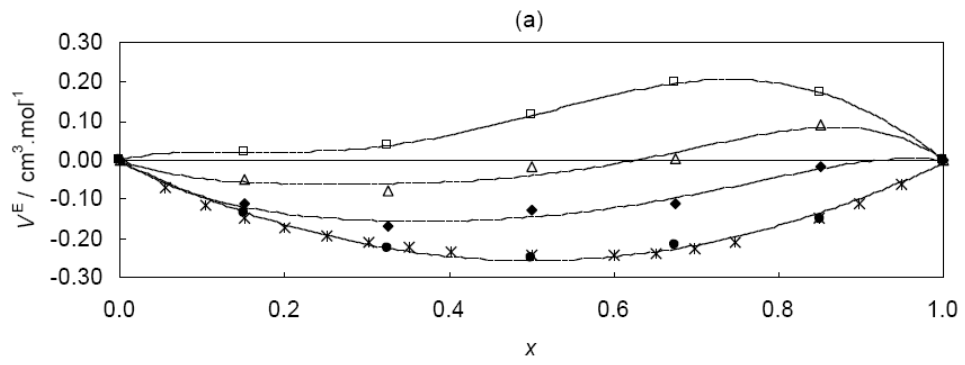
	130	6.38	6.74	6.90	6.86	6.60	6.11
	140	6.29	6.42	6.52	6.60	6.64	6.65
0.6748	0.1	10.66	11.39	12.20	13.11	14.14	
	10	9.97	10.59	11.18	11.76	12.31	12.85
	20	9.52	9.91	10.31	10.73	11.15	11.59
	30	9.07	9.31	9.61	9.97	10.39	10.88
	40	8.62	8.89	9.14	9.37	9.57	9.75
	50	8.22	8.44	8.67	8.92	9.18	9.46
	60	7.86	8.09	8.31	8.51	8.71	8.88
	70	7.57	7.80	7.99	8.16	8.29	8.39
	80	7.28	7.52	7.70	7.85	7.94	7.98
	90	6.89	7.20	7.44	7.62	7.73	7.77
	100	6.91	7.07	7.21	7.33	7.43	7.52
	110	6.68	6.84	6.98	7.08	7.15	7.18
	120	6.65	6.74	6.81	6.88	6.92	6.95
	130	6.44	6.54	6.62	6.69	6.75	6.79
	140	6.24	6.39	6.50	6.56	6.57	6.53
0.8501	0.1	10.95	11.61	12.32	13.09	13.92	
	10	10.19	10.77	11.29	11.72	12.07	12.32
	20	9.70	10.07	10.40	10.67	10.90	11.07
	30	9.23	9.45	9.68	9.91	10.14	10.37
	40	8.73	9.00	9.19	9.30	9.33	9.27
	50	8.36	8.55	8.70	8.84	8.95	9.02
	60	7.98	8.18	8.34	8.43	8.46	8.42
	70	7.68	7.88	8.02	8.08	8.07	7.98
	80	7.37	7.60	7.74	7.78	7.71	7.54
	90	6.99	7.28	7.47	7.55	7.52	7.36
	100	7.02	7.15	7.23	7.26	7.23	7.14
	110	6.75	6.91	7.00	7.02	6.95	6.80
	120	6.70	6.81	6.85	6.82	6.73	6.56
	130	6.49	6.60	6.65	6.64	6.56	6.41
	140	6.28	6.46	6.54	6.51	6.37	6.12

## FIGURE CAPTIONS

**Figure 1.** Experimental values of the densities,  $\rho$ , for different mole fractions of  $x$  dibutyl ether + (1- $x$ ) 1-butanol vs. (a) the temperature  $T$ , at 140 MPa, (b) the pressure  $p$ , at 333.15 K and (c) the pressure  $p$ , at 393.15 K:  $\diamond$ ;  $x= 0.1553$ ,  $\Delta$ ;  $x= 0.4979$ ,  $\square$ ;  $x= 0.8501$ , (—); Tait equation 5.

**Figure 2.** Experimental values of excess volumes for the  $x$  dibutyl ether + (1- $x$ ) 1-butanol as a function of the mole fraction (a) at atmospheric pressure for different temperatures:  $\bullet$ ; 293.15 K,  $\blacklozenge$ ; 333.15 K,  $\Delta$ ; 353.15 K,  $\square$ ; 373.15 K,  $\times$ ; Ismael Mozo et al. at 293.15 K; (b) at 313.15 K for different pressures  $p$ :  $\blacklozenge$ ; 0.1 MPa,  $\square$ ; 50 MPa,  $\Delta$ ; 90 MPa,  $\bullet$ ; 140 MPa; (c) at 393.15 K for different pressures  $p$ :  $\blacklozenge$ ; 10 MPa,  $\square$ ; 50 MPa,  $\Delta$ ; 90 MPa,  $\bullet$ ; 140 MPa; Redlich–Kister's equation 9.





## Comunicaciones presentadas en Congresos Internacionales

En este apartado se exponen las comunicaciones presentadas a Congresos Internacionales, en el ámbito de la Termodinámica de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo:

*"Excess enthalpies of binary and ternary mixtures containing dibutyl ether (DBE), 1-butanol and cyclohexane at 313.15 K."*, F. Alaoui, F. Aguilar, J.J. Segovia, M.A. Villamañán, E.A. Montero. VIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design. EQUIFASE 2009, Praia da Rocha, Algarve, (Portugal), 17 – 21 de octubre de 2009.

*"Thermodynamic properties of oxygenated additives in bio-fuels: excess enthalpies and high pressure densities of mixtures di-butyl ether + 1-propanol + benzene or + toluene at several temperatures."* F. Alaoui, F. Aguilar, C.R. Chamorro, M.C. Martin, R.M. Villamañán, E.A. Montero. Thermodynamics2011, Athens, (Greece), 1 – 3 de Septiembre de 2011. (Accepted)

**EXCESS ENTHALPIES OF BINARY AND TERNARY MIXTURES  
CONTAINING DIBUTYL ETHER (DBE), 1-BUTANOL AND CYCLOHEXANE  
AT 313.15 K**

F. Alaoui<sup>(a)</sup>, F. Aguilar<sup>(a)</sup>, J.J.Segovia<sup>(b)</sup>, M.A.Villamañán<sup>(b)</sup> and E.A.Montero<sup>(a)</sup>.

<sup>(a)</sup> Grupo de Ingeniería Energética, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Burgos, E-09006 Burgos, Spain.

<sup>(b)</sup> Grupo de Termodinámica y Calibración TERMOCAL, E.T.S. de Ingenieros Industriales, Universidad de Valladolid, E-47071 Valladolid, Spain.

Keywords: calorimetry, excess enthalpy, new fuels

The use of oxygenated compounds as gasoline-blending agents has been proposed to reduce emissions of new reformulated gasoline. Ether + alcohol + alkane mixtures are of interest as model mixtures for gasoline in which the alcohol and the ether act as non-polluting, high octane number blending agents. From this point of view the study of the ternary mixture dibutyl ether +1-butanol and cyclohexane is very interesting.

Experimental excess enthalpies and volumes of the ternary system dibutyl ether DBE + 1-butanol and cyclohexane and the corresponding binary systems at 313.15 K are reported in this work.

Excess enthalpies have been measured with a new quasi-isothermal flow calorimeter recently built at the University of Burgos. The calorimeter has been checked with two test systems and show good agreement with data taken from the literature. Previous measures of the same mixtures at 298.15 K have been reported [1].

The experimental data have been fitted using the Redlich-Kister polynomial equation for binary and ternary systems. The values of the standard deviation indicate the agreement between the experimental results and the fitted ones. The experimental results have been fitted using the NRTL and UNIQUAC models.

We acknowledge support for this research to the Dirección General de Investigación, Ministerio de Educación y Ciencia, Spain, Project ENE2006-12620, and to the Consejería de Educación, Junta de Castilla y León, Spain, Project BU015A06.

[1] F. Aguilar, F. Alaoui, C. Alonso-Tristán, J.J. Segovia, M.A. Villamañán, E.A. Montero, Excess enthalpies of binary and ternary mixtures containing dibutyl ether (DBE), cyclohexane and 1-butanol at 298.15 K, Journal of Chemical and Engineering Data, (in press, 2009)

Praia de Rocha, Algarve, (Portugual), 2009

# Thermodynamic properties of oxygenated additives in bio-fuels: excess enthalpies and high pressure densities of mixtures di-butyl ether + 1-propanol + benzene or + toluene at several temperatures.

*F. Alaoui<sup>1</sup>, F. Aguilar<sup>1</sup>, C.R. Chamorro<sup>2</sup>, M.C. Martín<sup>2</sup>, R.M. Villamañán<sup>2</sup>, E.A. Montero<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Grupo de Ingeniería Energética, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Burgos, E-09006 Burgos, Spain, <sup>2</sup> Grupo de Termodinámica y Calibración TERMOCAL, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, E-47071 Valladolid, Spain.

Corresponding author e-mail: emontero@ubu.es

## **1. Introduction**

The increasing worldwide use of bio-fuels constitutes one of the measures considered to reduce greenhouse gas emissions. Bio-fuels also have an important part to play in promoting the security of energy supply, and promoting technological development and innovation. Di-butyl ether (DBE) is used as blending agent in reformulated gasoline and has been included in recent international regulations on the promotion of the use of energy from renewable sources for transport [1]. The DBE acts as non-polluting, high octane number blending agent. DBE could be also used as cetane enhancer in bio-diesel fuel, and can be obtained as an added valued additive to second generation bio-fuels [2]. Second generation bio-fuels could be obtained from ligno-cellulosic biomass and waste materials.

Ether + alcohol + alkane mixtures are of interest as model mixtures for gasoline in which the alcohol and the ether act as non-polluting, high octane number blending agents. From this point of view the study of the ternary mixtures dibutyl ether +1-propanol and benzene, or toluene, are very interesting. This work is a new contribution to previous works on ether + alcohol + alkane mixtures of our group [3-5].

## **2. Experimental and Results**

Experimental excess enthalpies of the ternary systems DBE + 1-propanol + benzene or + toluene and the corresponding binary systems at 298.15 K and 313.15 K are reported in this work. Excess enthalpies have been measured with a quasi-isothermal flow calorimeter.

The experimental data have been fitted using the Redlich-Kister polynomial equation for binary and ternary systems. The values of the standard deviation indicate the agreement between the experimental results and the fitted ones.

Also density of the binary mixtures DBE + 1-propanol and its pure compounds have been measured under pressure and reported in this work using a vibrating tube densimeter. Accurate PVT properties of pure ethers and alkanols are required to develop and test equations of state, because the test and development of equations of state to calculate densities at high pressure is very important in the chemical industry.

Experimental densities for the compressed liquid phase of the binary systems DBE + 1-propanol have been measured at 283.15, 298.15, 313.15, 328.15 and 343.15 K and at pressures up to 70 MPa. For each composition, the experimental values were correlated using a Tait-type equation.

## **3. Conclusion**

The thermodynamics properties of ether + alcohol + alkane ternary systems have been studied. DBE and + 1-propanol as oxygenated compounds of new bio-fuels agents are of interest as model mixtures for gasoline in which the alcohol and the ether act as non-polluting,

high octane number blending agents. Excess enthalpies of the binary and ternary systems DBE + 1-propanol + benzene or + toluene have been determined with an estimated relative uncertainty of  $\pm 0.01 \cdot H^E \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  at 298.15 and 313.15 K. Experimental high pressure densities of the mixture DBE + 1-propanol at temperatures up to 343.15 K and pressures up to 70 MPa have been measured with an absolute uncertainty of  $0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

We acknowledge support for this research to the Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain, Projects ENE2009-14644-C02-01 and ENE2009-14644-C02-02.

This paper is part of the Doctoral Thesis of F. Alaoui.

## References

- [1] Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources.
- [2] Kotrba, R., Ahead of the Curve, Ethanol Producer Magazine, November (2005)
- [3] F.Aguilar, F.E.M.Alaoui, J.J.Segovia, M.A.Villamañán, E.A.Montero. *Fluid Phase Equilib.*, 290, 15-20 (2010)
- [4] F.Aguilar, F.E.M.Alaoui, J.J.Segovia, M.A.Villamañán, E.A.Montero, *J. Chem. Thermodyn.*, 42, 28-37 (2010)
- [5] F.Aguilar, F.E.M.Alaoui, J.J.Segovia, M.A.Villamañán, E.A.Montero, *Fluid Phase Equilib.*, 284, 106-113 (2009)