

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
F A C U L T A D D E Q U I M I C A



**ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL EQUILIBRIO
LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA
METANOL-ACETATO DE METILO-ACETALDEHIDO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

JOSE LUIS FUENTES MENDOZA

MEXICO, D.F.

1 9 6 2



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

I N D I C E

	Página
INTRODUCCION	1
BASES TEORICAS DE LA EXPERIMENTACION	11
APARATOS Y METODO EXPERIMENTAL	24
RESULTADOS	58
ANALISIS DE CALCULOS Y DISCUSION DE RESULTADOS	75
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	108
APENDICES	116

INTRODUCCION

ANTECEDENTES.

El conocimiento del equilibrio de fases es el factor determinante en el diseño de sistemas de separación, sin embargo, la gran cantidad de mezclas que se tienen en la industria, hace imposible contar con información experimental del equilibrio para cada sistema. Es este el motivo que ha llevado a gran cantidad de investigadores a deducir y establecer ecuaciones que, tomando unos cuantos datos de equilibrio, sean capaces de predecirlo totalmente o cuando menos en un intervalo suficientemente amplio de condiciones experimentales (presión, temperatura, composición, etc.). Así tenemos entre otras, la ecuación de Wilson, la de Van Laar, la de Margules, la del UNIQUAC, etc., que partiendo de la composición de la fase líquida, obtienen parámetros (principalmente coeficientes de actividad) para establecer condiciones de equilibrio entre las fases.

Se sabe también que algunas de las consideraciones dentro de estas ecuaciones pueden introducir errores de diseño graves para algunos sistemas específicos; errores o riesgos que se acentúan, cuando los compuestos que se manejan no siguen un comportamiento ideal. Así pues, la información experimental del equilibrio de fases siempre proporcionará una mayor seguridad y confianza en el diseño de cualquier sistema o equipo en el que exista contacto de fases. Es por ésto que al surgir ciertas diferencias entre los resultados arro

jados por ecuaciones del tipo UNIQUAC, etc., y los arrojados por información experimental, lo más recomendable es comprobar y obtener la información requerida directamente mediante la experimentación.

Por ésto, cuando se presentó el problema de diseñar un sistema de recuperación dentro del proceso de producción de alcohol polivinílico en la Facultad de Química de la UNAM, después de buscar la literatura necesaria y no hallarla en las fuentes más completas y confiables, lo primero que se hizo fué determinar el equilibrio de fases para el sistema Metanol-Acetato de Metilo, por medio de la ecuación del UNIQUAC, y se escogió este sistema, porque además de intervenir en el proceso, se contaba ya con su información experimental de equilibrio de fases en varias revistas especializadas. -- (J. Ch. Eng. Data., Vol. 14, N° 4, 418-20 (1969) Vapor Liquid Eq. Data for the Binary System Methanol-Benzene and Methyl Acetate-Methanol. Ver apéndice 1). Encontrándose que la información obtenida por medio de la ecuación del UNIQUAC, difería notablemente en cuanto a la composición azeotrópica del sistema con respecto a la de la literatura.

Debido a esta notable diferencia entre ambos resultados, se consideró que lo más conveniente para fines del diseño del sistema arriba mencionado sería encontrar la información necesaria mediante -

la experimentación directa.

OBJETIVO DE LA TESIS.

El objetivo de esta Tesis es el de proporcionar información experimental suficientemente amplia y confiable sobre el equilibrio líquido-vapor del sistema Metanol-Acetato de Metilo-Acetaldehído, de tal -- manera que ésta pueda ser utilizada para el diseño de un sistema - de recuperación de solvente (metanol) en el proceso de producción de alcohol polivinílico. Realizar además el ajuste de los resultados encontrados a la ecuación de Van Laar, con el objeto de corroborar el grado de fidelidad de esta ecuación para el sistema en estudio.

MOTIVACION.

Dentro del proceso de producción de alcohol polivinílico, se han -- planteado varias alternativas para recuperar el solvente metanol, - separar y obtener productos. Dado que dichas alternativas no cuentan con bases experimentales, se han considerado ciertas aproximaciones que pueden introducir errores significativos en el diseño.

A continuación se presentan dos alternativas de diseño, que son --

las que han motivado el presente estudio experimental.

Alternativa 1:

En este caso las purificaciones se harían en dos torres: en una primera se produciría el azeótropo (Metanol-Acetato de Metilo), sin embargo, éste saldría impuro con acetaldehído.

Para eliminar el acetaldehído se propone adicionar una zona superior que purificaría el sistema con respecto al aldehído a un reflujo alto, y se quemaría el destilado el cual acarrearía pequeñas cantidades de azeótropo. El producto rico en azeótropo y pobre en aldehído sería una salida lateral por la parte alta de la torre. -- Por la parte baja de la torre saldría Metanol, agua y el Acetato de Sodio alimentados, nada de acetaldehído y trazas de Acetato de Metilo. (Ver figura 1)..

La segunda torre sacaría por la parte superior el alcohol, poco de agua y todo el acetato de metilo alimentado; por la parte baja saldría agua con un poco de Metanol.

Alternativa 2:

Esta alternativa, utilizaría el mismo sistema que la uno, pero -- emplearía además una tercera torre, la cual se alimentaría con -

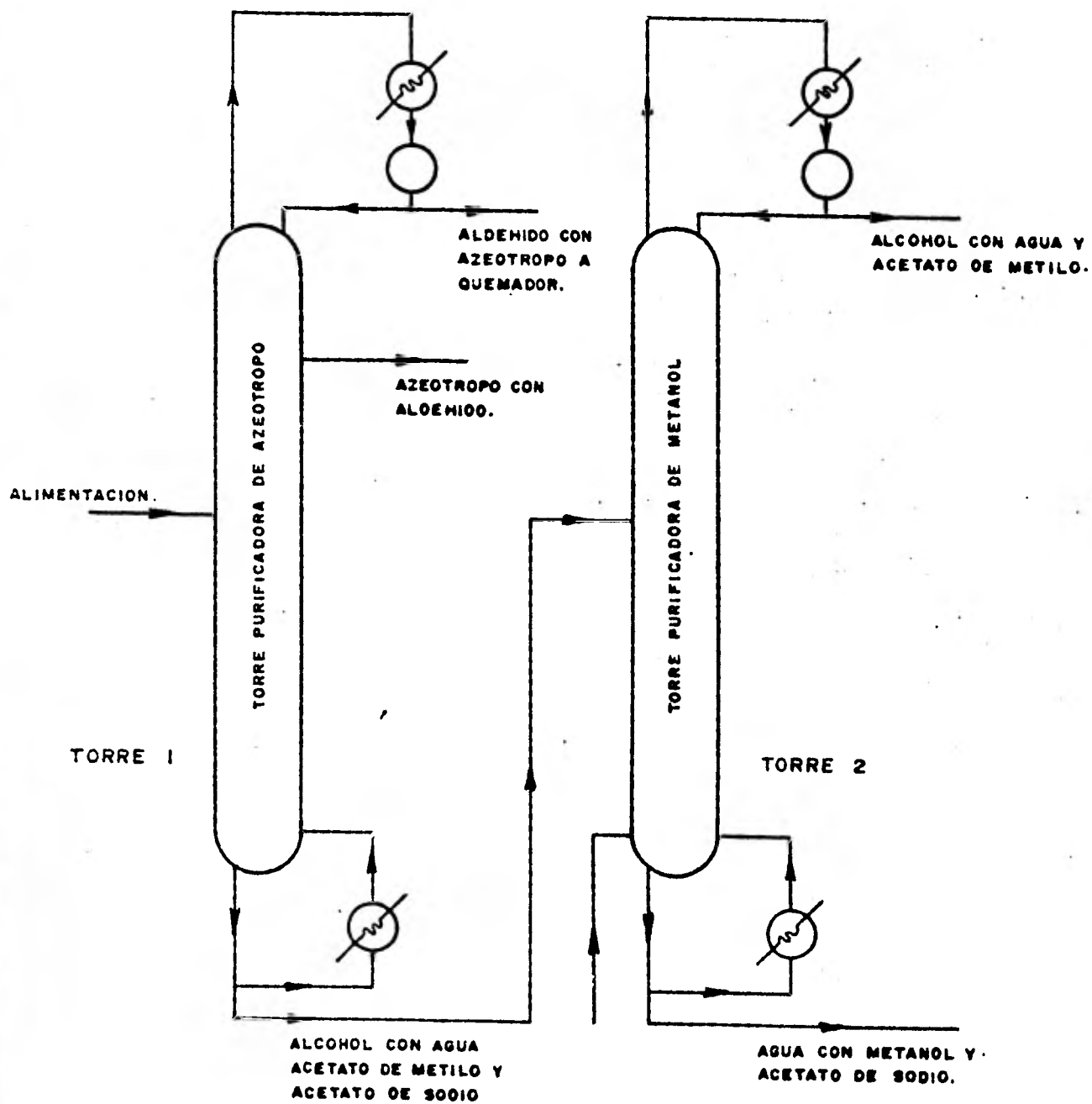


Fig. 1.- Diagrama de flujo de destilación para purificar azeotrope y alcohol metílico.

la salida lateral de la torre 1, obteniendo por la parte superior -- azeótropo con trazas de acetaldehído, la cual se reciclaría a la -- primera torre. Por la parte inferior se obtendría el Acetato de -- Metilo que hubiera podido ser arrastrado en la torre 1.

El diseño de esta torre se haría con el diagrama de equilibrio del sistema objeto de este estudio.

La figura 2 muestra la inclusión de la torre 3.

ALCANCE DE LA TESIS.

Como primer punto se establece en el objetivo de esta tesis que -- ésta proporcionará información para emplearse para el diseño de un sistema de recuperación dentro del proceso de producción de alcohol polivinílico, más aquí no se incluye diseño alguno.

No se efectúa el cálculo teórico del equilibrio con la ecuación del -- UNIQUAC, debido al bajo grado de confiabilidad de ésta (antecedentes).

Se hace un ajuste de la ecuación de Van Laar para coeficientes de actividad con el principal objetivo de comparar estos resultados --

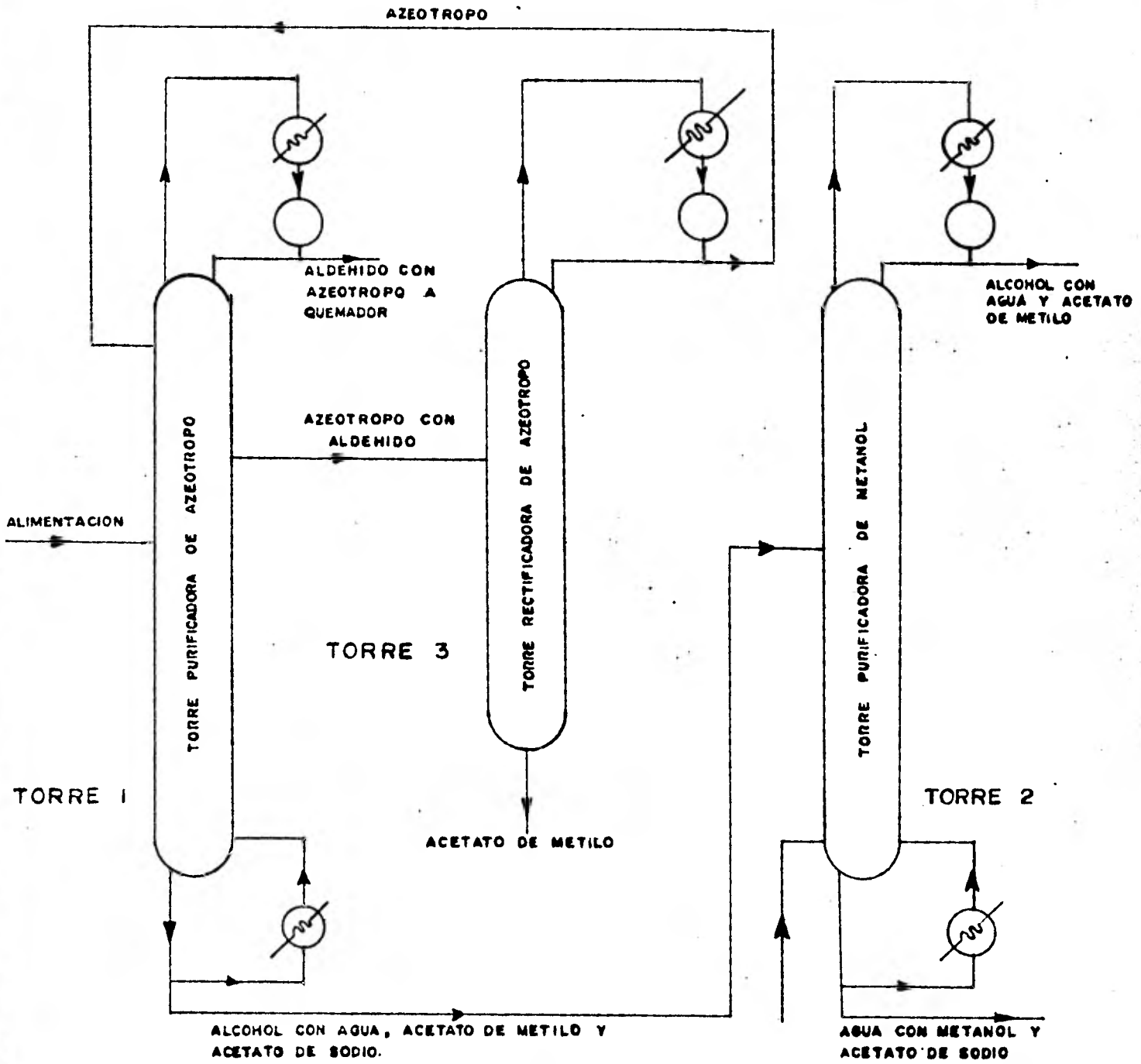


Fig. 2. - Diagrama de flujo de la rectificacion de azeotropo incluyendo la Torre 3.

con los experimentales, y evaluar el grado de fidelidad de la ecuación para este sistema.

Los resultados aquí reportados, corresponden a experimentos realizados a la presión atmosférica de la Ciudad de México, que corresponde a una presión promedio de 583 mmHg; el intervalo de concentración molar de acetaldehído estudiado para el sistema se encuentra entre 0.04 y 0.42 (fase líquida); para el metanol este intervalo se encuentra entre 0.12 y 0.73; y para el acetato de metilo entre 0.16 y 0.72.

Como información complementaria dentro del estudio, se investigaron además del sistema ternario metanol-acetato de metilo-acetaldehído, los binarios metanol-acetato de metilo, metanol-acetaldehído y acetato de metilo-metanol. Para estos sistemas los datos fueron obtenidos a una presión promedio de 583 mmHg (Presión atmosférica de la Ciudad de México).

El intervalo de concentración molar estudiado para el acetato de metilo en el sistema metanol-acetato de metilo se encuentra entre 0.35 y 0.77; en el binario metanol-acetaldehído, este intervalo se encuentra entre 0.09 y 0.50 para el acetaldehído; y para este mismo compuesto en el binario acetato de metilo-acetaldehído su intervalo de concentración molar, fluctuó entre 0.24 y 0.28.

CONTENIDO DEL TRABAJO.

Además de los resultados experimentales aquí reportados, en esta tesis también se incluye un capítulo de bases teóricas de la experimentación, el cual tiene como propósito, hacer referencia a la importancia del tratamiento termodinámico que debe seguir cualquier procedimiento experimental. Se describe detalladamente el procedimiento experimental seguido para obtener estos resultados, ya que se considera que para alguna comprobación posterior, éste puede seguirse sin dificultades.

Se efectúan además, pruebas de consistencia termodinámica, pruebas de exactitud y precisión y se incluyen también cálculos típicos de coeficientes de actividad.

Esto último dentro del capítulo Análisis y Discusión de Resultados.

Y finalmente en esta tesis aparecen todos los apéndices y anexos empleados, incluyendo artículos, ecuaciones, datos y el modelo de computación que se empleó para el ajuste de la ecuación de Van Laar. de coeficientes de actividad.

BASES TEORICAS DE LA EXPERIMENTACION

EQUILIBRIO DE FASES.

El estado de Equilibrio de un sistema depende de muchas variables, tales como: temperatura, presión, naturaleza química de las sustancias involucradas y su concentración (de acuerdo con la regla de las fases de GIBBS).

Dos fases se encuentran en equilibrio termodinámico cuando la temperatura y presión en ambas es la misma y cuando el potencial químico de cada componente presente es el mismo en ambas fases.

Es importante considerar en todo momento que la composición de equilibrio es de especial interés dentro del ámbito de la Ingeniería Química y que la Termodinámica nos abre la posibilidad de conocerla.

La Termodinámica es la parte de la físico-química, encargada entre otras cosas de establecer las relaciones entre las diversas variables que intervienen en el equilibrio de fases, a fin de poder explicar y predecir estados de equilibrio.

CRITERIOS DE EQUILIBRIO.

El Equilibrio generalmente se encuentra referido a ciertos parámetros, de tal manera que uno puede referirse al equilibrio como representado por una minimización de la energía interna "U", la entalpia "H", la energía libre de Helmholtz "A", o la energía libre de Gibbs "G", o bien por la maximización de la entropía -- "S", dependiendo de las restricciones impuestas sobre el sistema.

De acuerdo con estas alternativas, y sabiendo que en la experimentación directa contamos con parámetros tales como presión, temperatura y composición, que podemos manejar de acuerdo a la regla de las fases, se consideró el criterio de minimización de la energía libre de Gibbs como el más conveniente para el desarrollo de esta Tesis. Así pues:

En un sistema cerrado constituido por varias fases en equilibrio -- mutuo, estas constituyen un sistema cerrado. Cada fase, sin embargo es un sistema abierto que puede experimentar cambios. Para que exista un equilibrio completo, es necesario que éste se mantenga entre todas las fases del sistema. Si se imponen las condiciones restrictivas de Presión y Temperatura constantes, en el -- equilibrio la variación de la energía libre de Gibbs será nula, en ausencia de trabajo alguno; lo cual quiere decir que los cambios

de energía libre en todas las partes del sistema global se contrarres-
tan de tal manera que la variación total de "G" es cero, es decir:

$$dG = \left\{ \begin{array}{l} \mu_1' dn_1' + \mu_1'' dn_1'' + \dots \\ + \mu_2' dn_2' + \mu_2'' dn_2'' + \dots \\ + \mu_3' dn_3' + \mu_3'' dn_3'' + \dots \end{array} \right\}_{p,T} = 0 \quad \dots(1)$$

En donde las propiedades de las fases individuales distintas del sis-
tema están representadas por "primas", y los distintos componen-
tes de las diversas fases por subíndices.

Y como el número total de moles de cada componente en el siste-
ma cerrado permanece constante, se tiene que:

$$\begin{aligned} dn_1' &= -dn_1'' - dn_1''' \quad \dots \\ dn_2' &= -dn_2'' - dn_2''' \quad \dots \quad \dots(2) \\ dn_3' &= -dn_3'' - dn_3''' \quad \dots \end{aligned}$$

Substituyendo la ecuación (2) en la (1) resulta

$$dG = \left\{ \begin{array}{l} (\mu_1'' - \mu_1') dn_1'' + (\mu_1''' - \mu_1') dn_1''' + \dots \\ (\mu_2'' - \mu_2') dn_2'' + (\mu_2''' - \mu_2') dn_2''' + \dots \\ (\mu_3'' - \mu_3') dn_3'' + (\mu_3''' - \mu_3') dn_3''' + \dots \end{array} \right\}_{p,T} = 0 \quad \dots(3)$$

Ecuación válida para todos y cualesquier valores de n , ya que habiendo eliminado los términos dependientes de una de las fases, todos los términos dn son independientes. Si consideramos todos los valores de dn de la ecuación (3) nulos excepto dn''_1 , resulta:

$$(M''_1 - M'_1) dn''_1 = 0 \quad \dots(4)$$

o sea $M''_1 = M'_1 \quad \dots(5)$

Anulando ahora todos los valores de dn excepto dn'''_1 , tenemos:

$$dn'''_1 (M'''_1 - M'_1) = 0 \quad \dots(6)$$

o sea $M'''_1 = M'_1 \quad \dots(7)$

De tal manera que combinando (7) y (5) tenemos

$$M'_1 = M'''_1 = M''_1 \quad \dots(8)$$

De modo semejante puede demostrarse que:

$$M'_2 = M'''_2 = M''_2 \quad \dots(9)$$

$$M'_3 = M'''_3 = M''_3$$

Por lo que, como regla general, los potenciales químicos de cualquier componente en todas las fases de un sistema son idénticos --

en el equilibrio.

LA FUGACIDAD COMO CRITERIO DE EQUILIBRIO.

Anteriormente hemos demostrado que en el equilibrio de las fases de un sistema heterogéneo el potencial químico de cualquier componente i debe ser el mismo en todas las fases. Como la fugacidad del componente " i " está directamente relacionada con sus potenciales químicos mediante la ecuación

$$\left(d\mu_i = RT \ln f_i \right)_T \quad \dots(10)$$

la fugacidad puede también usarse como criterio de equilibrio. -- Siempre y cuando se cumpla que la fugacidad en el estado estándar de un componente es la misma en las diferentes fases que componen el sistema. Es decir:

$$f_i^{OL} = f_i^{OV} \quad \dots(11)$$

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

Para el caso de las fases Líquido-Vapor, la ecuación -----

termodinámica que debe ser satisfecha en el equilibrio es:

$$f_i^V = f_i^L \quad \dots(12)$$

Es decir, la fugacidad del componente "i" en la fase vapor debe ser la misma para este componente en la fase líquida. Sin embargo la ecuación (12) es de muy poco uso práctico, debido a que la fugacidad no es una propiedad físicamente medible; por esta razón, a la fugacidad, que se puede considerar como una presión termodinámica o tendencia al escape de un elemento dentro de un sistema, se le ha tratado de relacionar con propiedades físicamente medibles -- como son la fracción molar (composición) de los elementos involucrados en el sistema, la presión total del sistema y la temperatura del mismo.

La ecuación que nos relaciona a la fugacidad con estos parámetros hace uso de dos funciones auxiliares. Estas funciones son llamadas coeficientes de fugacidad (para la fase vapor) y coeficiente de actividad (para la fase líquida); y están definidos como:

$$\phi_i = \frac{f_i^V}{y_i P_T} \quad \dots(13)$$

Donde:

ϕ_i = Coeficiente de fugacidad del componente i para la fase vapor.

f_i^v = Fugacidad del componente i en la fase vapor.

Y_i = Fracción molar del componente i en la fase vapor.

P_T = Presión total del sistema.

$$y \quad \gamma_i = \frac{f_i^L}{X_i f_i^{OL}} \quad \dots(14)$$

Donde:

γ_i = Coeficiente de actividad del componente i para la fase líquida.

f_i^L = Fugacidad del componente i en la fase líquida.

f_i^{OL} = Fugacidad en el estado estándar del componente i en la fase líquida.

X_i = Fracción molar del componente i en la fase líquida.

Así pues, la ecuación (12), se puede escribir como

$$\phi_i Y_i P_T = \gamma_i X_i f_i^{OL} \quad \dots(15)$$

Esta ecuación es la llave para el cálculo del equilibrio líquido-vapor de multicomponentes.

Como lo muestra la ecuación (14), el coeficiente de actividad sólo se puede definir, cuando la fugacidad del estado estándar f_i^{OL} está completamente definido.

Aunque la elección del estado estándar es arbitrario, es conveniente elegir f_i^{OL} de tal modo que γ_i tome valores cercanos a la unidad.

Cuando para un intervalo de condiciones γ_i tiene el valor de 1, - entonces decimos que tenemos una solución ideal.

Así pues, debido a que existe una gran interdependencia entre el -- coeficiente de actividad y el valor numérico de f_i , éste sólo puede ser definido cuando f_i^O esté especificado, es decir, cuando el estado estándar está claramente establecido.

ECUACION DE GIBBS-DUHEM.

La fugacidad en el estado estándar de cualquier componente debe -- ser evaluada a la misma temperatura de la solución. A bajas presiones, el efecto de la presión sobre las propiedades termodinámicas de la fase condensada es despreciable, por ésto decimos que la fugacidad en el estado estándar es esencialmente independiente de la presión; a altas presiones no siempre ocurre lo mismo.

La ecuación que relaciona las fugacidades parciales de los componentes en una solución a temperatura y presión constantes a medida que varía la composición, se escribe:

$$\sum_{i=1}^n X_i d \ln f_i = 0 \quad \dots(16)$$

o

$$\sum_{i=1}^n X_i d \ln Y_i = 0 \quad \dots(17)$$

Que es la forma más usada y que se conoce, como la ecuación de Gibbs-Duhem.

El uso adecuado de esta ecuación nos ayuda a encontrar la fugacidad en el estado estándar más conveniente. Sin embargo esta ecuación presenta la restricción de trabajar a temperatura y presión constantes, lo cual para este trabajo no es estrictamente cierto, ya que variando la composición y manteniendo fija la presión, la temperatura no puede permanecer invariante, aún así, la variación de la temperatura es tan pequeña que esta ecuación puede ser empleada.

Cuando los datos se evalúan a temperatura constante pero no a presión, éstos deben evaluarse bajo una corrección de la presión total a la presión de referencia. Esta corrección es la siguiente:

$$Y_i^{Pr} = Y_i^P \exp \int_P^{Pr} \frac{\bar{V}_i^L}{RT} dP \quad \dots(18)$$

\bar{V}_i^L = Volúmen molar parcial del líquido.

γ_i^{Pr} = Coeficiente de actividad corregido por efectos de temperatura constante.

FUGACIDAD EN EL ESTADO ESTANDAR.

Con la consideración hecha anteriormente, la fugacidad de un componente i para la fase líquida se puede escribir:

$$f_i^L = \gamma_i^{Pr} X_i f_i^{OL} \exp \int_{P_r}^P \frac{\bar{V}_i^L}{RT} dP \quad \dots(19)$$

De aquí pues, la fugacidad en el estado estándar cuando $\gamma_i = 1$, como $X_i \Rightarrow 1$, encontraremos que es, la fugacidad del líquido puro i a la temperatura de la solución y a la presión de referencia P^r -- y está dada por:

$$f_i^{OL} = P_i^s \phi_i^s \exp \int_{P_i^s}^{P^r} \frac{\bar{V}_i^L}{RT} dP \quad \dots(20)$$

Donde:

P_i^s = Presión de saturación del líquido puro i a la temperatura T .

ϕ_i^s = Coeficiente de fugacidad del vapor puro i a la temperatura T y a la presión P_i^s . ---

V_i^L = Volumen molar del líquido puro i a la temperatura T .

P^r = Se está considerando igual a la presión de saturación --
del líquido puro a temperatura T .

Suponiendo que \bar{V}_i^L y V_i^L son función únicamente de la temperatura y no de la presión y composición tenemos que:

$$\bar{V}_i^L = V_i^L$$

A presiones bajas y condiciones de mezcla alejadas del estado crítico, el coeficiente de actividad es en la mayoría de los casos esencialmente independiente de la presión. Para dichas condiciones, se usa comunmente que $P^r = P^s$ por lo que la ecuación (20) se reduce a:

$$f_i^{OL} = P_i^s \phi_i^s \quad \dots(21)$$

Y dado que el coeficiente de actividad es independiente de la presión, la ecuación (19) queda finalmente

$$f_i^L = \gamma_i X_i P_i^s \phi_i^s \quad \dots(22)$$

Luego, la ecuación (15) que nos describe el equilibrio entre las -- fases líquido-vapor se puede escribir:

$$\phi_i Y_i P_T = \gamma_i \chi_i P_i^s O_i^s \quad \dots(23)$$

Y sabemos que para presiones bajas $\phi_i = 1$, por lo que finalmente tenemos:

$$Y_i P_T = \gamma_i \chi_i P_i^s \quad \dots(24)$$

Y el coeficiente de actividad queda finalmente definido como:

$$\gamma_i = \frac{Y_i P_T}{\chi_i P_i^s} \quad \dots(25)$$

Ecuación que utilizaremos para el cálculo de coeficientes de actividad para la fase líquida en este trabajo.

Se ha demostrado en gran número de sistemas que las consideraciones hechas para llegar a esta ecuación no representan inconsistencias prácticamente significativas en los resultados finales.

21

APARATOS Y METODO EXPERIMENTAL

INSTRUMENTOS Y APARATOS.

Siendo el objetivo de esta tesis, el de proporcionar datos de equilibrio líquido-vapor, tanto el trabajo definitivo como las pruebas preliminares están basadas en destilaciones de mezclas binarias y terciarias de Metanol, Acetato de Metilo y Acetaldehído, efectuadas a presión atmosférica, en la Ciudad de México.

Para llevar a cabo estas destilaciones, se hubo de construir un aparato destilador de un plato teórico, diseñado especialmente para producir mezclas líquido-vapor en equilibrio una con respecto a la otra. Asimismo se diseñó el sistema completo de muestreo (fases líquida y vapor), un sistema de venteo y de purgas, con sus respectivas trampas de sobrepresión y para volátiles, puesto que el sistema se conectó al vacío (ésto se hizo para bajar la presión cuando el sistema se presurizaba y mantenerla a presión atmosférica).

El destilador, se implementó de tal manera que los parámetros con los cuales se puede definir el equilibrio fueran directamente proporcionados, ésto es, se colocaron termómetros en la fase líquida y en la fase vapor, se conectó el sistema a un manómetro en U, utilizando mercurio para llenarlo; y para que no se perdiera muestra se diseñó e implementó un sistema de reflujo, además de su correspondiente refrigerante.

Como aparatos adicionales y que sirvieron para obtener las mezclas en equilibrio, se utilizó como medio del calentamiento, una resistencia eléctrica, una unidad refrigeradora (del agua de enfriamiento del sistema), un reostato o regulador de corriente alterna (para la resistencia), un agitador magnético para las mezclas, un sistema de bombeo de agua fría, una serie de resistencias colocada a lo largo de todos y cada uno de los tubos de conexión al vacío y al manómetro; además de fibra de vidrio y poliuretano que se emplearon para aislar el sistema.

Un diagrama completo de este sistema se muestra en la figura # 3.

El Destilador fue construído siguiendo las indicaciones de Krell (1).

Por otra parte, las muestras obtenidas en el destilador y correspondientes al equilibrio líquido-vapor, después de refrigerarse se analizaron por el método de cromatografía de gases. Para este fin, fueron utilizados un cromatógrafo de gases marca Aerograph Autoprep de Folamento, con una columna de 6 pies de largo y 1/8 de pulgada de diámetro, empacada con Porapak Q.S.

El registrador empleado para el cromatógrafo fue un registrador MPI, sin integrador. Tanto el cromatógrafo, como el registrador, fueron conectados a una fuente de poder de 120 volts, y de

corriente alterna.

Además de estos aparatos, fueron utilizados también: un cronómetro, una balanza analítica, un planímetro, una estufa, un refrigerador, e instrumentos de vidrio, tales como matraces, vasos de precipitados, etc., que ocasional o sistemáticamente fueron usados durante el desarrollo de esta tesis.

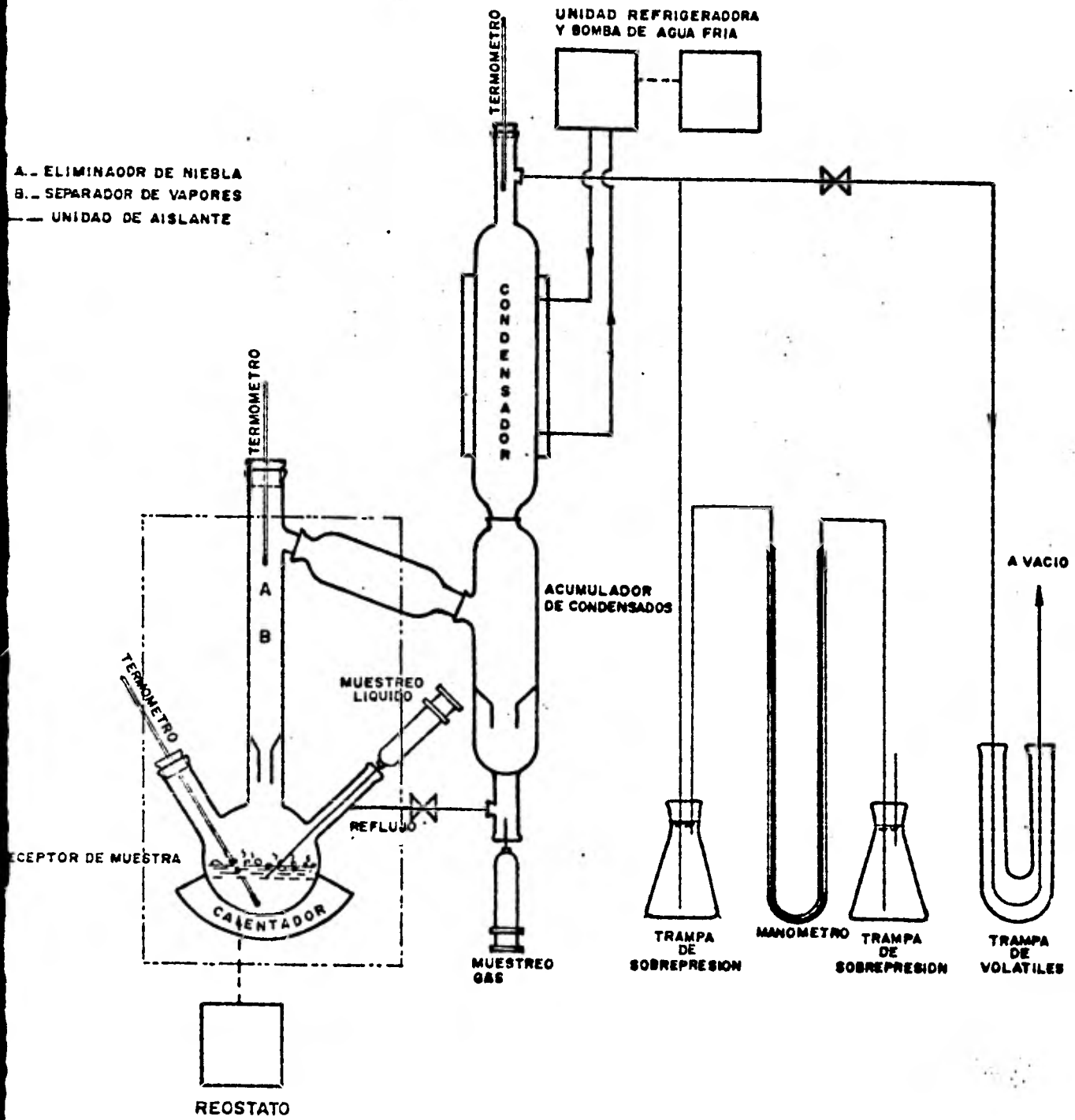


Fig. 3. — Diagrama del sistema productor de mezclas
Líquido - Vapor en Equilibrio.

METODO EXPERIMENTAL.

PRUEBAS DE FUNCIONAMIENTO.

Una vez construido el destilador se procedió a probar la operabilidad del mismo; para ésto se le efectuaron las siguientes pruebas:

Primero se le efectuó una prueba hidrostática, con el objeto de detectar la existencia de fugas y en caso de detectarlas, eliminarlas; se probó la capacidad para manejar el reflujo por la válvula de la línea de reflujo; se compararon los termómetros del líquido y el vapor para determinar la diferencia de temperaturas ($\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$) - como promedio entre ambos; se evaluó la facilidad de limpieza -- del aparato, así como la facilidad de carga del mismo. Se comprobó que la capacidad de enfriamiento del sistema fuera suficiente para nuestros fines; se probó el sistema de trampas tanto de sobrepresión como para volátiles; se observó el funcionamiento para -- purgar el sistema, es decir, el funcionamiento de sistema de vacío; se observó la eficiencia del agitador magnético y del sistema de ca lentamiento; y por último se observó la operabilidad del sistema - de muestreo.

Asimismo, para el sistema de análisis se efectuaron las siguientes pruebas y determinaciones:

Primero se checó el funcionamiento correcto del cromatógrafo, -- para lo cual se le hicieron varias inyecciones de un mismo compuesto manteniendo constantes las temperaturas (del detector, del inyector y de la columna), y el flujo de gas acarreador, y como se encontraron incongruencias en los resultados obtenidos, se buscó la falla en el control de temperaturas (del detector, del inyector y de la columna), pero se encontró que funcionaba correctamente, por lo que se probó la columna, la cual efectivamente estaba empaçada con material quemado. Se renovó el empaque de la columna con Porapak Q.S. nuevo y se repitieron las pruebas iniciales, - arrojando esta vez resultados congruentes.

Una vez que se observó que el cromatógrafo trabajara normalmente, se determinaron los tiempos de retención del Metanol, del Acetato de Metilo y del Acetaldehído. Simultáneamente a ésto, se determinaban las condiciones a las cuales se obtenían los mejores tiempos; ésto es, se calibró el aparato.

CALIBRACION DEL CROMATOGRFO.

La calibración del aparato consistió en ir detectando a qué temperaturas (de la columna, del inyector y del detector), a qué atenuación y a qué velocidad del registrador se obtenían los -----

cromatogramas con mayor resolución para una misma cantidad de muestra.

Para la calibración del cromatógrafo y la determinación de los -- tiempos de retención de los componentes del sistema, el método -- seguido fue el siguiente:

Basados en experimentos hechos anteriormente por el Dr. Sergio Trejo, sobre este sistema, se procedió a colocar las temperatu-- ras del detector, del inyector y de la columna fijas en 140°C , -- 135°C y 80°C, respectivamente, pasando una corriente siempre de 130 mA por el detector, a una atenuación de 16 en el cromató-- grafo, y a una velocidad del registrador de 0.2 pul/min, se in-- yectaron 5 μ l de metanol puro.

Esto nos dió un pico de muy buen tamaño a los 3 min. 41 seg. - Después se cambió la atenuación a 8 y todos los demás parámetros siguieron fijos, se inyectaron 5 μ l de Metanol puro y el pico resul-- tante se salió de la escala, apareciendo aproximadamente a los -- 3 min. 45 seg.

Se cambió la atenuación, ahora a 32 permaneciendo todo lo demás - fijo; el pico apareció a los 3 min. 43 seg. pero algo más pequeño que el analizado a 16.

El siguiente cambio fue la temperatura de la columna a 75°C; el pico apareció a los 4 min. 5 seg.; y un poco más chico que el original.

A 70°C se obtuvo un pico casi igual al anterior pero a los 4 min. 15 seg.

Se incrementó la temperatura a 85°C, y no hubo un cambio muy apreciable en tamaño y tiempo del pico.

Ahora se varió la temperatura del detector a 130°C, sin que sucediera un cambio notorio; lo mismo sucedió cuando se incrementó a 150°C. Los resultados obtenidos así no fueron muy diferentes, sólo un poco más pequeños los picos pero saliendo al mismo tiempo --- (3' 43'').

Se varió además la temperatura del inyector en $\pm 10^\circ\text{C}$; no se observaron cambios significativos con respecto al cromatograma original.

Es importante hacer notar que los experimentos se repitían por lo menos una vez.

Se variaron, la temperatura del detector a 130°C, la del inyector

a 130°C, y la de la columna a 70°C, a una atenuación de 16 y velocidad de 0.2 pul/min., y se obtuvo un pico muy deforme aproximadamente a los 4 minutos.

Así pues se comprobó que para el Metanol las condiciones que nos daban un pico óptimo son:

Temperatura de la columna	80°C
Temperatura del inyector	135°C
Temperatura del detector	140°C
Atenuación	16
Velocidad del graficador	0.2 pul/min.
Flujo**	1 cm ³ /seg.

** Todos los experimentos se efectuaron con un flujo de gas acarreador inerte (Helio) de 1 cm³/seg.

Para el acetato de metilo, se siguió exactamente el mismo método, pero como su tiempo de retención en el cromatógrafo fluctuó entre 28 y 30 min. aproximadamente, y el mismo pico tarda en salir -- aproximadamente 30 min., la velocidad del registrador se bajó a 1 pulgada por cada minuto, pero únicamente con el objeto de que el pico no se extendiera demasiado, ya que como se ve en los -----

cromatogramas no es un pico simétrico.

De la misma forma que para el metanol, los parámetros que finalmente nos muestran un pico óptimo son:

Temperatura de la columna	80°C
Temperatura del inyector	135°C
Temperatura del detector	145°C
Atenuación	4
Velocidad del graficador	0.1 pul/min.
Flujo**	1 cm ³ /seg.

Para el acetadehído, como se mencionó anteriormente se emplearon mezclas de 5 μ l de Acetaldehído-Metanol, debido a que la alta volatilidad del acetaldehído, impide su análisis particular (al menos por cromatografía de gases), además el acetaldehído en todo momento debía estar refrigerado, ya que no se puede manejar de otra manera; pero se presentó el problema de que los picos de ambos componentes salían muy juntos y hasta en ocasiones casi se encimaban. Precisamente fue este el motivo por el que se decidió usar esta mezcla, es decir, para determinar a qué condiciones en el cromatógrafo y en el registrador los picos se separaban satisfactoriamente. Así pues, el acetaldehído presentó un tiempo de retención

de 5' 58'', aproximadamente, y las condiciones en el cromatógrafo fueron:

Temperatura de la columna	80° C
Temperatura del inyector	135° C
Temperatura del detector	140° C
Atenuación	4
Velocidad del graficador	0.2 pul/min.
Flujo**	1 cm ³ /seg.

Tanto en esta etapa como en la de la experimentación definitiva, el principal problema fue mantener estables las condiciones del cromatógrafo. Fue indispensable tener conectado éste y el registrador a una fuente de poder de voltaje constante, ya que variaciones de éste repercutían directamente en la corriente al detector y se comprobó que aún pequeñas variaciones alteraban grandemente las características de los cromatogramas. Así, también el ajustar el cero del aparato para que cambiando las atenuaciones éste no variara, fué otro de los aspectos que mayor dificultad presentó a lo largo de toda la experimentación.

Así pues, llegamos a la conclusión de que si bien es importante obtener las condiciones óptimas del cromatógrafo, es igualmente ----

importante y necesario mantenerlas a lo largo de toda la experimen-
tación.

Una vez establecidos los puntos anteriores y previo a la experimen-
tación sistemática definitiva, se realizaron una gran cantidad de ex-
perimentos con los componentes puros o bien con mezclas de 2 y 3
elementos, con el objeto de familiarizarse y conocer el funciona---
miento del cromatógrafo más detalladamente.

Por otro lado, una vez revisado el destilador, también se efectua--
ron algunas destilaciones con el mismo objetivo de familiarizarse -
con el aparato y para determinar la operabilidad del sistema de --
muestreo, ya que se puede considerar que tanto el sistema de mues-
treo como el análisis de los componentes constituyen una parte me-
dular del sistema total, y en la medida que estos funcionen mejor o
se trabajen mejor, se obtiene resultados más confiables.

La mayor dificultad a la hora del muestreo fue evitar la fuga de --
muestra por evaporación la cual se trató de evitar subenfriando las
muestras y los frasquitos para muestra, previo al muestreo.

CURVAS DE CALIBRACION.

Previamente a la realización sistemática de los experimentos finales y como elemento de apoyo necesario para poder interpretar los resultados obtenidos en los cromatogramas, se elaboraron curvas de calibración, lo que nos permitía pasar de los cromatogramas a las concentraciones. Para ésto dichas curvas se plantearon como una relación de relaciones de área a relaciones de pesos con respecto a un componente base. El metanol se escogió como base por estar presente en todos los experimentos, y por proporcionar un pico muy simétrico en los cromatogramas. Felizmente después de elaborarlas, estas curvas resultan líneas rectas.

El procedimiento seguido para la obtención de las curvas fue:

- a) Preparación de muestras de concentración conocida.
 - a.1) Se pesa un frasquito de vidrio con tapón de hule y de aluminio, de 2 ml. de capacidad, vacío.
 - a.2) Se agrega metanol al frasquito, se tapa, se pesa y se enfría.
 - a.3) Se agrega el segundo componente (acetato de metilo o acetaldehído), se pesa y se enfría.
 - a.4) Se obtienen por diferencia, las cantidades correspondientes

a cada componente, corrigiendo por impurezas (ver apéndice 2) y se calcula su relación.

- b) De la muestra refrigerada se toman 5 μ l y se inyectan al cromatógrafo.
- c) Se cuantifican las áreas de los cromatogramas correspondientes y su relación.
- d) Se elabora una gráfica de relaciones de áreas contra relaciones de pesos. A los resultados que fueron líneas rectas, se les aplicó el método de mínimos cuadrados para obtener los valores del modelo lineal más fiel a los datos experimentales.

Sólo se elaboraron las curvas de calibración para los binarios Acetato de Metilo-Metanol y Acetaldehído-Metanol, para obtener la del sistema Acetato de Metilo-Metanol, se emplearon los datos obtenidos en el diagrama ternario, es decir, las relaciones de áreas del Acetato/Metanol y Acetaldehído/Metanol; lo mismo se hizo para las relaciones peso correspondientes, se grafican y se obtuvieron también por el método de mínimos cuadrados los valores del modelo lineal más fiel a los datos considerados.

Así pues, los valores analíticos obtenidos para los tres sistemas son:

$$\frac{\text{peso AcOMe}}{\text{peso MeOH}} = 1.1872 \quad \frac{\text{área AcOMe}}{\text{área MeOH}} = - 0.0919$$

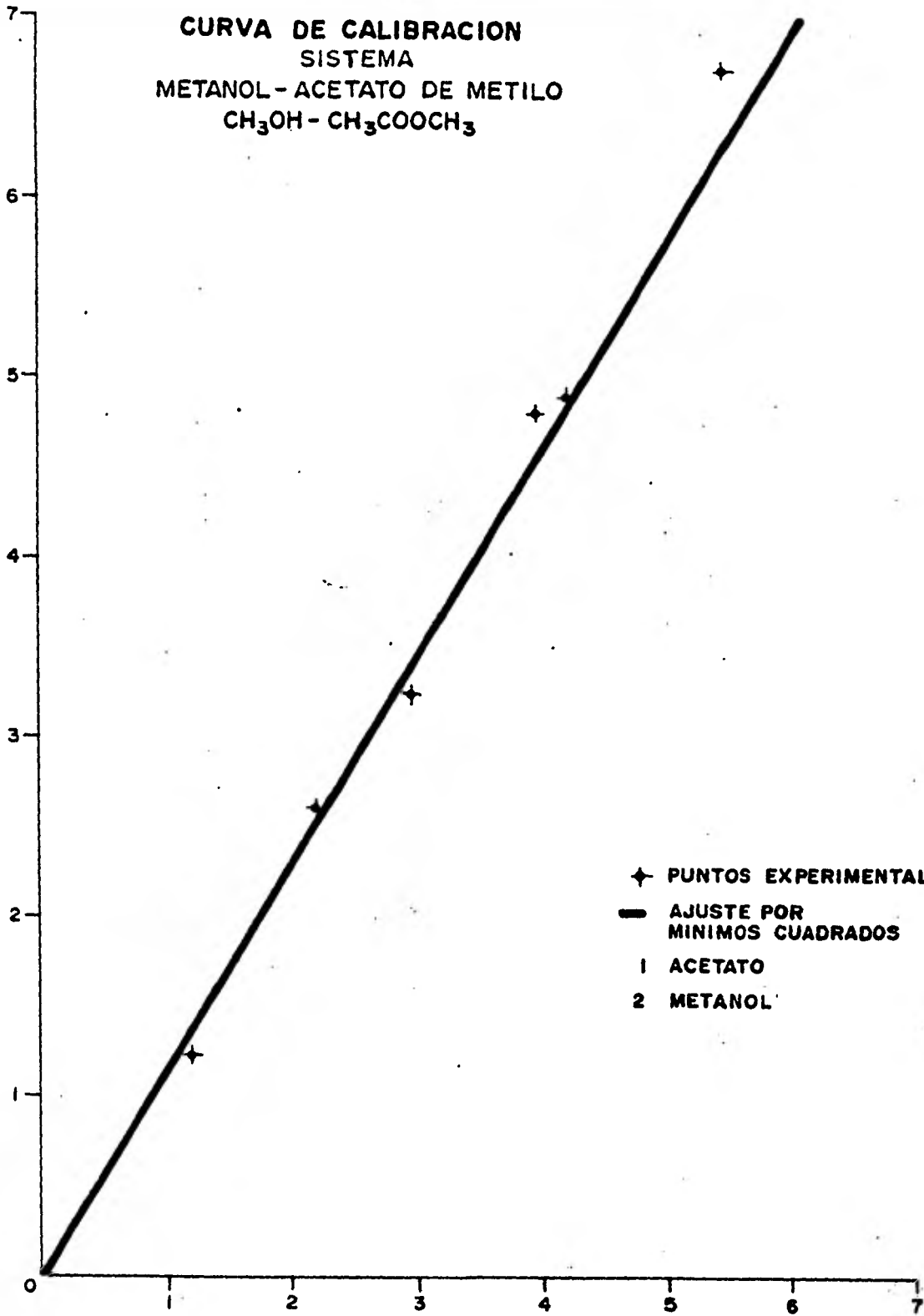
$$\frac{\text{peso MeCHO}}{\text{peso MeOH}} = 1.5542 \quad \frac{\text{área MeCHO}}{\text{área MeOH}} = + 0.0274$$

$$\frac{\text{peso AcOMe}}{\text{peso MeCHO}} = 0.5952 \quad \frac{\text{área AcOMe}}{\text{área MeCHO}} = + 0.0874$$

Las gráficas correspondientes se muestran en las gráficas 1, 2 y 3, respectivamente.

Los cromatogramas relativos a las mezclas tipo que sirvieron para realizar las curvas de calibración de los dos primeros sistemas se muestran en las figuras del 4 al 14.

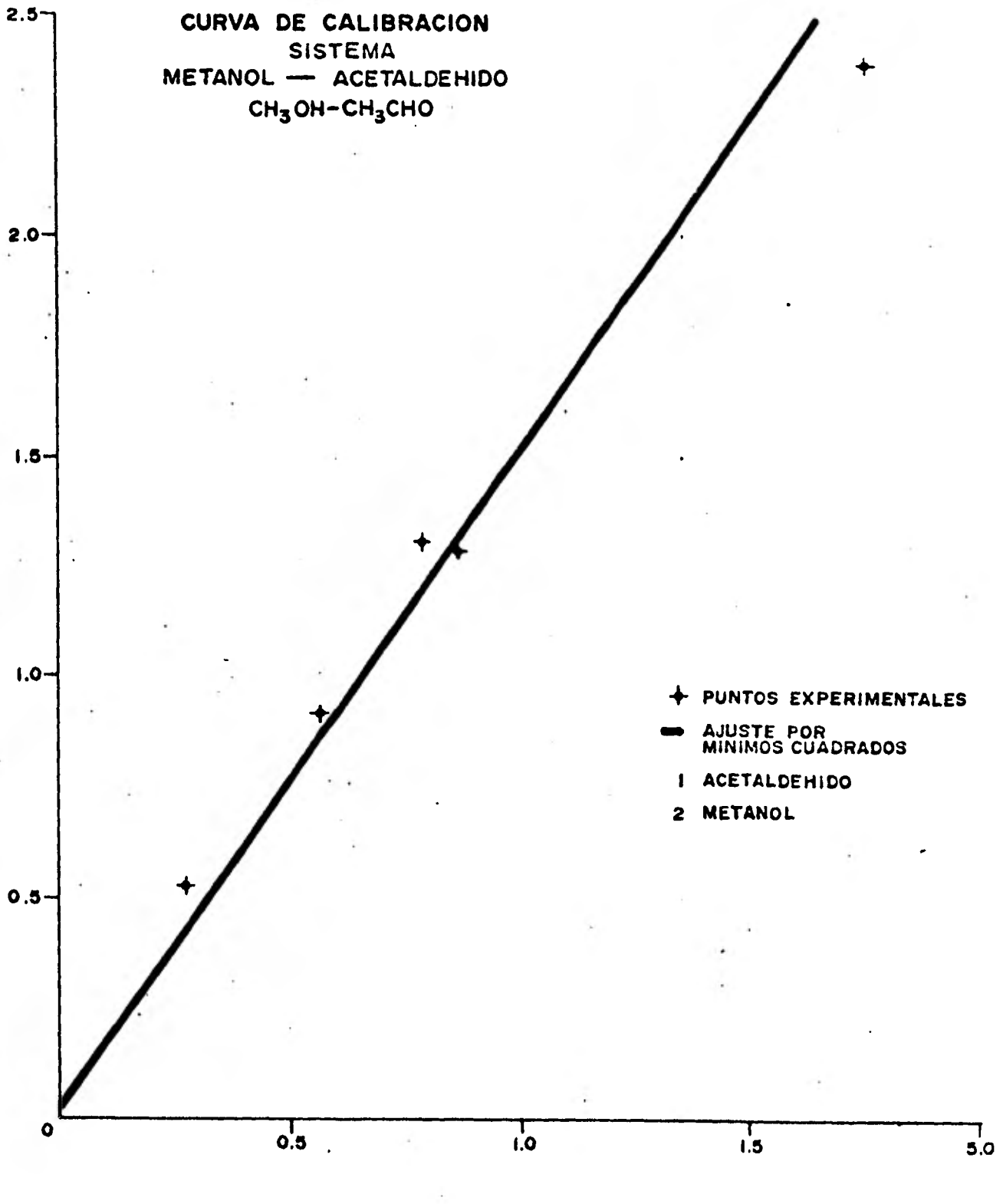
$\frac{W1}{W2}$



$\frac{A1}{A2}$

Grafica N° 1

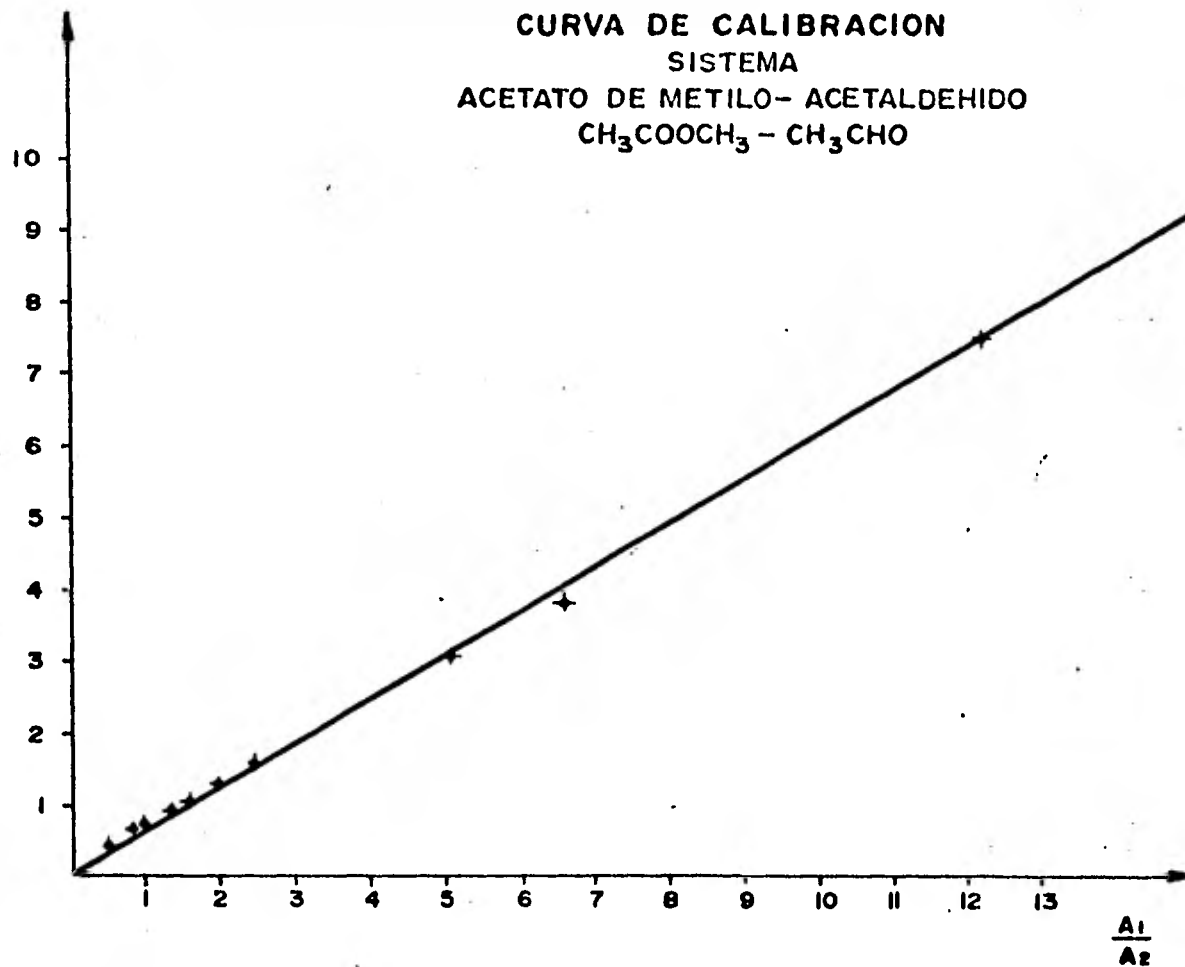
**CURVA DE CALIBRACION
SISTEMA
METANOL — ACETALDEHIDO
CH₃OH-CH₃CHO**



Grafica NR 2

CURVA DE CALIBRACION
SISTEMA
ACETATO DE METILO- ACETALDEHIDO
 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 - \text{CH}_3\text{CHO}$

$\frac{W_1}{W_2}$



- ✦ PUNTOS EXPERIMENTALES
- AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS
- 1 ACETATO
- 2 ALDEHIDO

Grafica N° 3

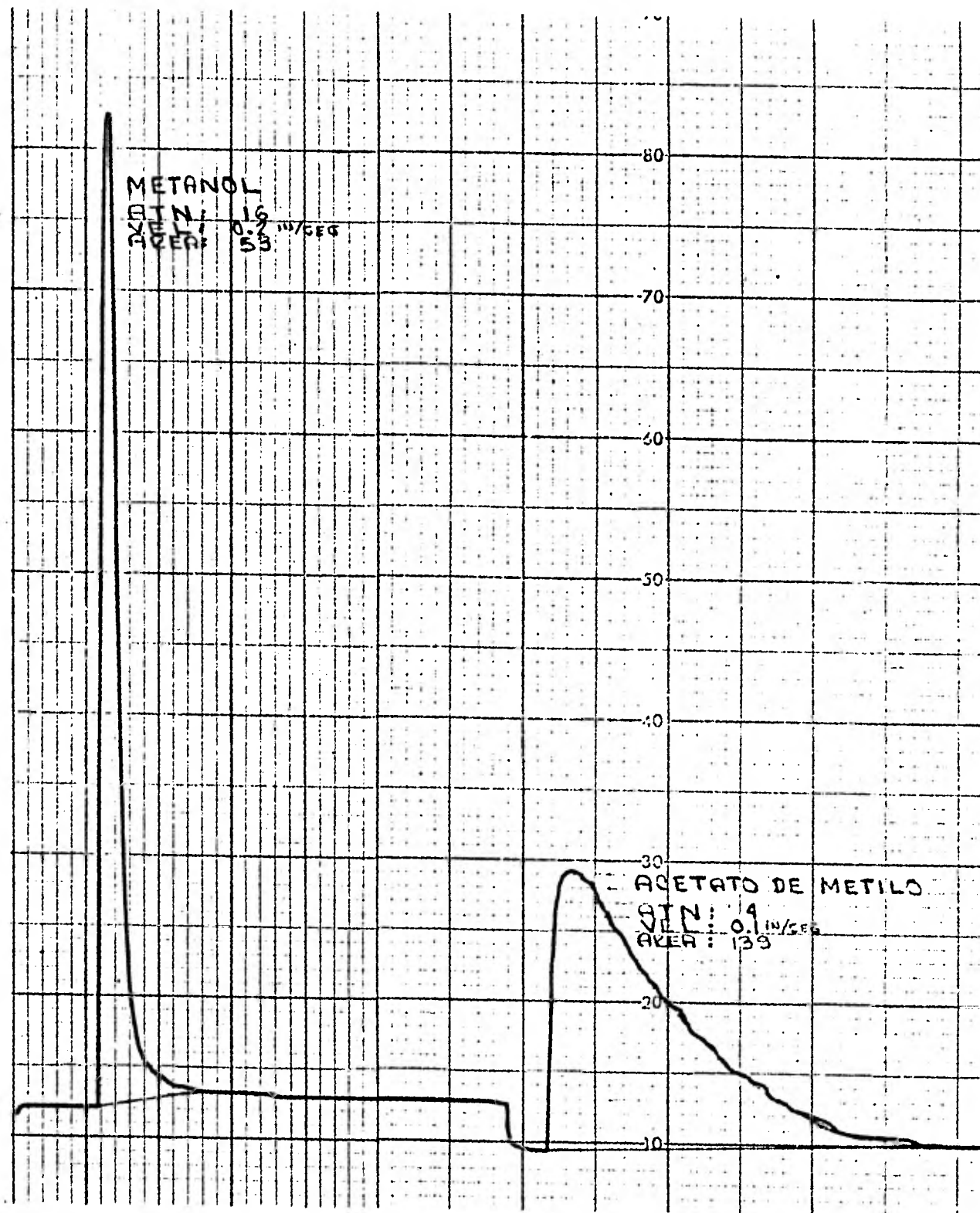


FIG. 4 CROMATOGRAMA DE MUESTRA DE CALIBRACION C 1 11.09.80

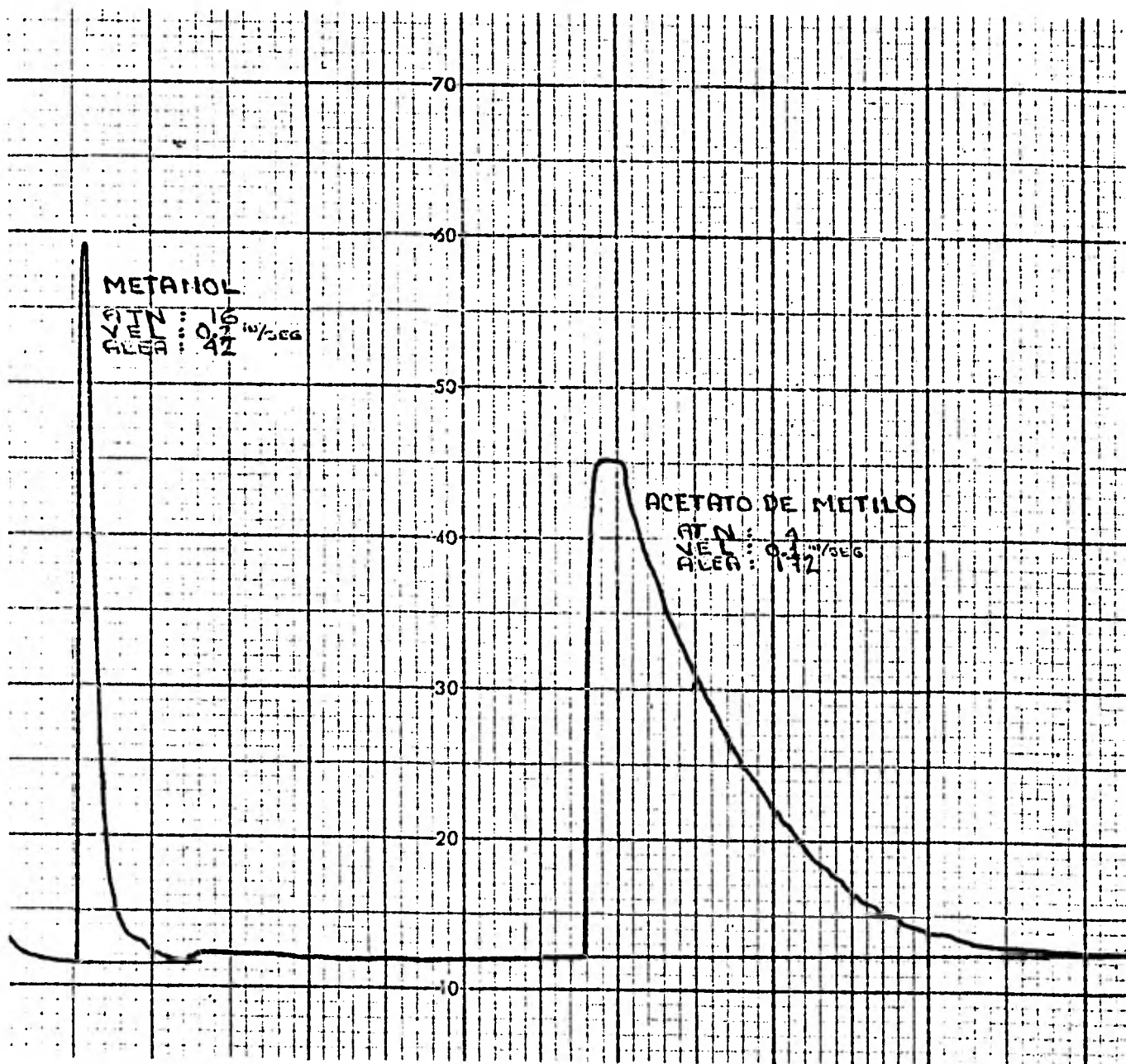


FIG. 5 CROMATOGRAMA DE MUESTRA DE CALIBRACION C 2 18.09.80

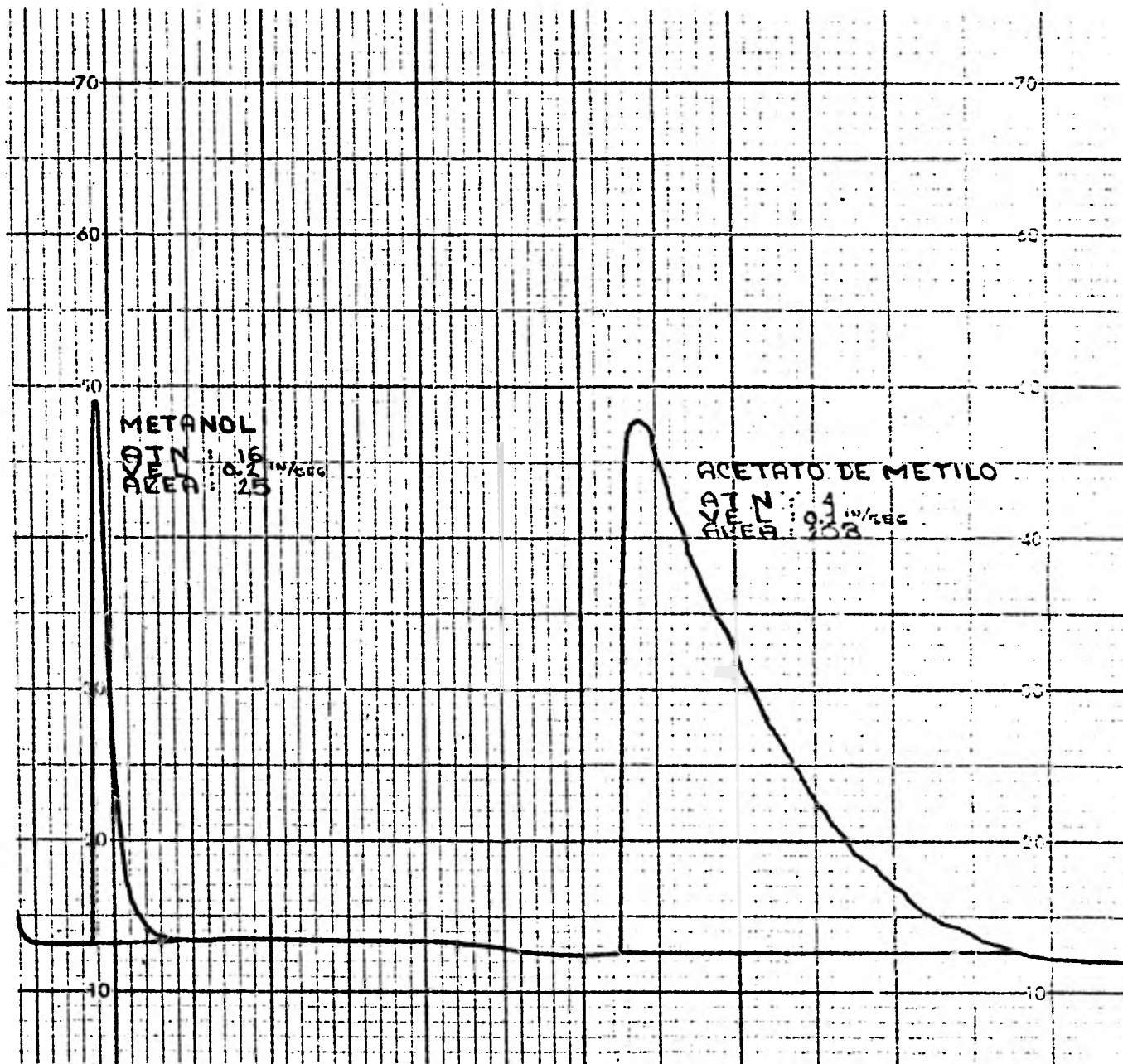


FIG. 6 CROMATOGRAMA DE MUESTRA DE CALIBRACION C 3 19.09.80

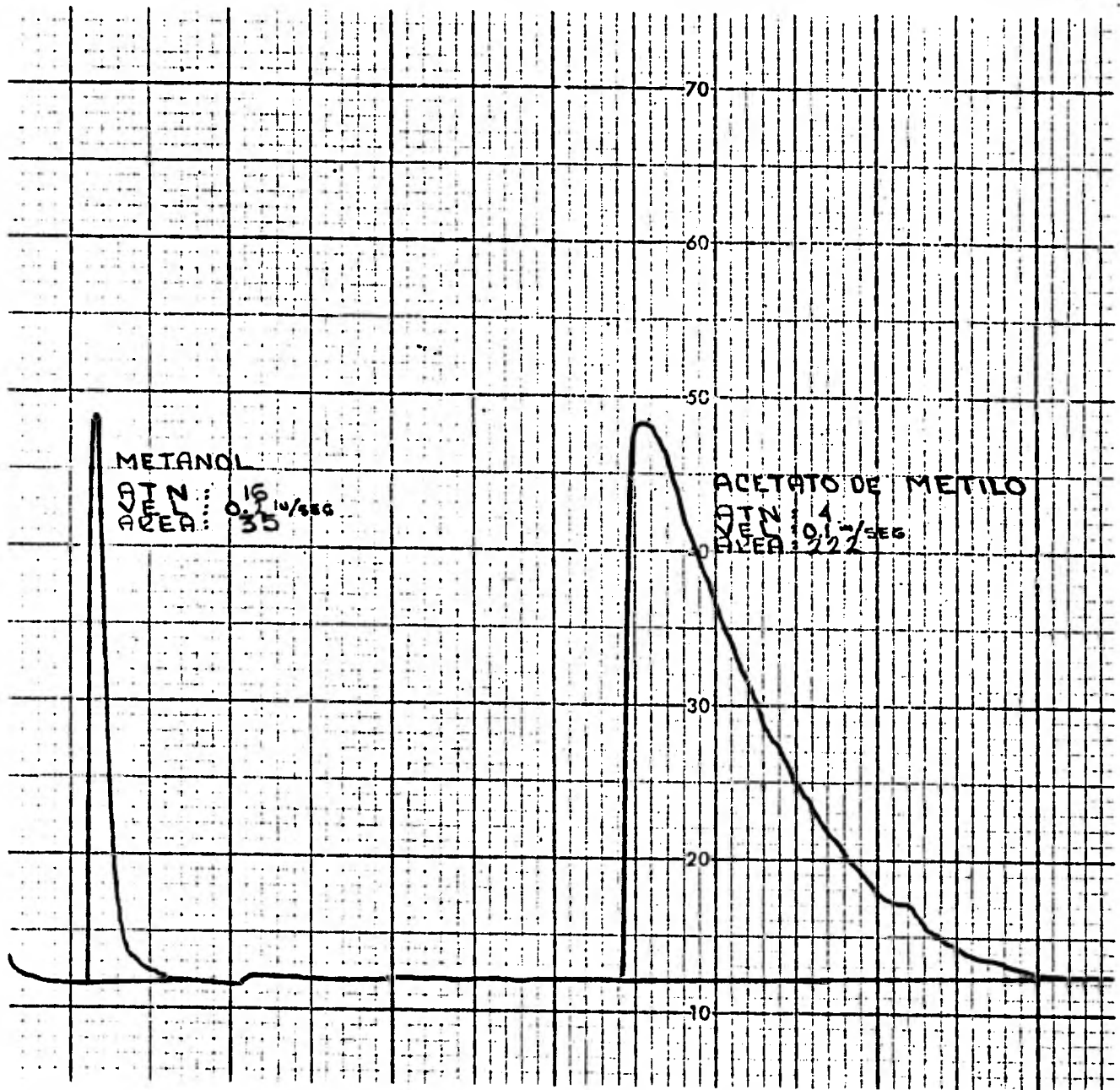


FIG. 7 CROMATOGRAMA DE MUESTRA DE CALIBRACION C 4 19.09.80

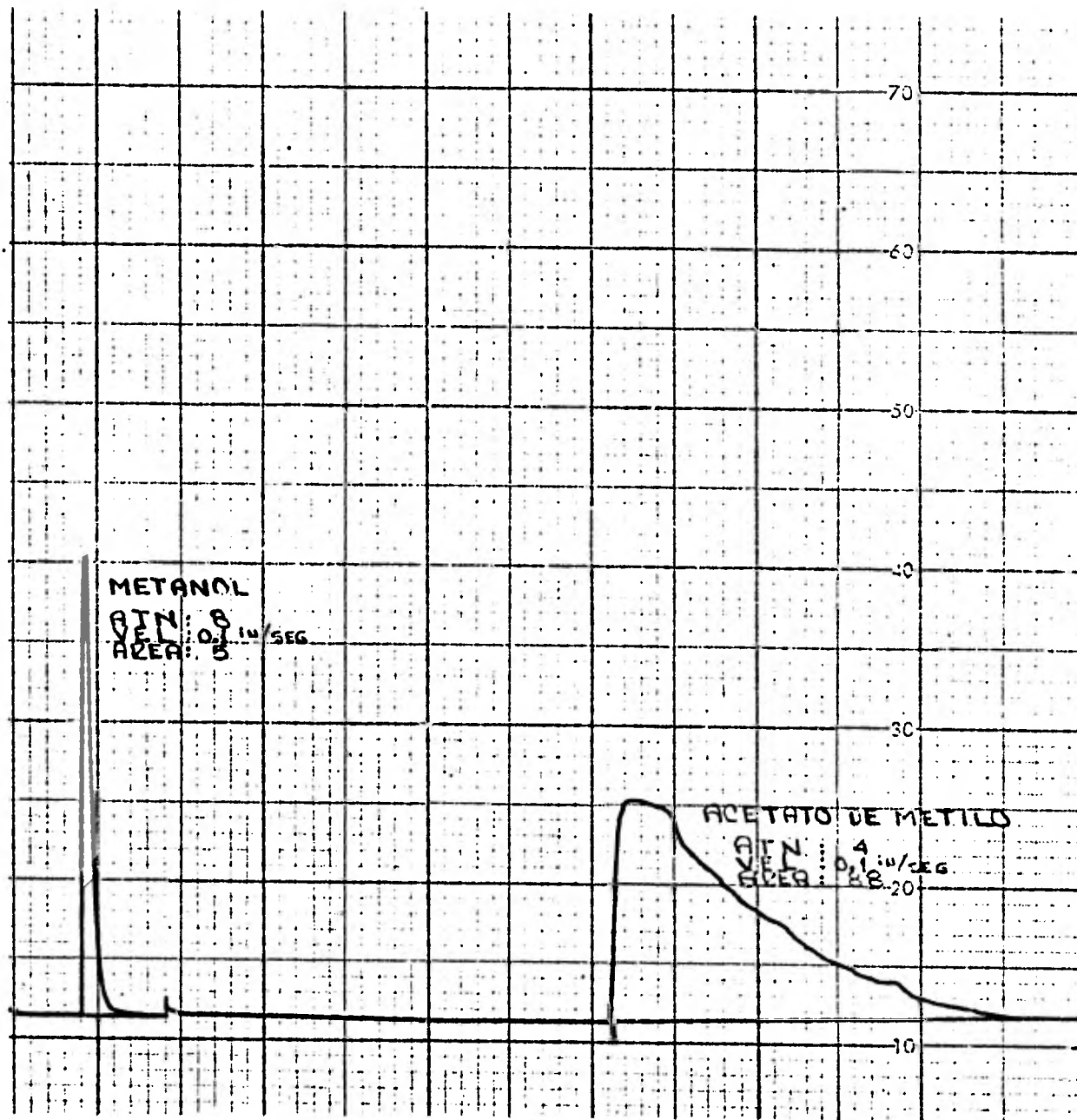


FIG. 8 CROMATOGRAMA DE MUESTRA DE CALIBRACION C 5 22.09.80

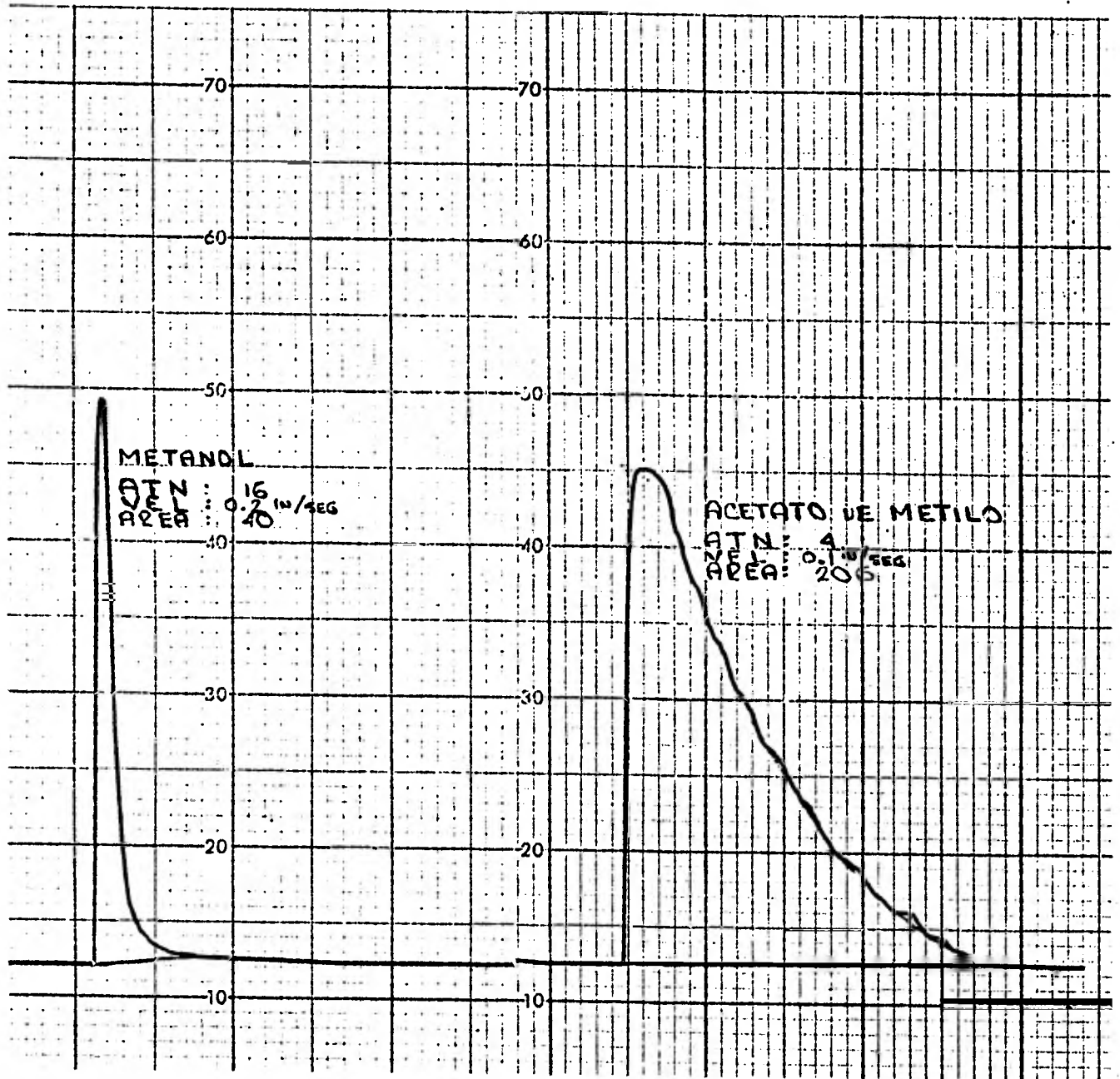


FIG. 9 CROMATOGRAMA DE MUESTRA DE CALIBRACION C 6 23.09.80

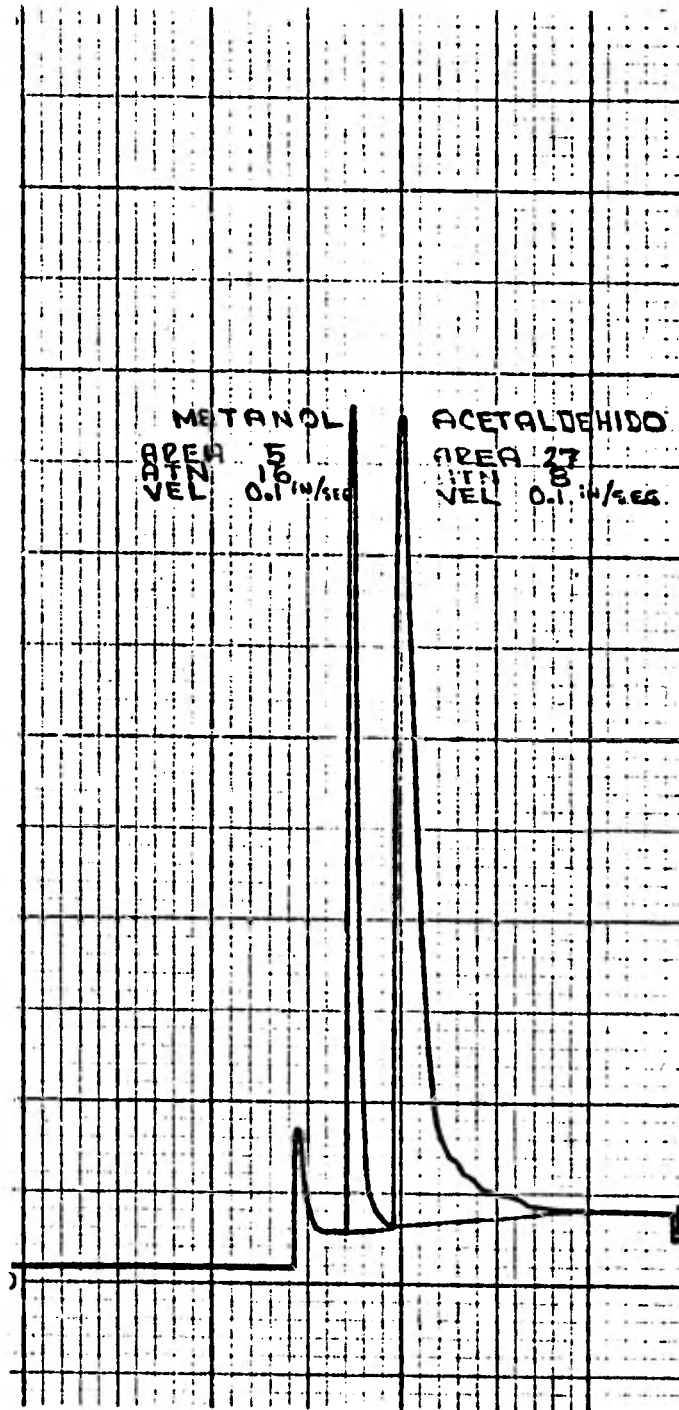


FIG. 10 CROMATOGRAMA DE MUESTRA DE CALIBRACION C 7 25.09.80

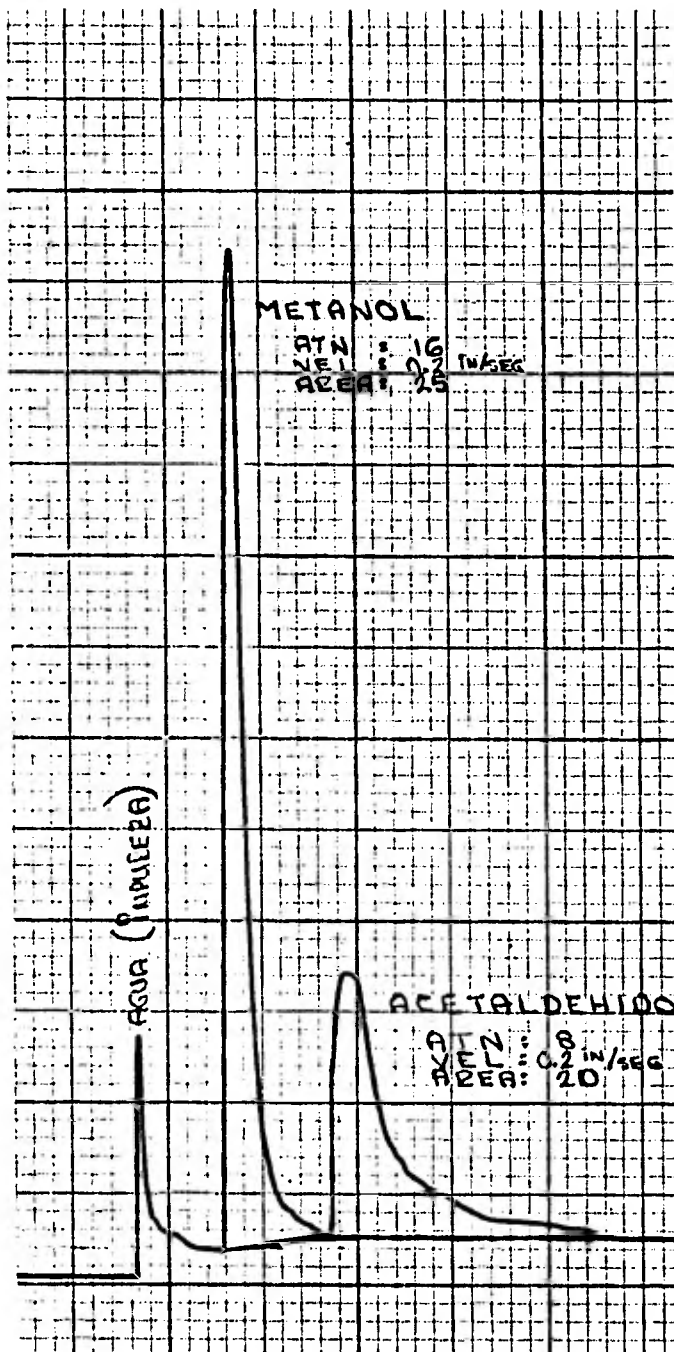


FIG. 11 CROMATOGRAMA DE MUESTRA DE CALIBRACION C 8 30.09.80

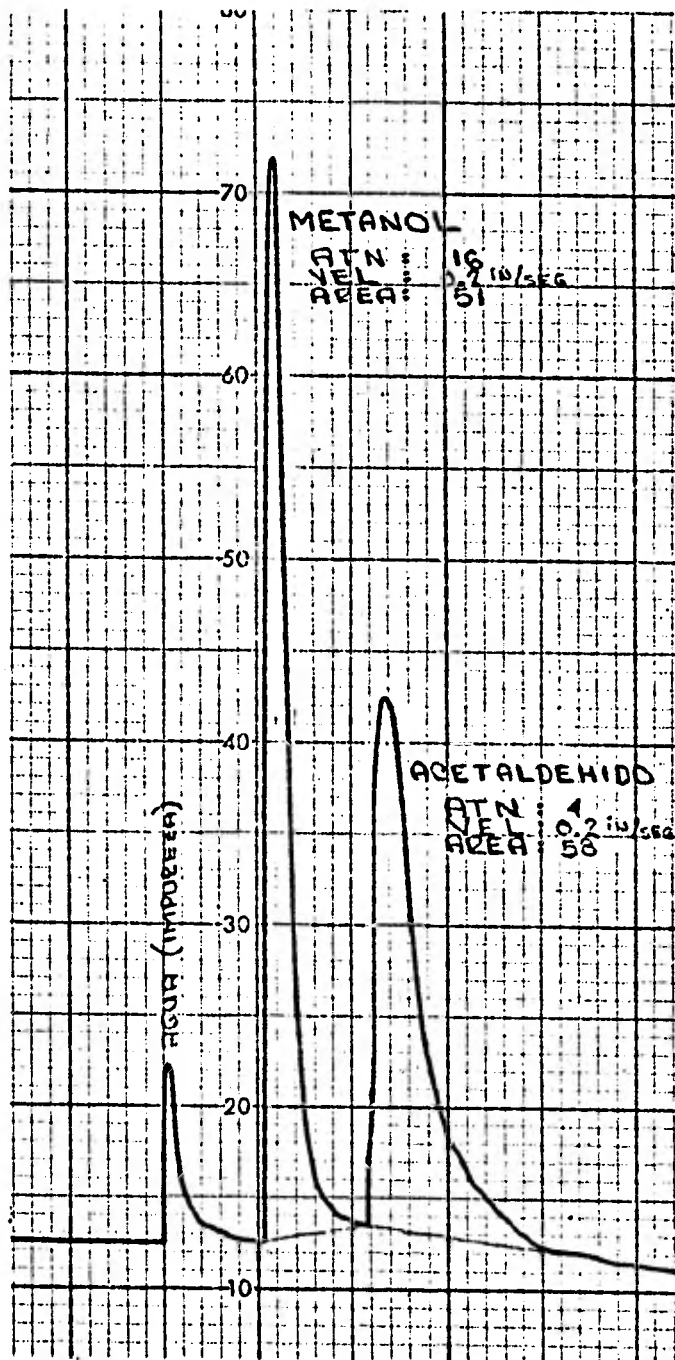


FIG. 12 CROMATOGRAMA DE MUESTRA DE CALIBRACION C 9 30.09.80

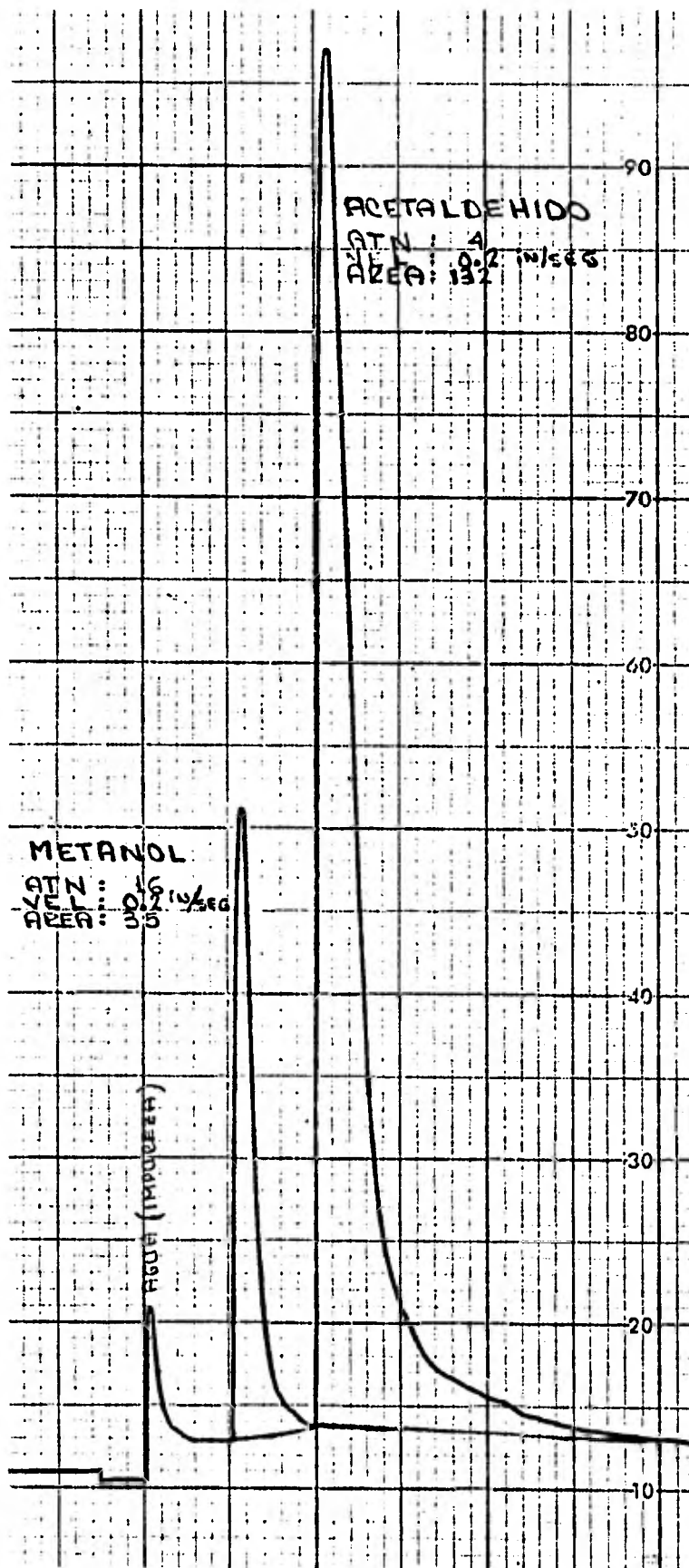


FIG. 13 CROMATOGRAMA DE MUESTRA DE CALIBRACION C 10 30.09.80

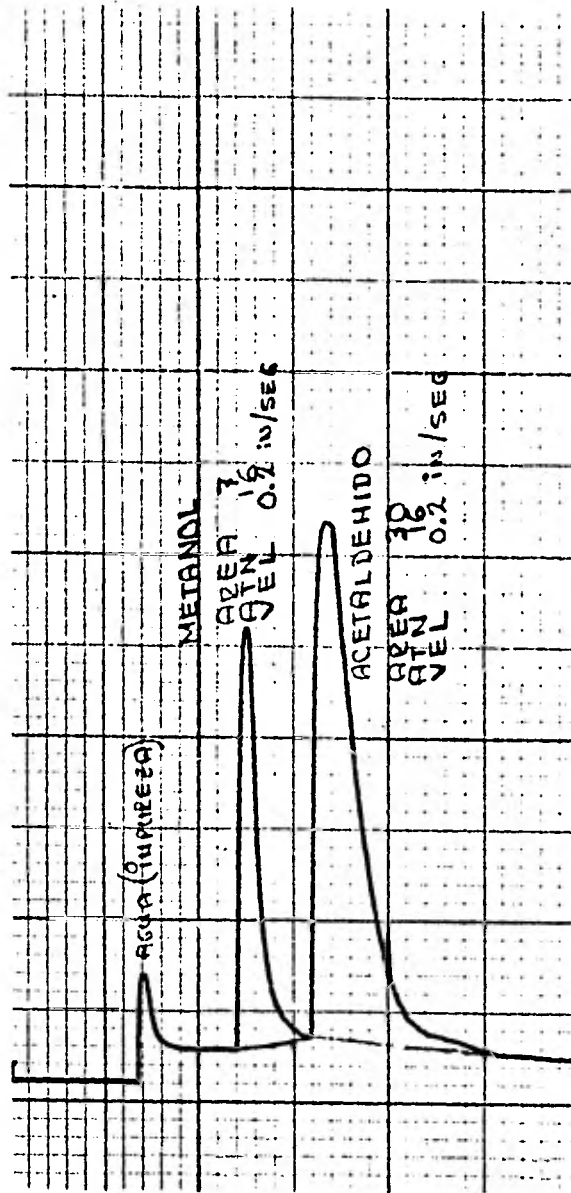


FIG. 14 CROMATOGRAMA DE MUESTRA DE CALIBRACION C 11 30.09.80

EXPERIMENTACION SISTEMATICA FINAL.

Una vez contando con la información anterior, se procedió primeramente a examinar el sistema binario: Acetato de Metilo-Metanol, y con estos datos a determinar la precisión y exactitud del presente trabajo, ésto se discute más adelante. Posteriormente se analizaron el sistema Acetato de Metilo-Metanol-Acetaldehído, el sistema Acetaldehído-Metanol, y por último el sistema Acetato de Metilo-Acetaldehído.

Para todos ellos (con las características propias de cada sistema), el procedimiento experimental seguido fue el siguiente:

A) Para obtener las muestras del equilibrio líquido-vapor

1. Preparación de la mezcla.
2. Limpieza del aparato.
3. Carga de la mezcla al aparato.
4. Cierre del sistema.
5. Circulación de agua de enfriamiento por el condensador.
6. Iniciación de agitación.
7. Iniciación de calentamiento.
8. Registro del tiempo, presión y temperatura al aparecer condensación.
9. Cuando no hay fluctuaciones en temperatura y presión, ---

se muestrea primero la fase líquida y después la fase --
gaseosa.

10. Se guarda en frasquitos cerrados y refrigerados (2ml).

11. Se envía a refrigeración o se analiza directamente.

B) Para el análisis de las muestras del equilibrio Líquido-Vapor.

I. Simultáneamente con la carga de la mezcla al aparato, se
estabiliza el cromatógrafo, ésto consiste en:

I.a) Mantener fijas las temperaturas del detector, del inyector
y de la columna en 140, 135 y 80°C, respectivamente. -

Para lograr ésto, el cromatógrafo se quedó encendido a
lo largo de todo el trabajo.

I.b) Hacer pasar un flujo de gas acarreador (helio) de -----
1 cm³/seg.

I.c) Hacer pasar una corriente eléctrica de 130 mA por el -
detector, el cual trabaja por conductividad térmica.

I.d) Arrancar el registrador, a la velocidad conveniente --
(0.1 ó 0.2 Pul/min.).

I.e) Balancer y fijar en cero con respecto a cambio de atenua
ción.

I.f) Comprobar que el cero se mantenga estable por lo menos
media hora.

II. Teniendo las muestras y el cromatógrafo estabilizado, ---

se inyectan 5 μ l de muestra en el cromatógrafo.

- III. Se analiza cada uno de los componentes a las condiciones del cromatógrafo determinadas anteriormente (temperaturas, atenuación, etc.).
- IV. Se cuantifican los componentes de los cromatogramas con un integrador o planímetro.
- V. Se realizan los cálculos necesarios.

Los reactivos empleados en esta tesis fueron grado analítico marca Merck, sin embargo, en el transcurso de la experimentación, tanto el Metanol como el Acetaldehído se impurificaron con agua, por lo que fue necesaria su purificación.

El Metanol se purificó por medio de destilación fraccionada, empleando para ello (en el laboratorio) una columna lo suficientemente -- grande para obtenerlo lo más puro que me fuese posible.

El Acetaldehído, definitivamente se tuvo que reemplazar, empleando otro frasco con reactivo nuevo.

El Acetato de Metilo no se contaminó a lo largo de la experimentación, aunque para mayor seguridad, al cambiar los otros dos reactivos, se renovó también el Acetato de Metilo.

RESULTADOS

A partir de los resultados experimentales directos (áreas de cromatogramas para cada componente en las dos fases, temperatura y presión correspondientes) se calculan primeramente las relaciones de áreas del cromatógrafo (apéndice 4, figuras 15-72), posteriormente y con ayuda de las curvas de calibración, se determinan las fracciones molares para cada componente en ambas fases, y siguiendo la ecuación 25 que anteriormente se ha deducido, se calculan los coeficientes de actividad para la fase líquida. Un cálculo típico de coeficientes de actividad aparece en el capítulo V, Análisis de cálculos y discusión de resultados.

Los resultados relativos al equilibrio líquido-vapor para el sistema Metanol-Acetato de Metilo-Acetaldehído, se muestran en la tabla 1.

Los resultados relativos al equilibrio líquido-vapor para los sistemas Metanol-Acetato de Metilo; Metanol-Acetaldehído y Acetaldehído-Acetato de Metilo, se muestran en las tablas 2, 3 y 4 respectivamente.

La tabla 5 muestra los resultados experimentales directos, los coeficientes de actividad y las concentraciones calculadas para todos los experimentos reportados en este trabajo.

La gráfica 4 muestra los resultados experimentales; la gráfica 5 -- muestra los resultados calculados por la ecuación de Van Laar; ---

las gráficas 6 y 7 muestran las diferencias entre los resultados experimentales y los calculados; finalmente, la gráfica 8 muestra la curva de equilibrio líquido-vapor para el sistema en estudio a presión y temperatura constantes.

Resultados relativos al equilibrio Líquido-Vapor para el sistema Metanol-Acetato de Metilo-Acetaldehído, - para una presión de 581 mmHg (11.24 Psi). Se muestran los puntos que siguen una trayectoria de destilación isobárica, que abarca fracciones molares de Acetaldehído entre 0.0448 y 0.4195.

Xald	Xmet	Xacet	Yald	Ymet	Yacet	T° C	Ppsi
0.0448	0.6285	0.3267	0.0491	0.4346	0.5163	48.50	11.22
0.0947	0.5573	0.3480	0.1115	0.3701	0.5184	48.00	11.23
0.1367	0.5479	0.3155	0.2181	0.2865	0.4954	47.35	11.25
0.1736	0.5177	0.3087	0.3237	0.2081	0.4682	46.50	11.26
0.2405	0.4781	0.2814	0.3576	0.1946	0.4478	44.80	11.23
0.2838	0.5022	0.2139	0.4753	0.1487	0.3760	43.60	11.27
0.3281	0.3690	0.3029	0.5200	0.0963	0.3837	44.05	11.25
0.0000	0.8349	0.1651	0.0000	0.3633	0.6367	51.80	11.23
0.0934	0.7387	0.1679	0.2809	0.3570	0.3621	49.40	11.27
0.1060	0.6867	0.2073	0.3009	0.3411	0.3586	48.50	11.23
0.2179	0.6014	0.1807	0.4171	0.2747	0.3482	47.00	11.23
0.2840	0.5404	0.1756	0.5167	0.1794	0.3039	46.05	11.22
0.3342	0.4834	0.1824	0.6630	0.0692	0.2668	44.90	11.22
0.4195	0.4000	0.1805	0.7607	0.0478	0.1915	43.70	11.22
0.0869	0.2102	0.7029	0.2740	0.1436	0.5824	47.35	11.25
0.1595	0.1208	0.7195	0.3254	0.0818	0.5928	47.00	11.25

TABLA No. 2

Resultados relativos al equilibrio líquido-vapor para el sistema Metanol-Acetato de Metilo, para una presión de 581 mmHg. Datos que siguieron una destilación isobárica que empieza en una fracción molar del acetato de Metilo de 0.3491 y hasta una fracción molar de 0.7727.

Xacetato	Xmetanol	Yacetato	Ymetanol	T°C	P psi
0.3491	0.6509	0.4361	0.5639	47.80	11.25
0.5007	0.4993	0.5862	0.4138	47.10	11.23
0.5455	0.4545	0.6790	0.3210	47.00	11.24
0.5765	0.4235	0.6583	0.3417	47.05	11.22
0.7727	0.2273	0.7242	0.2758	47.75	11.22

TABLA No. 3

Resultados Relativos al equilibrio líquido-vapor para el sistema Metanol-Acetaldehído, a una presión de -- 581 mmHg (11.24 Psi). Datos que siguieron una destilación isobárica que empieza en una fracción molar del Acetaldehído de 0.09145 y hasta una fracción molar de 0.50262 del mismo.

Xacetald	Xmetanol	Yacetald	Ymetanol	T°C	P psi
0.09145	0.90855	0.22831	0.77169	56.4	11.22
0.14239	0.85761	0.48851	0.51194	55.1	11.23
0.21022	0.78978	0.59726	0.40274	52.5	11.20
0.33031	0.66969	0.80000	0.20000	50.0	11.22
0.45635	0.54365	0.87548	0.12452	47.8	11.24
0.50262	0.49738	0.94708	0.05292	46.2	11.25

TABLA No. 4

Resultados relativos al equilibrio Líquido-Vapor para el sistema Acetato de Metilo-Acetaldehído, a una presión de 581 mmHg (11.24 Psi). Datos que siguieron una destilación isobárica y que empiezan en una fracción molar de acetaldehído de 0.24830 y hasta una fracción molar de 0.48448 del mismo.

Xaldehído	Xacetato	Yaldehído	Yacetato	T°C	Ppsi
0.24830	0.75170	0.49999	0.50001	42.4	11.24
0.32885	0.67115	0.60735	0.39265	40.6	11.24
0.38407	0.61593	0.66871	0.33129	38.5	11.22
0.41652	0.58348	0.68553	0.31447	37.7	11.22
0.48448	0.51552	0.75754	0.24246	36.1	11.22

TABLA No. 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES DIRECTOS. COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y CONCENTRACIONES

Corrida No.	Areas promedio relativas corregidas a la escala del metanol			Fracciones Molares			Presión mmHg:	Temp. °C	Coeficiente de Actividad			
	Area del Aldehído	Area del Metanol	Area del Acetato	χ_{ald} (γ_{ald})	χ_{met} (γ_{met})	χ_{acet} (γ_{acet})			δ_{ald}	δ_{met}	δ_{acet}	
1L	18.11.80	2.1	12.5	88.4	0.0869	0.2102	0.7029	581.4	47.35	1.1138	1.0077	0.8242
1G	18.11.80	4.4	13.7	87.7	0.2740	0.1436	0.5824					
2L	21.11.80	8.1	6.7	76.0	0.1595	0.1208	0.7195	582.5	47.00	0.5173	1.2123	0.9700
2G	21.11.80	15.7	5.7	74.9	0.3254	0.0818	0.5928					
3L	25.11.80	2.0	49.0	55.9	0.0448	0.6285	0.3237	581.1	48.50	0.3143	1.0537	1.6490
3G	25.11.80	2.3	30.7	73.4	0.0491	0.4346	0.5163					
4L	27.11.80	5.6	46.0	62.3	0.0947	0.5573	0.3480	580.6	48.00	0.3429	1.0345	1.5863
4G	27.11.80	5.8	25.3	71.0	0.1115	0.3701	0.5184					
5L	28.11.80	7.0	38.0	46.2	0.1367	0.5479	0.3155	581.6	47.35	0.4747	0.8105	1.7137
5G	28.11.80	11.8	18.0	62.0	0.2181	0.2865	0.4954					
6L	01.12.80	13.0	32.0	41.0	0.1736	0.5177	0.3087	580.5	46.50	0.6138	0.6867	1.7975
6G	01.12.80	22.1	14.0	58.0	0.3237	0.2081	0.4682					
7L	02.12.80	7.3	28.0	37.5	0.2405	0.4781	0.2814	580.5	41.80	0.4530	0.7251	1.7348
7G	02.12.80	15.0	10.0	48.0	0.3576	0.1946	0.4478					
8L	04.12.80	15.0	20.5	36.0	0.2038	0.5022	0.2139	582.7	43.00	0.5000	0.5613	2.2229
8G	04.12.80	30.0	6.0	45.7	0.4753	0.1487	0.3760					
9L	08.12.80	13.3	29.0	27.0	0.3281	0.3690	0.3029	581.1	44.05	0.5214	0.4062	1.5035
9G	08.12.80	29.5	10.0	50.0	0.5200	0.0963	0.3837					
10L	12.12.80	---	67.0	31.0	0.0000	0.8349	0.1651	580.8	51.80	0.0000	1.0078	2.0100
10G	12.12.80	---	45.0	55.0	0.0000	0.3633	0.6367					

TABLA No. 5 (Continuación)

14L	10.01.81	4.3	50.0	26.0	0.0934	0.7387	0.1679	582.0	49.10	0.9023	0.6797	2.1672
14G	10.01.81	16.0	20.0	42.5	0.2809	0.3570	0.3621					
15L	15.01.81	5.3	48.7	32.4	0.1060	0.6867	0.2073	581.1	48.50	0.7599	0.7922	1.8227
15G	15.01.81	19.0	28.0	57.5	0.3009	0.3411	0.3588					
16L	16.01.81	12.0	43.0	28.5	0.2179	0.6014	0.1807	580.9	47.00	0.5748	0.7116	2.1274
16G	16.01.81	24.5	15.0	44.5	0.4171	0.2747	0.3482					
17L	19.01.81	16.2	38.0	27.0	0.2840	0.5404	0.1756	580.1	46.05	0.5606	0.5630	1.9736
17G	19.01.81	42.5	16.0	54.0	0.5167	0.1794	0.3039					
18L	20.01.81	19.0	32.0	26.0	0.3342	0.4834	0.1824	580.1	44.90	0.6332	0.2556	1.7416
18G	20.01.81	40.0	4.5	32.5	0.6630	0.0692	0.2668					
19L	21.01.81	22	23	22	0.4195	0.4000	0.1805	579.9	43.70	0.6004	0.2252	1.3211
19G	21.01.81	59	4	30	0.7607	0.0478	0.1915					
20L	22.01.81	5	79	--	0.0915	0.9085	-----	579.9	50.40	0.5714	0.9222	-----
20G	22.01.81	13	59	--	0.2283	0.7717	-----					
21L	24.01.81	8	69	--	0.1424	0.8576	-----	580.8	55.10	0.8099	0.6810	-----
21G	24.01.81	31	36	--	0.4885	0.5115	-----					
22L	27.01.81	11	56	--	0.2102	0.7898	-----	579.1	52.50	0.7242	0.6520	-----
22G	27.01.81	34	25	--	0.5973	0.4027	-----					
23L	28.01.81	17	44	--	0.3303	0.6697	-----	579.9	50.00	0.6642	0.4260	-----
23G	28.01.81	56	15	--	0.8000	0.2000	-----					
24L	29.01.81	29	40	--	0.4564	0.5436	-----	581.0	47.80	0.5627	0.3604	-----
24G	29.01.81	67	10	--	0.8755	0.1245	-----					
25L	02.02.81	35	38	--	0.5026	0.4974	-----	581.8	45.20	0.5997	0.1882	-----
25G	02.02.81	47	5	--	0.9471	0.0529	-----					

TABLA No. 5 (Continuación)

26L	04.02.81	10.3	--	91.0	0.2483	-----	0.7517	581.0	42.40	0.8737	-----	0.6971
26G	04.02.81	27.3	--	73.0	0.4999	-----	0.5001					
27L	06.02.81	14.5	--	84.0	0.3288	-----	0.6712	581.0	40.60	0.8223	-----	0.6773
27G	06.02.81	37.5	--	63.0	0.6073	-----	0.3927					
28L	07.02.81	18.3	--	82.5	0.3841	-----	0.6159	579.9	38.50	0.8208	-----	0.6922
28G	07.02.81	41.5	--	52.0	0.6687	-----	0.3313					
29L	09.02.81	21.5	--	84.5	0.4165	-----	0.5835	579.5	37.70	0.8183	-----	0.6617
29G	09.02.81	57.0	--	62.0	0.6855	-----	0.3145					
30L	10.02.81	25.0	--	71.5	0.4845	-----	0.5155	579.8	36.10	0.7996	-----	0.6035
30G	10.02.81	56.0	--	40.0	0.7575	-----	0.2425					
IL	07.10.80	--	81	123	-----	0.6766	0.3234	581.5	48.00	-----	1.2652	1.1670
IG	07.10.80	--	44	116	-----	0.5519	0.4481					
III	10.10.80	--	41	150	-----	0.5265	0.4735	580.7	47.30	-----	1.3477	1.2746
IIIG	10.10.80	--	32	161	-----	0.4441	0.5559					
IIIL	13.10.80	--	32	157	-----	0.4505	0.5495	581.1	47.00	-----	1.3787	1.2330
IIIG	13.10.80	--	26	167	-----	0.3833	0.6167					
IVL	18.10.80	--	23	180	-----	0.4183	0.5817	580.1	47.00	-----	1.4250	1.1911
IVG	18.10.80	--	35	177	-----	0.3684	0.6316					
V L	24.10.80	--	18	163	-----	0.3044	0.6956	580.3	47.15	-----	1.8013	1.0110
V G	24.10.80	--	22	170	-----	0.3397	0.6603					

TABLA No. 6

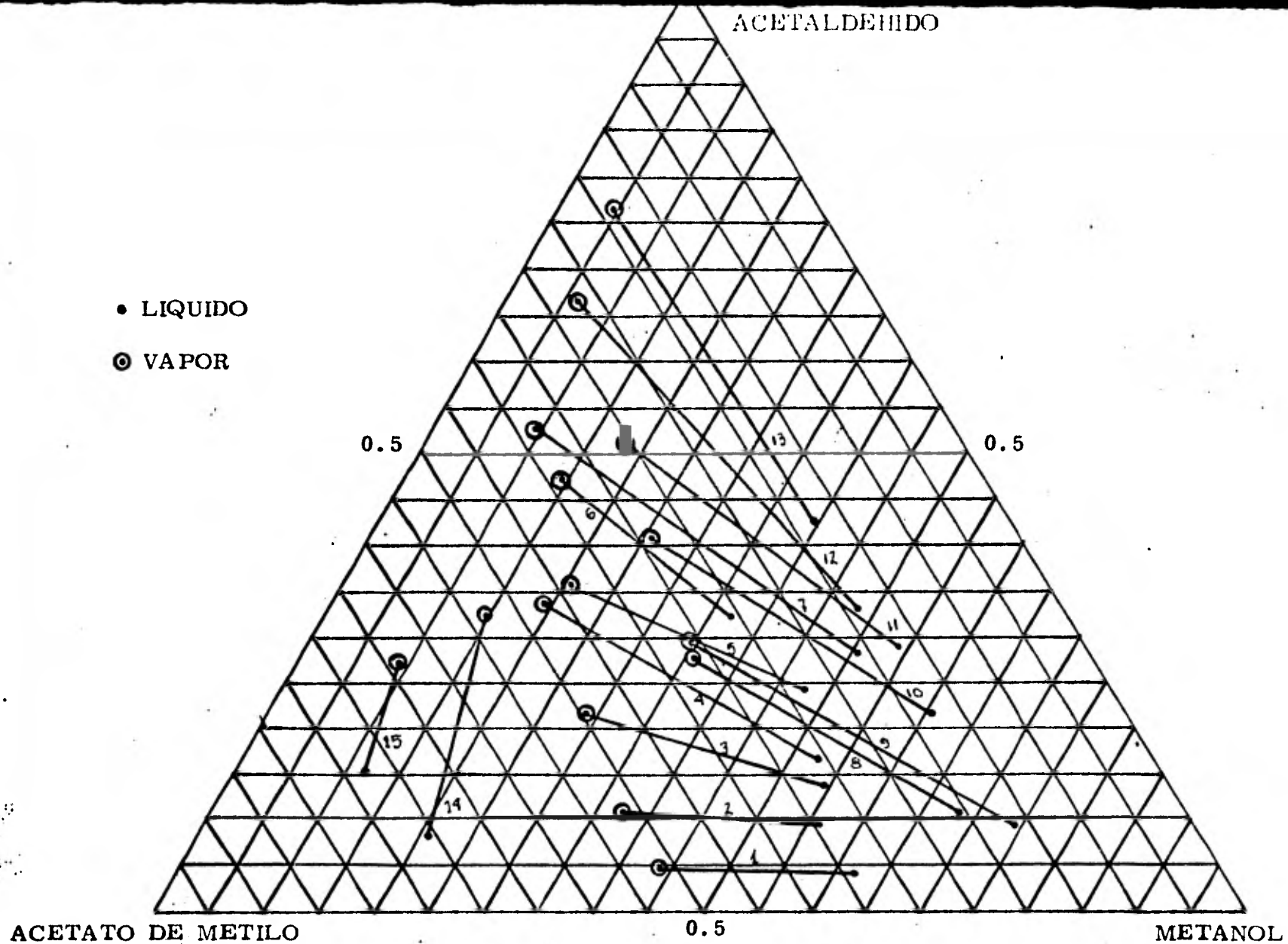
Resultados relativos al equilibrio Líquido-Vapor para el sistema Metanol-Acetato de Metilo-Acetaldehído, -
obtenidos mediante el modelo de equilibrio líquido-vapor de Van Laar modificado por Carlson-Colbur. Para
una presión promedio de 581 mmHg. Se muestran los puntos que abarca fracciones molares de Acetaldehído
entre 0.0448 y 0.4195.

Xald	Xacet	Xmet	Yald	Yacet	Ymet	T°K	PmmHg
0.0448	0.2860	0.6692	0.0693	0.4785	0.4502	321.50	581.1
0.0947	0.2715	0.6338	0.1446	0.4444	0.4208	321.00	580.6
0.1367	0.2630	0.6003	0.2043	0.4172	0.3870	320.35	581.6
0.1736	0.2600	0.5634	0.2531	0.3975	0.3530	319.50	580.5
0.2405	0.2810	0.4785	0.3314	0.3920	0.2821	317.80	580.5
0.2838	0.3260	0.3902	0.3722	0.4149	0.2212	316.60	582.7
0.3281	0.2400	0.4319	0.4421	0.3222	0.2432	317.05	581.4
0.0934	0.2100	0.6966	0.1492	0.3684	0.4869	322.40	582.0
0.1060	0.2315	0.6625	0.1647	0.3901	0.4471	321.50	581.1
0.2179	0.2016	0.5805	0.3240	0.3179	0.3670	320.00	581.0
0.2840	0.1730	0.5430	0.4115	0.2628	0.3291	319.05	580.1
0.3342	0.1830	0.4828	0.4666	0.2615	0.2791	317.90	580.1
0.4195	0.1583	0.4222	0.5653	0.2129	0.2313	316.70	580.0
0.0869	0.2990	0.6141	0.1296	0.4731	0.3972	320.35	581.4
0.1595	0.2500	0.5905	0.2356	0.3909	0.3739	320.00	582.5

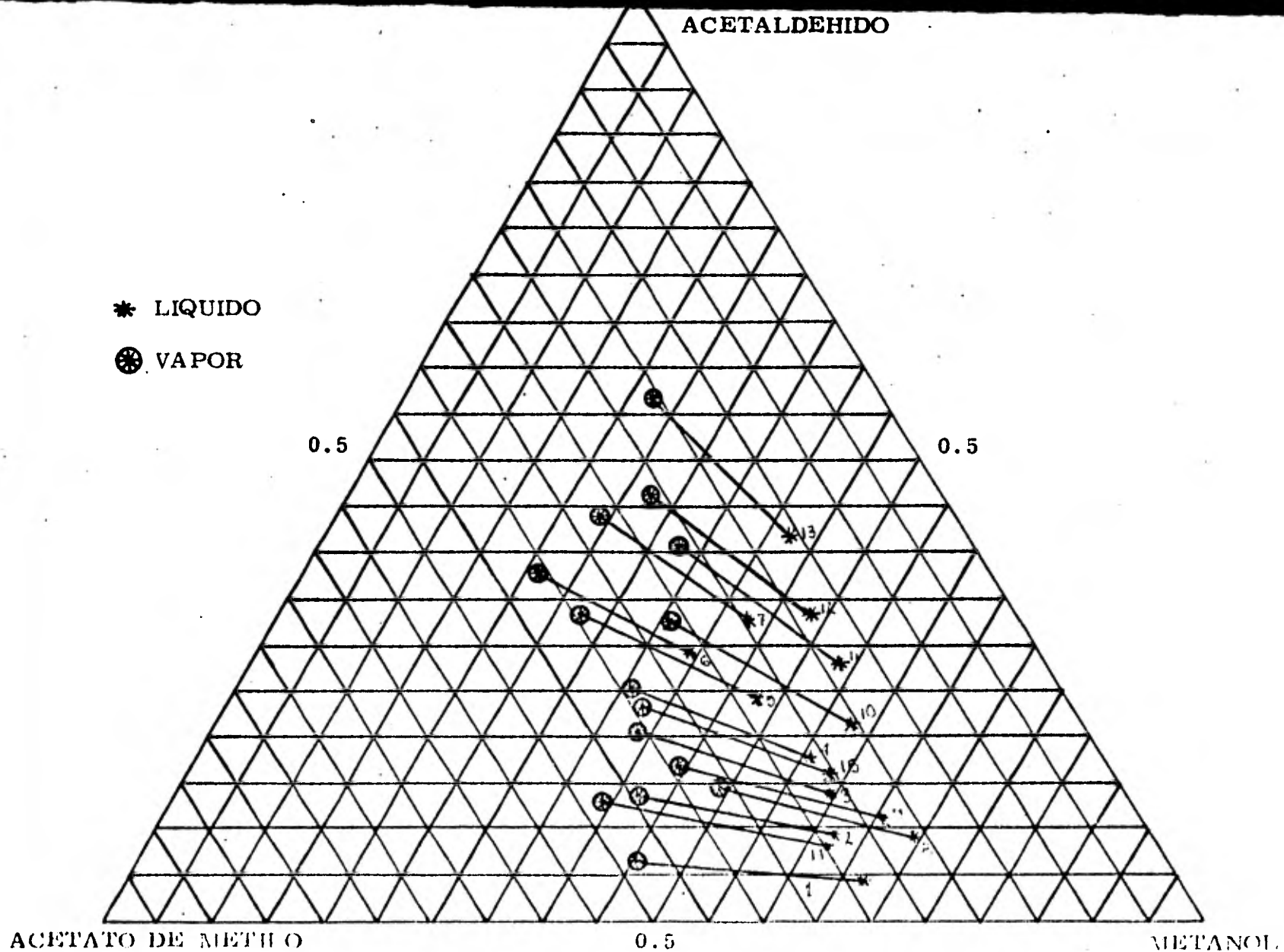
TABLA No. 7.

Datos de la curva de equilibrio Líquido-Vapor para el sistema Metanol-Acetato de Metilo-Acetaldehído, - calculados por la ecuación de Van Laar. A una presión constante de 581.5 mmHg y a una temperatura - constante de 321.5°K. El intervalo de concentración molar del Acetaldehído en el sistema está entre 0.0448 y 0.7829.

Xald	Xacet	Xmet	Yald	Yacet	Ymet	T(°K)	PmmHg
0.0448	0.3100	0.6452	0.0467	0.5161	0.4387	321.5	581.5
0.0947	0.2916	0.6137	0.0988	0.4859	0.4173	321.5	581.5
0.1367	0.2788	0.5845	0.1428	0.4695	0.3980	321.5	581.5
0.1736	0.2603	0.5661	0.1816	0.4349	0.3852	321.5	581.5
0.2838	0.2153	0.5009	0.2980	0.3615	0.3406	321.5	581.5
0.3342	0.2016	0.4642	0.3516	0.3383	0.3158	321.5	581.5
0.4195	0.1652	0.4153	0.4433	0.2790	0.2817	321.5	581.5
0.5417	0.1145	0.3438	0.5770	0.1953	0.2307	321.5	581.5
0.6631	0.0650	0.2719	0.7152	0.1125	0.1778	321.5	581.5
0.7829	0.0095	0.2076	0.8615	0.0169	0.1254	321.5	581.5



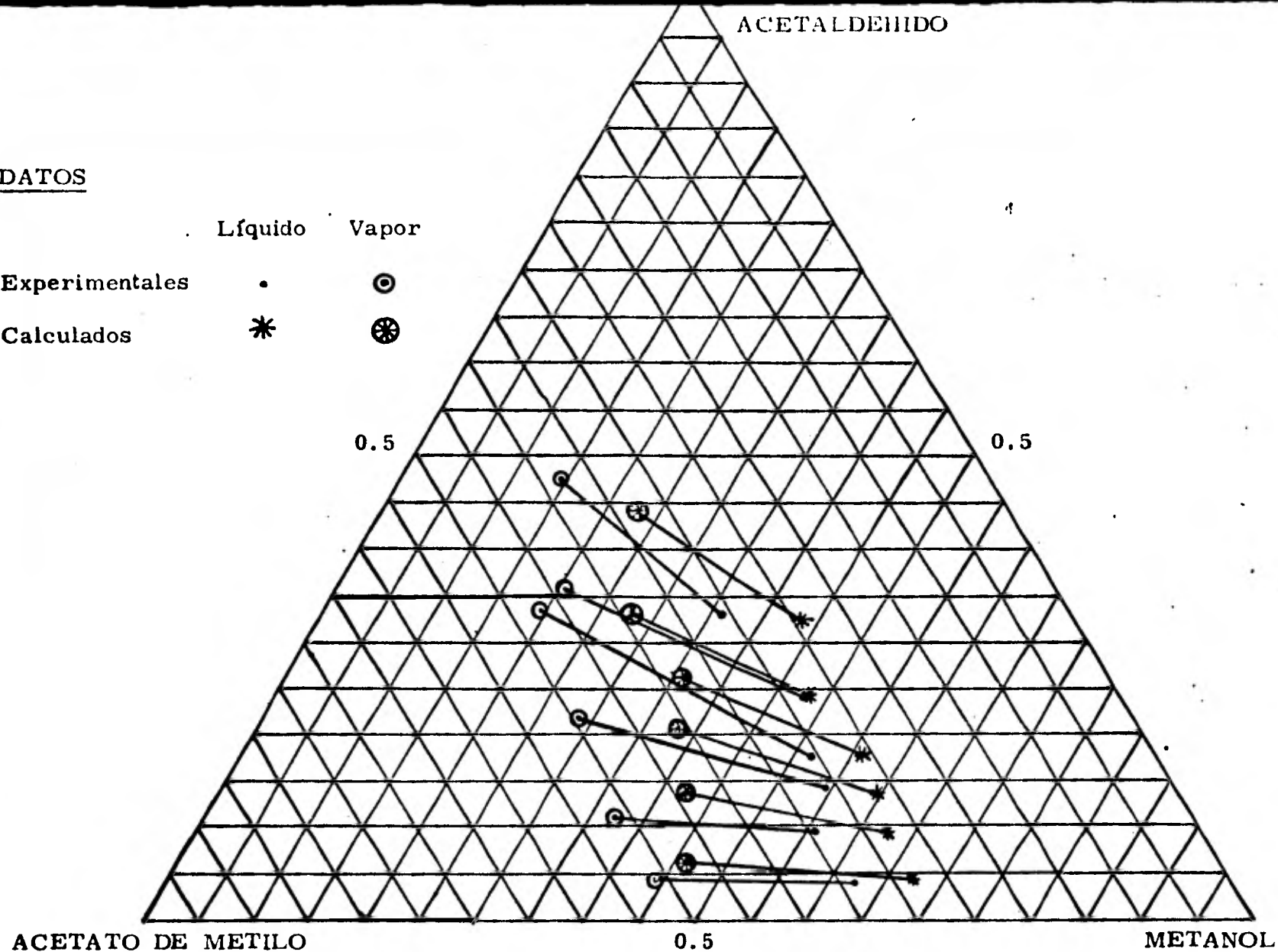
GRAFICA No. 4. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR METANOL-ACETATO DE METILO-ACETALDEHIDO
 P = 581 mmHg RESULTADOS EXPERIMENTALES.



GRAFICA No. 5. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR METANOL-ACETATO DE METILO-ACETALDEHIDO
 P = 581 mmHg. RESULTADOS CALCULADOS POR LA ECUACION DE VAN LAAR AJUSTADA A LOS
 RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DE ESTE SISTEMA.

DATOS

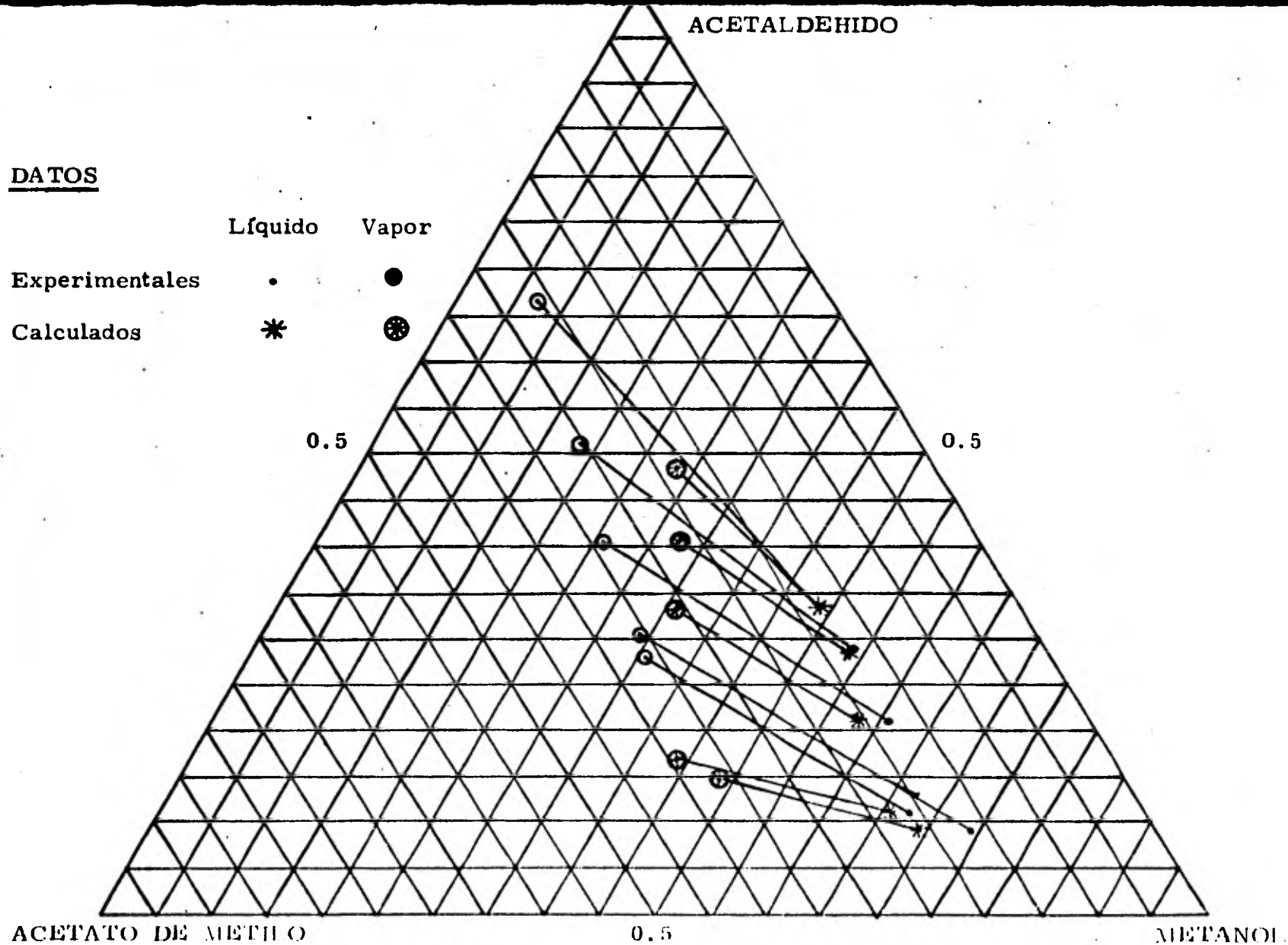
	Líquido	Vapor
Experimentales	•	⊙
Calculados	*	⊗



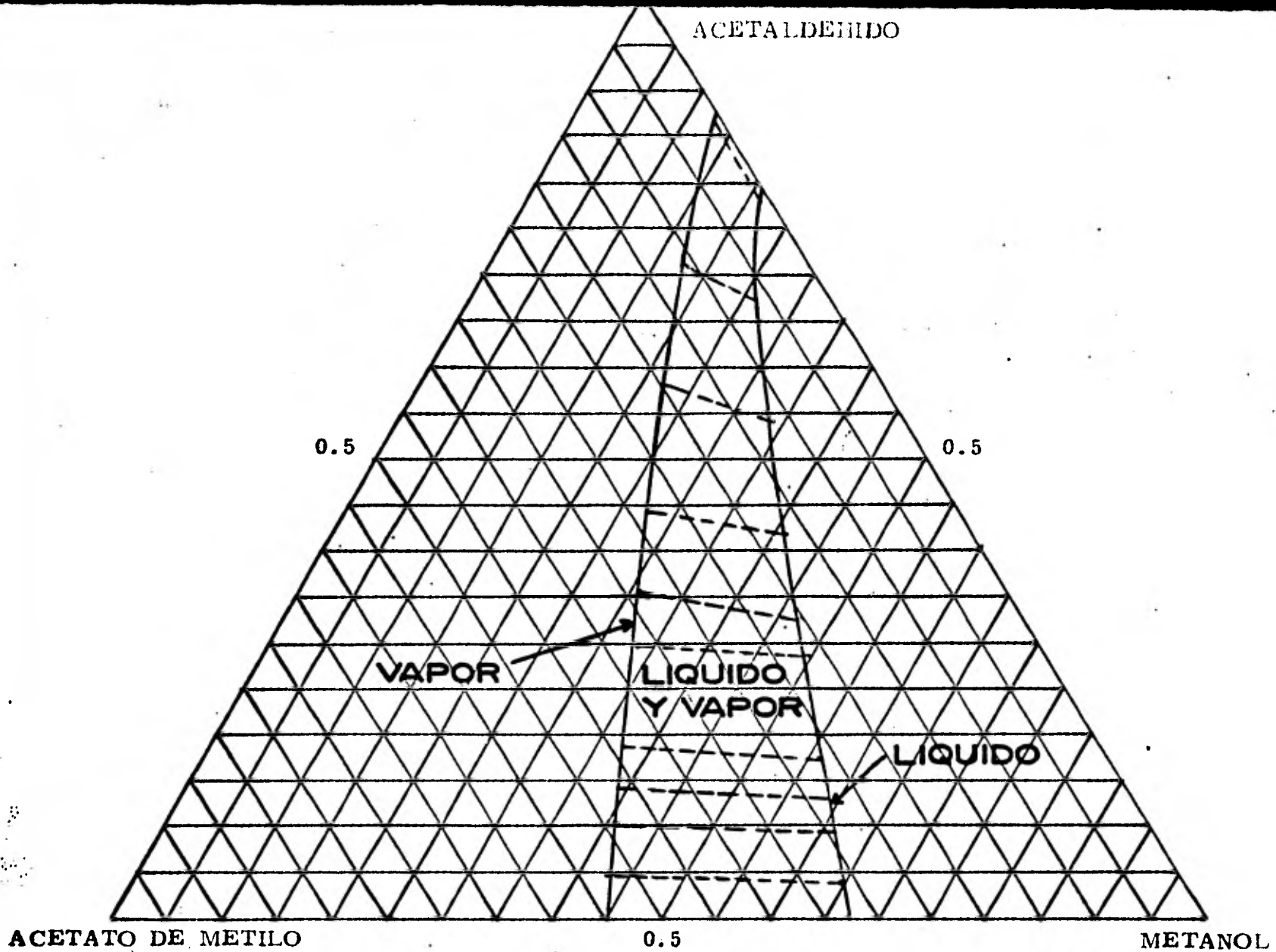
GRAFICA No. 6. COMPARACION DE RESULTADOS PARA EL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA METANOL-ACETATO DE METILO-ACETALDEHIDO. P = 581 mmHg EXPERIMENTALES VS CALCULADOS POR LA ECUACION DE VAN LAAR.

DATOS

	Líquido	Vapor
Experimentales	•	●
Calculados	*	⊗



GRAFICA No. 7. COMPARACION DE RESULTADOS PARA EL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA METANOL -ACETATO DE METHILO-ACETALDEHIDO. P = 581 mmHg EXPERIMENTALES VS. CALCULADOS POR LA ECUACION DE VAN LAAR.



GRAFICA No. 8. CURVA DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA METANOL-ACETATO DE METILO-ACETALDEHIDO CALCULADA POR EL AJUSTE DE LA ECUACION DE VAN LAAR MODIFICADA A LOS DATOS EXPERIMENTALES A UNA $P = 581.5$ mmHg y $T = 321.5^{\circ}\text{K}$.

ANALISIS DE CALCULOS

Y

DISCUSION DE RESULTADOS

De los resultados que se muestran en el capítulo anterior, se discuten su precisión y exactitud, así como su coherencia experimental. Se detalla un cálculo típico de los coeficientes de actividad y finalmente se plantea y analiza el método seguido para ajustar la ecuación de Van Laar a los resultados experimentales.

PRECISION.

Con el propósito de evaluar la precisión de los resultados, se llevaron a cabo tres experimentos similares y se compararon en términos de temperatura y composición del vapor para el sistema Metanol-Acetato de Metilo considerados a la misma presión.

El primer experimento arrojó los siguientes datos y resultados:

Presión	= 583.05 mmHg	
Temperatura	= 47.25 °C	
Xacetato de met	= 0.7611	
Yacetato de met	= 0.7256	1 - metanol
Xmetanol	= 0.2389	2 - acetato de metilo
Ymetanol	= 0.2744	
α_{21}	= 0.83001	
Cromatogramas	= VL y VG	31.10.80 (Figs. 73 y 74)

El segundo experimento arrojó los siguientes resultados:

Presión	= 583.13 mmHg	
Temperatura	= 47.75 °C	
Xacet. de met.	= 0.7808	
Xmetanol	= 0.2192	1 - metanol
Yacet. de met.	= 0.7307	2 - acetato de metilo
Ymetanol	= 0.2693	
α_{21}	= 0.76173	
Cromatogramas	= VL y VG	04.11.80 (Figs. 75 y 76)

El tercer experimento arrojó los siguientes datos y resultados:

Presión	= 583.8 mmHg	
Temperatura	= 48.0 °C	
Xacet. de met.	= 0.7727	
X metanol	= 0.2273	1 - metanol
Yacet. de met.	= 0.7243	2 - acetato de metilo
Ymetanol	= 0.2575	
α_{21}	= 0.7728	
Cromatogramas	= VL y VG	06.11.80 (Figs. 77 y 78)

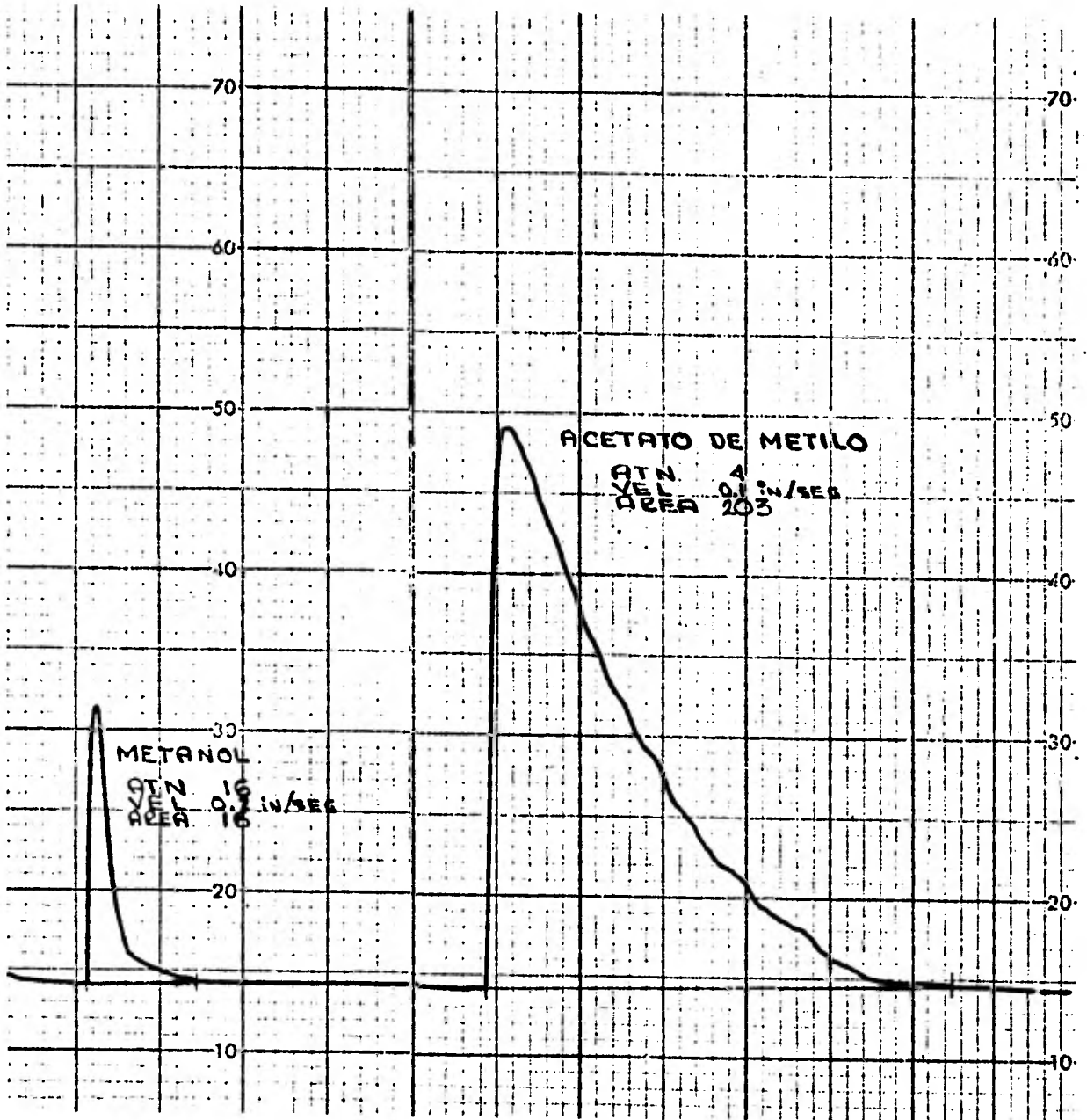


FIG. 73 CROMATOGRAMA DE MUESTRA, PARA PRUEBAS DE PRECISION Y EXACTITUD M VL 31.10.80

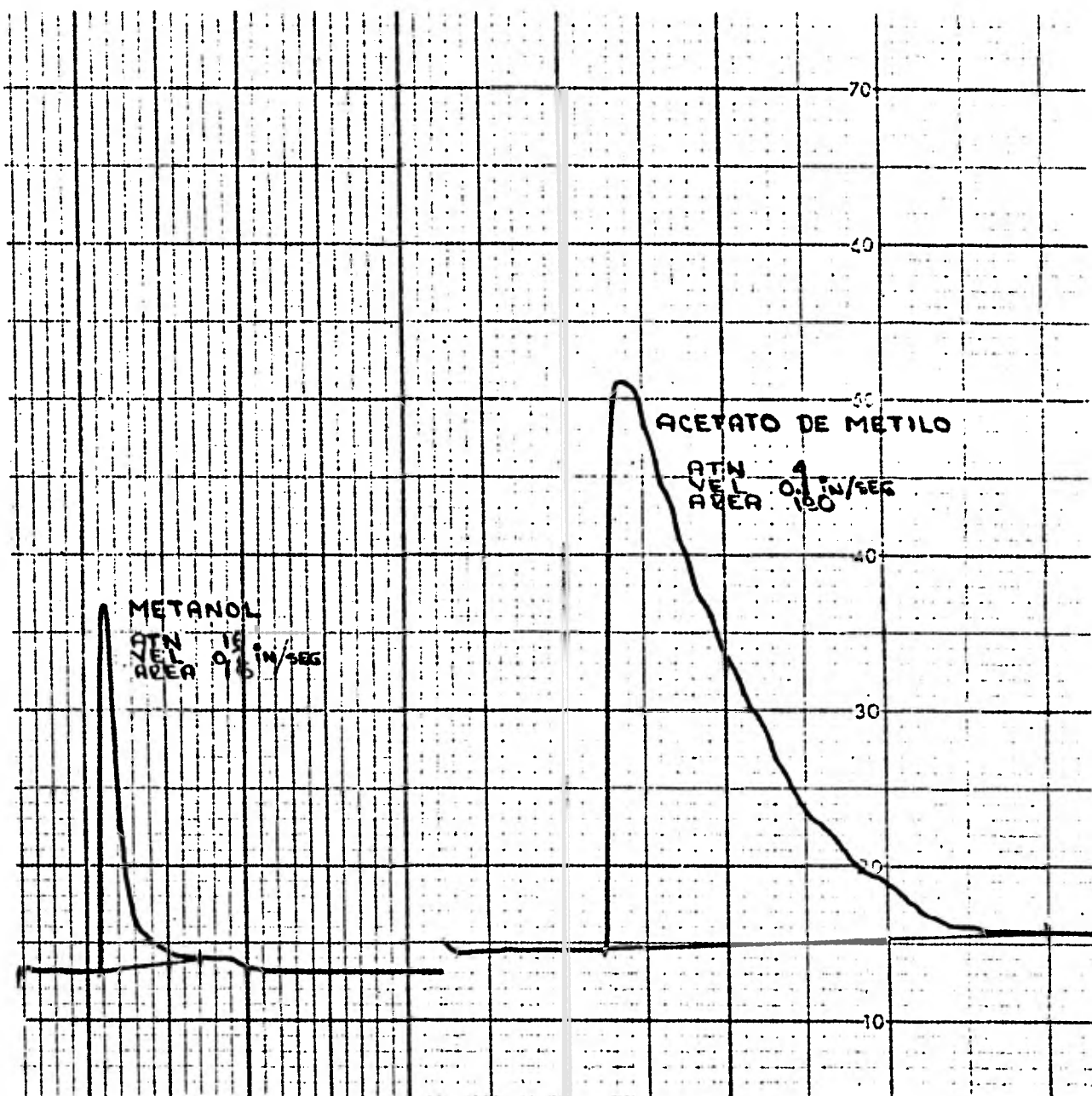


FIG. 74 CROMATOGRAMA DE MUESTRA, PARA PRUEBAS DE PRECISION Y EXACTITUD M VG 31.10.80

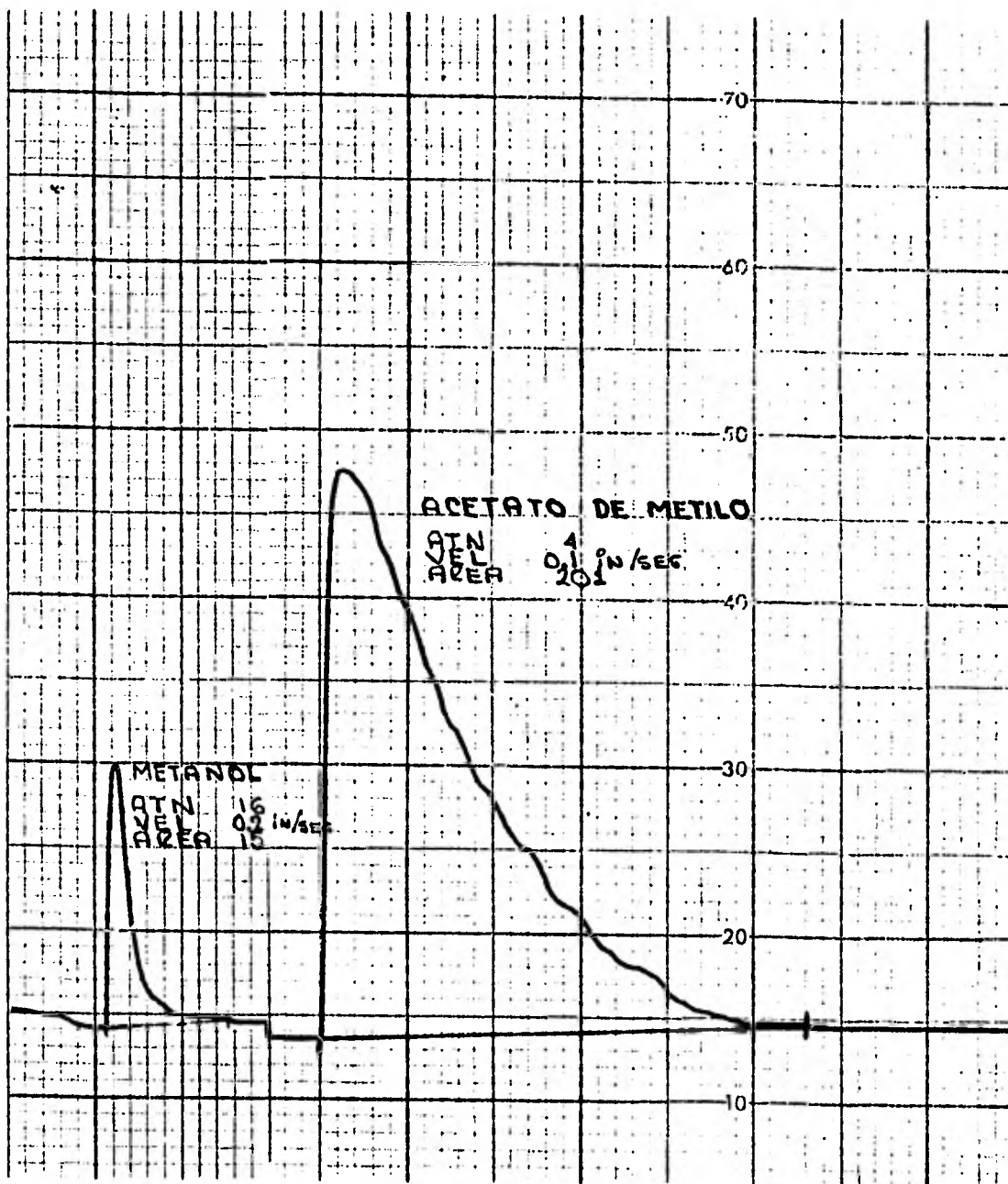


FIG. 75 CROMATOGRAMA DE MUESTRA, PARA PRUEBAS DE PRECISION Y EXACTITUD M VL 04.11.80

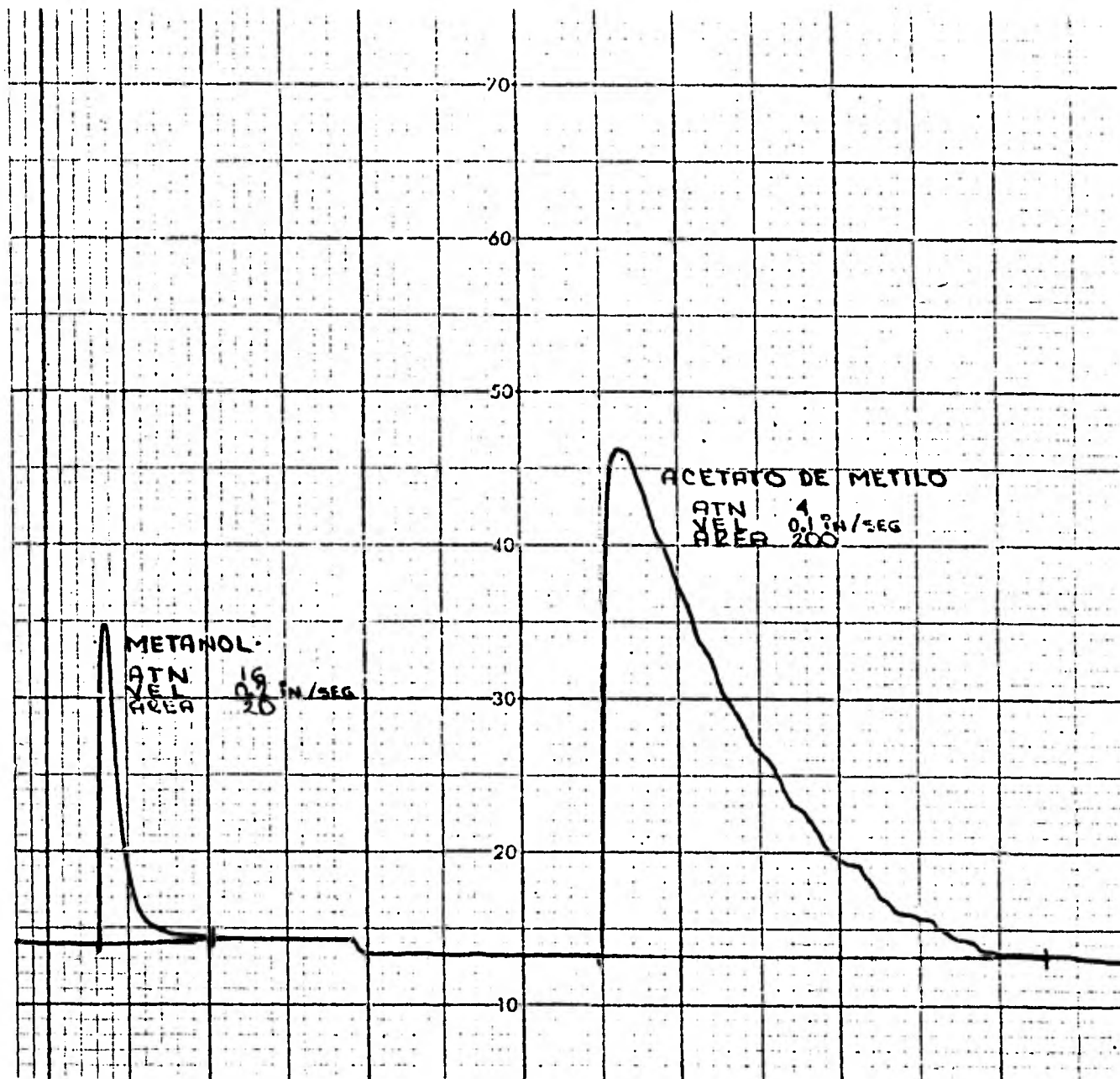


FIG. 76 CROMATOGRAMA DE MUESTRA, PARA PRUEBAS DE PRECISION Y EXACTITUD M VG 04.11.80

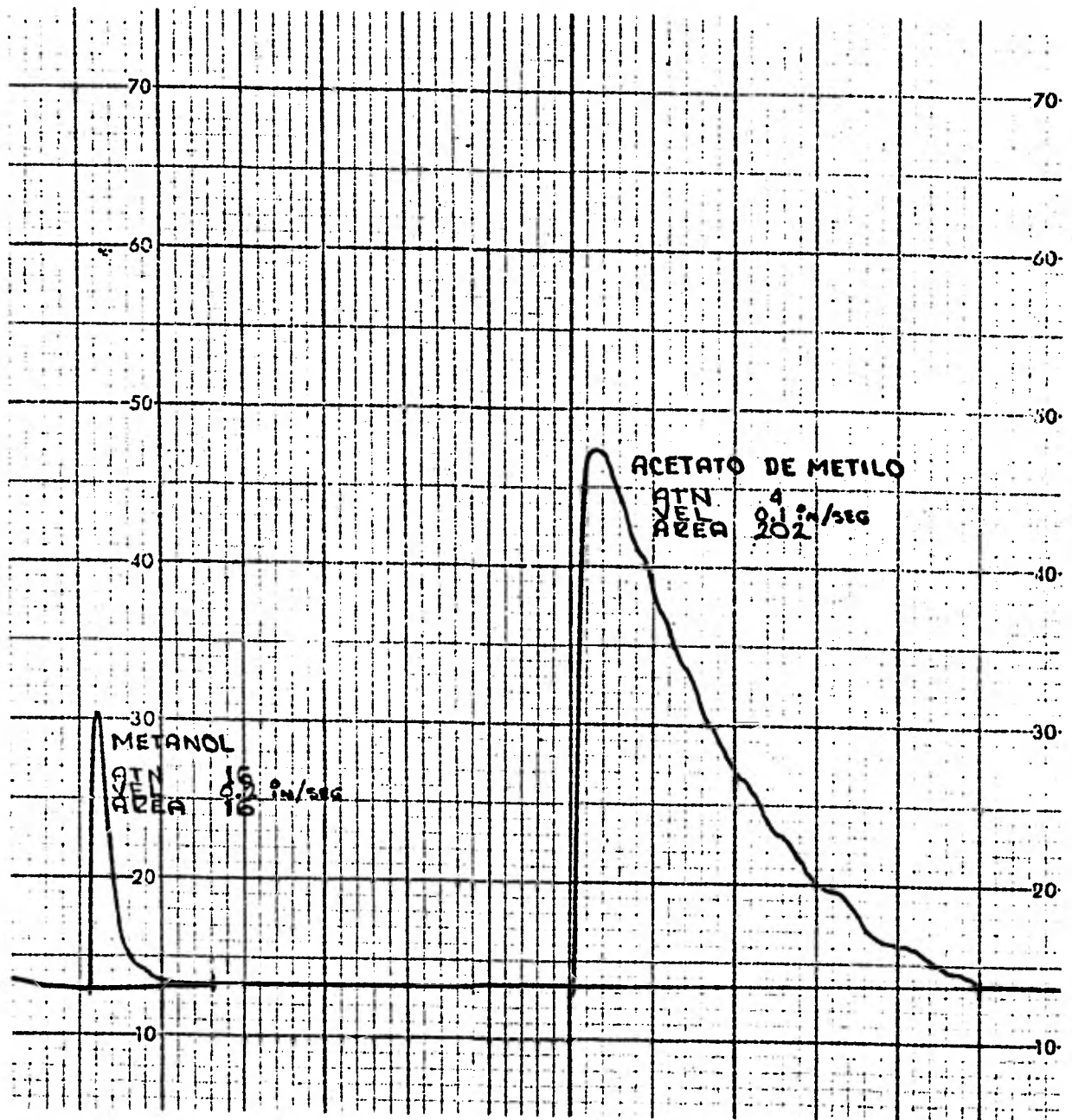


FIG. 77 CROMATOGRAMA DE MUESTRA, PARA PRUEBAS DE PRECISION Y EXACTITUD M VL 06.11.80

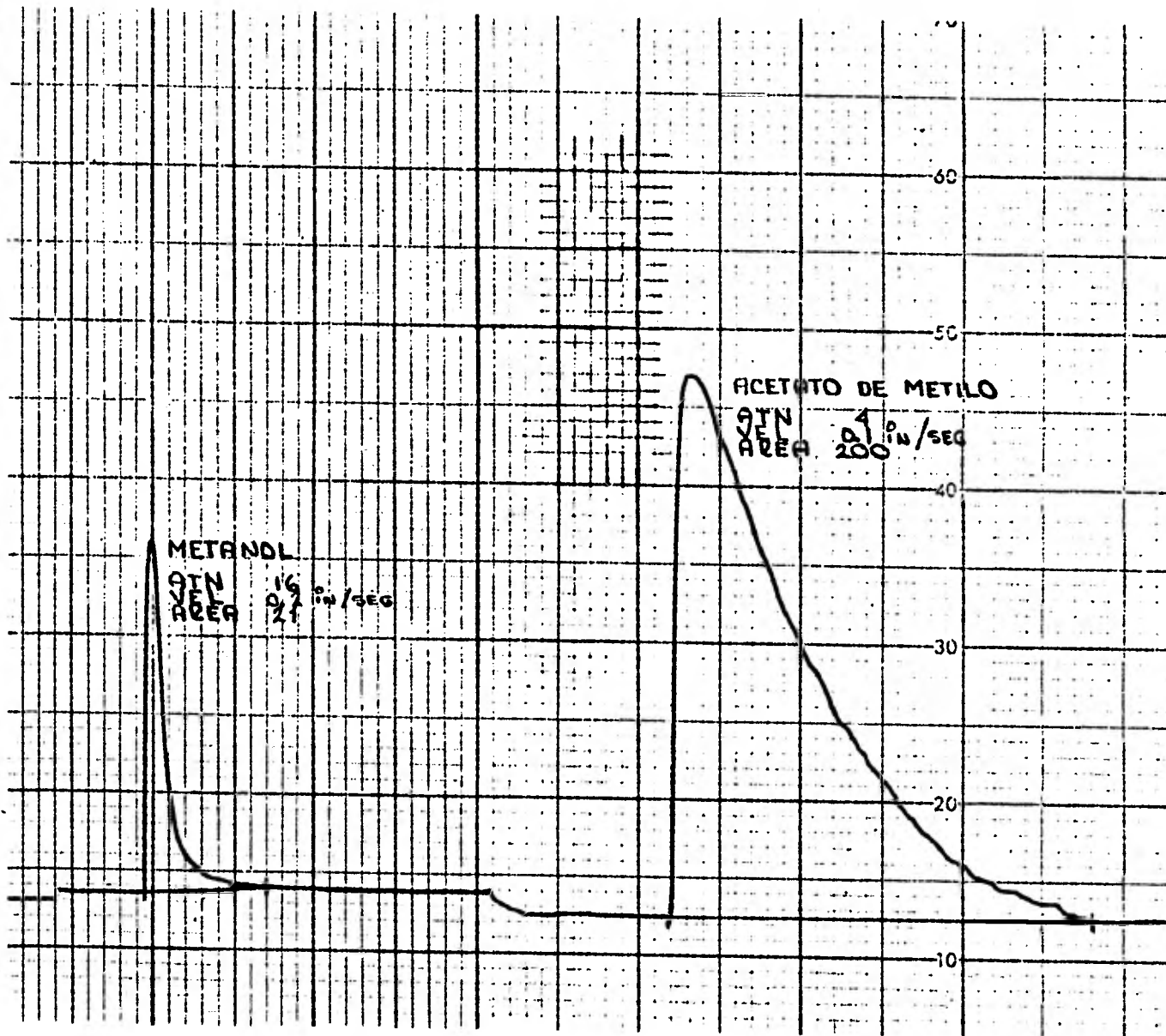


FIG. 78 CROMATOGRAMA DE MUESTRA, PARA PRUEBAS DE PRECISION Y EXACTITUD M VG 06.11.80

La precisión relativa de los experimentos se estima dividiendo la mitad de los límites de las α 's entre el valor promedio de ellas, así obtenemos

$$\% \text{ error} = \frac{\text{mitad de los límites } \alpha \text{'s}}{\text{media de } \alpha \text{'s}}$$

$$\% \text{ error} = \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} 4.33$$

EXACTITUD.

Se emplearon dos de los tres experimentos que sirvieron de base para determinar la precisión de los resultados del equilibrio líquido-vapor, para evaluar la exactitud de los mismos. La evaluación se hizo comparando los resultados experimentales de esta tesis, ligeramente ajustados para hacer coincidir la presión y la fracción molar del estado líquido, con los resultados publicados por Dovrosedov (3) que presentan una diferencia de $\pm 2\%$ con los de Nagata (2).

Los resultados del primer experimento fueron tomados de las muestras VL y VG del 4/Nov/80, que se refieren a las fases líquido-vapor en equilibrio respectivamente y que fueron:

Presión = 583.13 mmHg

T eb = 47.75 °C

$$X_{\text{acet}} = 0.7808$$

$$Y_{\text{acet}} = 0.7307$$

Se sabe que a 600 mmHg el azeotropo tiene una temperatura de ---
47.25 °C y $X_2=Y_2 = 0.6780$. Usando estos datos y la ecuación de
Van Laar modificada por Carlson-Colburn para coeficientes de acti-
vidad, y evaluando sus constantes, tenemos:

$$\log \gamma_2 = \frac{A}{\left[\left(\frac{A}{B} \right) \left(\frac{X_2}{X_1} \right) + 1 \right]^2}$$

$$\log \gamma_1 = \frac{B}{\left[\left(\frac{B}{A} \right) \left(\frac{X_1}{X_2} \right) + 1 \right]^2}$$

$$A = 0.471076$$

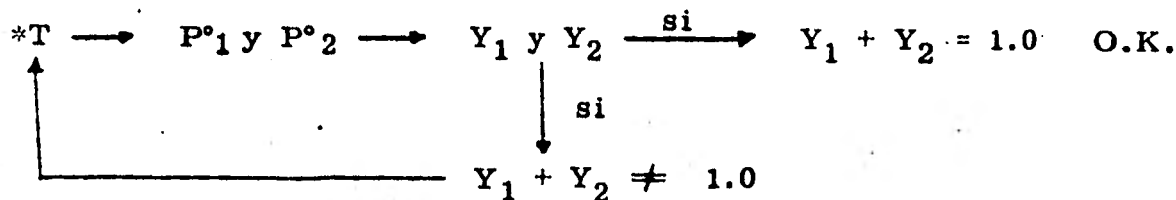
$$B = 0.483047$$

Usando este modelo de coeficientes de actividad, se calculó T e
Y predicho a una presión P = 583.13 mmHg. Los resultados ob-
tenidos y el método usado fue el siguiente:

Partiendo de la ecuación 25, que nos define el equilibrio líquido---

vapor, el método seguido es:

$$P_T Y_i = \gamma_i X_i P_i^{\circ} \implies Y_i = \frac{\gamma_i X_i P_i^{\circ}}{P_T}$$



* Supuesto.

Para el cálculo de los coeficientes de actividad tenemos:

$$\log \gamma_2 = \frac{0.471076}{\left[\left(\frac{0.471076}{0.483047} \right) \left(\frac{X_2}{X_1} \right) + 1 \right]^2}$$

$$\log \gamma_1 = \frac{0.483047}{\left[\left(\frac{0.483047}{0.471076} \right) \left(\frac{X_1}{X_2} \right) + 1 \right]^2}$$

Y para el cálculo de las presiones de vapor tenemos:

Para el Metanol*:

$$P^{\circ}(\text{atm}) = 49.951322 - \frac{5970.8229}{T(^{\circ}\text{K})} + 0.004250 T(^{\circ}\text{K}) - 5.7920 \ln T(^{\circ}\text{K})$$

Para el Acetato de Metilo*:

$$P^{\circ}(\text{atm}) = 115.524640 - \frac{7240.8314}{T(^{\circ}\text{K})} + 0.020397 T(^{\circ}\text{K}) - 17.300005 \ln T(^{\circ}\text{K})$$

Ahora sustituyendo los valores del experimento del 4/Nov/80 tenemos:

$$\log Y_2 = \frac{0.471076}{\left[\left(\frac{0.471076}{0.483047} \right) \left(\frac{0.7808}{0.2192} \right) + 1 \right]^2} = 0.023536$$

$$Y_2 = 1.05569$$

1 - metanol
2 - acetato

$$\log Y_1 = \frac{0.483047}{\left[\left(\frac{0.483047}{0.471076} \right) \left(\frac{0.2192}{0.7803} \right) + 1 \right]^2} = 0.2912356$$

$$Y_1 = 1.95539$$

$$Y_1 = \frac{1.95539 \times 0.2192 \times P_i}{583.13 \times 14.7/760} = 0.038002 P^{\circ}_1$$

$$Y_2 = \frac{1.05569 \times 0.7808 \times P_i}{583.13 \times 14.7/760} = 0.73081 P^{\circ}_2$$

* Ver apéndice 1 referencia 1:

Y con estas ecuaciones, se empieza el procedimiento iterativo, a --
saber:

T*	P° ₁	P° ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₁ +Y ₂
47.50	7.139	10.479	0.2713	0.7658	1.037
47.30	7.077	10.404	0.2689	0.7603	1.029
46.70	6.891	10.175	0.2618	0.7436	1.005 ← OK

Y considerando los valores obtenidos en el último renglón como los que cumplen la condición de igualdad, y comparando estos valores con los resultados experimentales directos, se obtiene un estimado de exactitud de $\pm 2.2\%$ con respecto a la temperatura y $\pm 1.7\%$ con respecto a la fracción molar Y₂.

También se hizo este cálculo para el experimento del día 31/Oct/80 y los resultados encontrados fueron:

$\pm 2.0\%$ de error para la temperatura y

$\pm 0.5\%$ de error para la fracción molar Y₂.

Se llevó a cabo un segundo cálculo para estimar la exactitud, basado en las muestras VL y VG del 6 de noviembre de 1980 que se --
refieren a las fases líquido y vapor en equilibrio respectivamente.--

Los resultados fueron:

Xacetato de metilo = 0.7727 (Fig. 77)

Yacetato de metilo = 0.7243 (Fig. 78)

Temperatura = 48.0 °C

Presión = 583.8 mmHg.

Los resultados obtenidos de la referencia mediante ajuste a las condiciones de dicho experimento fueron:

Xacetato de metilo = 0.7727

Yacetato de metilo = 0.7148

Temperatura = 47.26 °C

Presión = 583.8 mmHg.

Con estos resultados el estimado de exactitud fue:

± 1.54% en temperatura

± 1.31% en la fracción molar Yacetato de metilo.

Se tomó como resultado final de estimado de exactitud ± 3%.

Si se suma el estimado de precisión y exactitud, el error máximo esperado en los datos de equilibrio es de ± 7%. Como el -----

máximo error tolerado es de $\pm 10\%$ los resultados son satisfactorios. Por esta razón, no se ofrece un análisis ulterior de errores sistemáticos y aleatorios, con el objeto de mejorar la precisión -- y/o exactitud.

COHERENCIA DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES O
CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE LOS RESULTADOS.

A partir de la ecuación de Gibbs-Duhem, se puede desarrollar un procedimiento que nos permita comprobar la coherencia de los datos experimentales del equilibrio en binarios, líquido-vapor, así, una de las formas de escribir esta ecuación para un sistema binario es:

$$X_a \frac{d \ln \gamma_a}{dX_a} + X_b \frac{d \ln \gamma_b}{dX_a} = 0 \quad \dots A$$

6

$$\left[\frac{d}{dX_a} (X_a \ln \gamma_a) - \ln \gamma_a \frac{dX_a}{dX_a} \right] + \left[\frac{d}{dX_a} (X_b \ln \gamma_b) - \ln \gamma_b \frac{dX_b}{dX_a} \right] = 0$$

La combinación de términos, teniendo en cuenta que $dX_b/dX_a = -1$, da

$$\frac{d}{dX_a} (X_a \ln \gamma_a + X_b \ln \gamma_b) = \ln \gamma_a - \ln \gamma_b$$

integrando desde $X_a = 1$, se obtiene

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_a}{\gamma_b} dX_a = (X_a \ln \gamma_a + X_b \ln \gamma_b)_{X_a = 1} - (X_a \ln \gamma_a + X_b \ln \gamma_b)_{X_a = 0} = 0$$

$$= (\ln \gamma_a)_{X_a = 1} - (\ln \gamma_b)_{X_a = 0} = 0$$

Y para el caso común de $\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $X_i \rightarrow 1$, tenemos

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_b}{\gamma_a} dX_a = 0$$

Puede comprobarse la coherencia de los coeficientes de actividad experimentales, si están disponibles en todo el intervalo de concentración, según se muestra en la figura 1. El área neta bajo la curva puede ser igual a cero.

Esta comprobación se llama frecuentemente prueba integral, en vista de que se requiere datos sobre todo el intervalo de composición. Representa una condición necesaria, no suficiente, que deben satisfacer los datos experimentales.

También a partir de la ecuación de Gibbs-Duhem, se puede desarrollar una segunda comprobación, llamada prueba diferencial, que ----

se puede aplicar a cualquier composición específica. Reordenando la ecuación A , podemos obtener:

$$\frac{d \ln \gamma_b}{dX_b} = - \frac{X_a}{1-X_a} \frac{d \ln \gamma_a}{dX_b} \quad \dots B$$

Si se representan $\ln \gamma_b$ y $\ln \gamma_a$ en función de X_b , como se muestra en la figura 2, las pendientes en cualquier concentración dada, deben satisfacer la ecuación B .

PRUEBA INTEGRAL

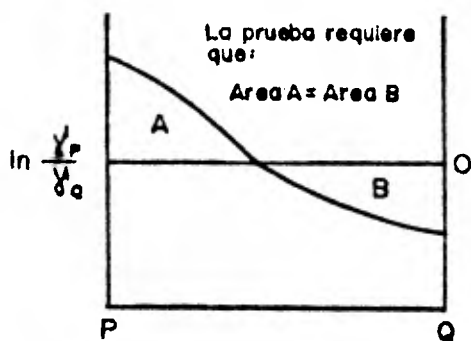


FIG. 1

PRUEBA DIFERENCIAL

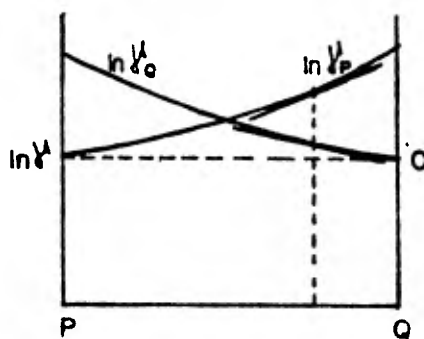


FIG. 2

PRUEBA INTEGRAL.

Esta prueba se llevó a cabo para los resultados obtenidos en el sistema Metanol-Acetato de metilo, por contemplar el mayor rango de concentraciones.

Así los datos utilizados son:

Xacetato	Xmetanol	γ_{acetato}	γ_{metanol}	$\gamma_{\text{acetato}}/\gamma_{\text{metanol}}$	$\ln \gamma_{\text{acet}}/\gamma_{\text{met}}$
0.3234	0.6766	1.4679	1.2652	1.1602	+0.1486
0.4735	0.5265	1.2746	1.3477	0.9458	-0.0558
0.5495	0.4505	1.2346	1.3787	0.8943	-0.1117
0.5817	0.4183	1.1911	1.4250	0.8359	-0.1793
0.6956	0.3044	1.0418	1.6343	0.6384	-0.4492
0.7384	0.2616	1.0610	1.6102	0.6589	-0.4171

Con estos datos, se efectúa la representación gráfica antes mencionada, y la cual se muestra en la Fig. 3.

Como se puede apreciar en la Fig. 3, aún cuando el intervalo de concentraciones es amplio, no es suficiente para esta prueba de coherencia experimental, sin embargo, nos permite observar que se presenta un error experimental, ya que el último punto inferior no sigue la trayectoria esperada. Una forma de evaluar la trayectoria definitiva, es conocer los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita, es decir, conocer los valores extremos en la gráfica. Este cálculo no se incluyó, por no haber visualizado este problema.

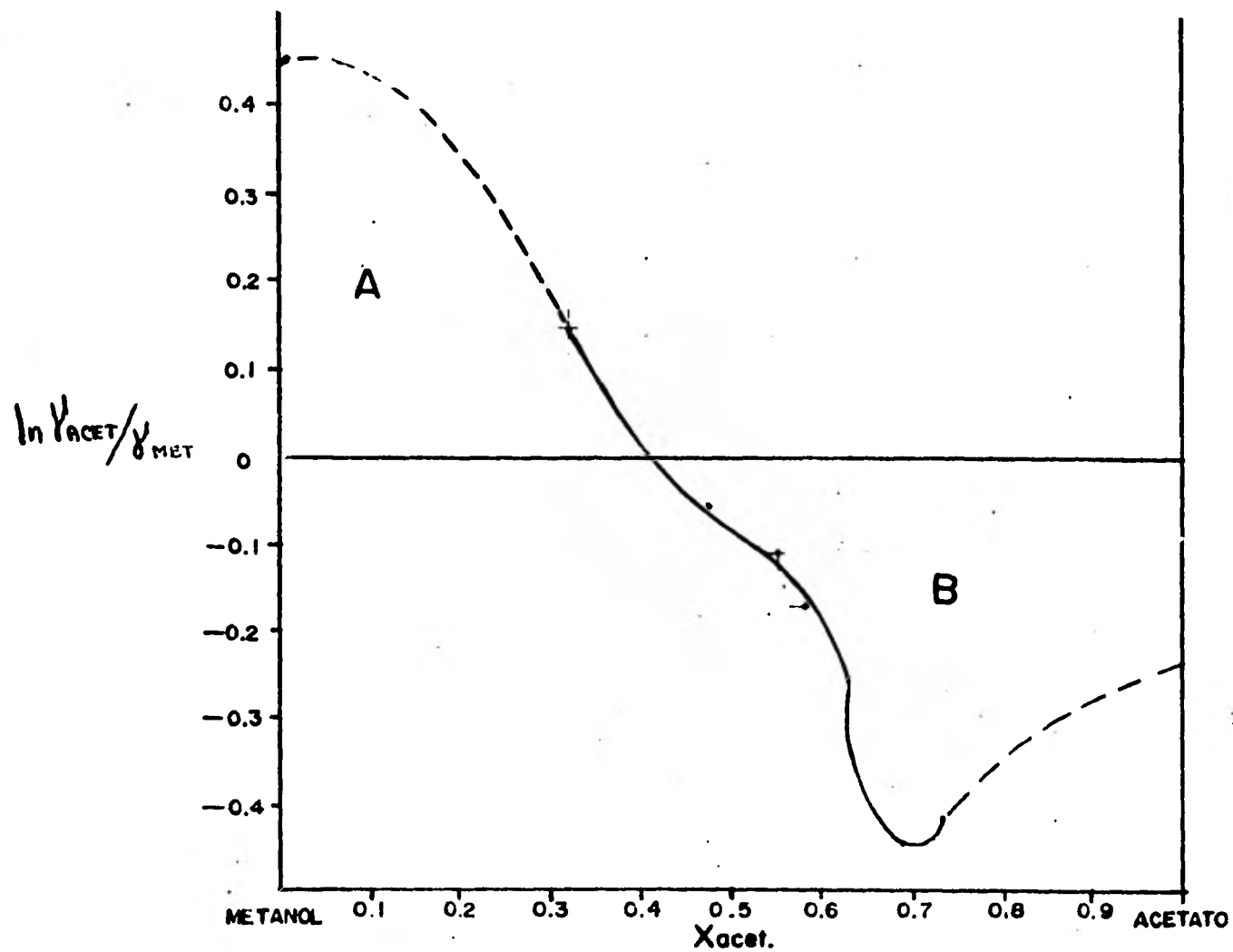


FIG. 3 PRUEBA INTEGRAL

Dado que esta prueba no fue muy contundente, entonces se procedió a realizar la prueba diferencial, ya que ésta no requiere el rango total de concentraciones. Se dice además que esta prueba aunque más rigurosa que la integral es una condición necesaria, pero no suficiente que deben satisfacer los datos experimentales.

PRUEBA DIFERENCIAL.

Para esta prueba también se emplearon los resultados obtenidos para el sistema Metanol-Acetato de metilo. Así los datos empleados son:

Xacetato	Xmetanol	γ acetato	γ metanol	$\ln \gamma$ acetato	$\ln \gamma$ metanol
0.3234	0.6766	1.4679	1.2652	0.3838	0.2352
0.4735	0.5265	1.2746	1.3477	0.2426	0.2984
0.5495	0.4505	1.2330	1.3787	0.2095	0.3211
0.5817	0.4183	1.1911	1.4250	0.1749	0.3542
0.6956	0.3044	1.0418	1.6343	0.0409	0.4912
0.7384	0.2616	1.0610	1.6102	0.0592	0.4764

Con estos datos, se efectúa la representación gráfica anteriormente mencionada, la cual se muestra en la Fig. 4 y sobre la que se hace el análisis requerido en esta prueba.

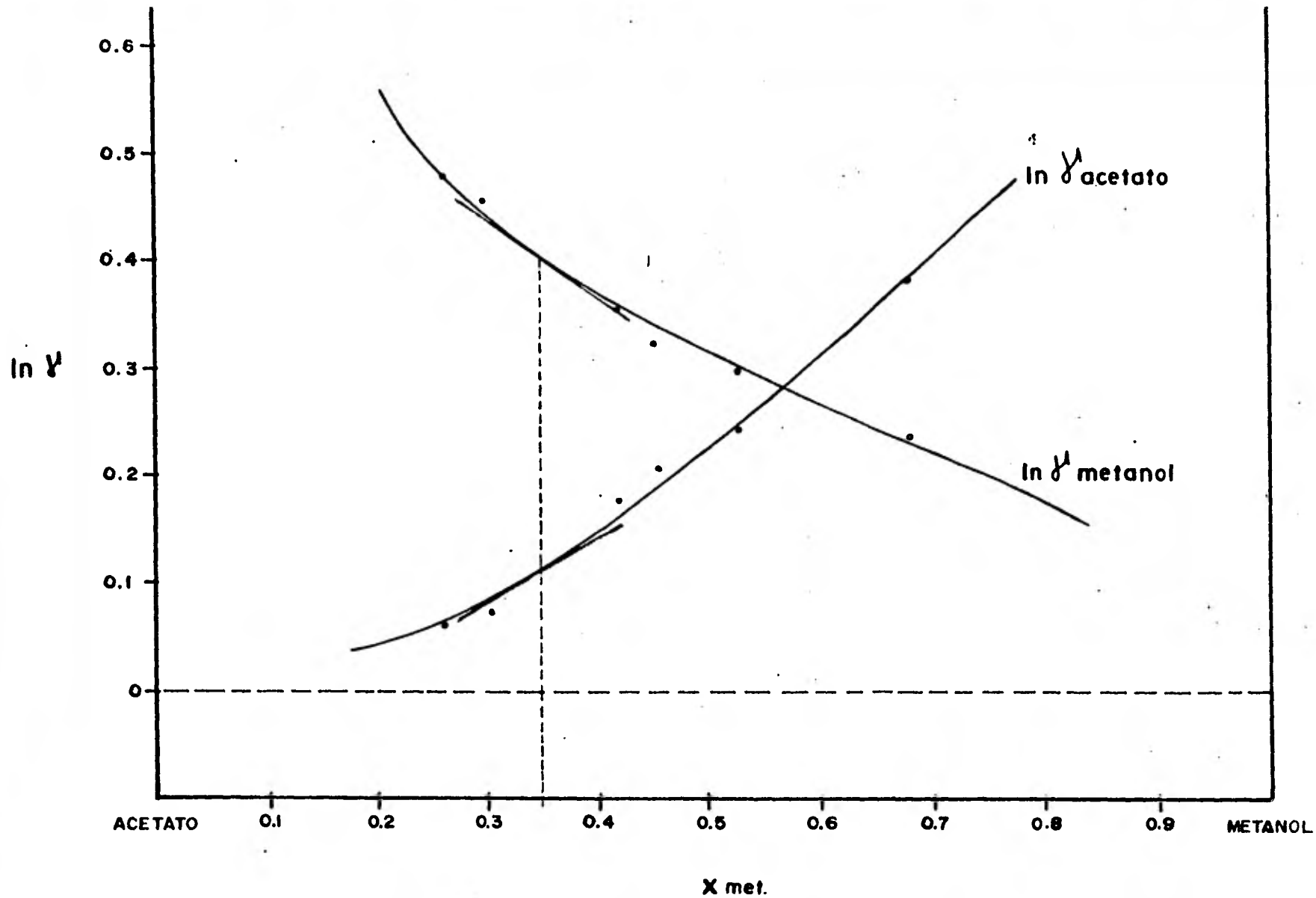


FIG. 4 PRUEBA DIFERENCIAL

Sobre la figura 4 y como se puede apreciar en ella, se determinaron las pendientes correspondientes; y empleando la ecuación

$$\frac{d \ln Y_b}{d X_b} = - \frac{X_a}{1-X_a} \frac{d \ln Y_a}{d X_b}$$

se comprobó que cumplieron con ésta, ya que éste es el requisito de la prueba. Así pues, los resultados obtenidos son:

Para una $X_{acet} = 0.65$

$$\frac{d \ln Y_{met}}{d X_{met}} = -0.910 \quad \text{y} \quad \frac{d \ln Y_{acet}}{d X_{met}} = 0.50$$

$$\frac{d \ln Y_{met}}{d X_{met}} = - \frac{0.65}{1-0.65} \quad (0.05)$$

$$\frac{d \ln Y_{met}}{d X_{met}} = -0.930$$

Este resultado es definitivamente aceptable, y la pequeña diferencia se puede deber a pequeños errores en el trazo de la curva o bien, que en realidad se tiene esa incongruencia, (2%) en la obtención de los resultados experimentales.

De esta manera queda comprobado, que los resultados obtenidos - durante la experimentación son coherentes y junto con los errores anteriormente cuantificados, se demuestra que los resultados son - aceptables y confiables.

CALCULO TIPICO DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.

Se ejemplifican las corridas números 5L 28.11.80 y 5G 28.11.80.

La ecuación que se usó para calcular el coeficiente de actividad fue:

$$\gamma_i = \frac{Y_i P_i}{X_i P_i}$$

Para estas corridas, las áreas determinadas (con planímetros) - de los cromatogramas para los diferentes componentes fueron:

Fase Líquida:

Metanol	38.0
Acetato	46.2
Aldehído	7.0

Fase Gaseosa:

Metanol	18.0
Acetato	62.0
Aldehído	11.8

Como las curvas de calibración están hechas en términos de relaciones de áreas y relaciones de pesos, se calcularon las áreas -- relativas y los resultados fueron:

Fase Líquida:

$$\text{Area Acetato/Area Metanol} = 1.2158$$

$$\text{Area Aldehído/Area Metanol} = 0.1842$$

Fase Gaseosa:

$$\text{Area Acetato/Area Metanol} = 3.4444$$

$$\text{Area Aldehído/Area Metanol} = 0.6556$$

A continuación utilizando las curvas de calibración, se calculan las relaciones de fracción en peso con respecto al metanol, los resultados fueron:

Fase Líquida:

$$\text{Wacetato/Wmetanol} = 1.2871$$

$$\text{Waldehído/Wmetanol} = 0.3388$$

Fase Gaseosa:

$$\text{Wacetato/Wmetanol} = 3.9972$$

$$\text{Waldehído/Wmetanol} = 1.0463$$

Estas relaciones se pueden transformar fácilmente en fracciones --
mol usando la fórmula

$$X_i = (W_i/M_i) / \sum_j (W_j/M_j)$$

Los resultados obtenidos fueron:

Fase Líquida:

Xacetato	=	0.3155
Xmetanol	=	0.5479
Xaldehído	=	0.1367

Fase Gaseosa:

Yacetato	=	0.4954
Ymetanol	=	0.2865
Yaldehído	=	0.2181

Se obtuvo que la temperatura de este experimento (ver Tabla No. 5) fue de 47.35°C. A esta temperatura, se obtienen las presiones de vapor de los componentes puros, mediante las ecuaciones correspondientes:

$$*\ln P_{\text{metanol}} (\text{atm}) = 49.951322 - \frac{5970.8229}{T(^{\circ}\text{K})} + 0.00425 T(^{\circ}\text{K}) - 5.792 \ln T(^{\circ}\text{K})$$

* Ver apéndice 1 referencia 1.

$$*\ln P^{\circ}\text{acetato (atm)} = 115.524640 - \frac{7240.8314}{T(^{\circ}\text{K})} + 0.020397 T(^{\circ}\text{K})$$

$$-17.300005 \ln T(^{\circ}\text{K})$$

$$** \log P^{\circ}\text{aldehído (psi)} = 4.15766 - \frac{510.4720}{(T(^{\circ}\text{C}) + 150.5)}$$

Las presiones de vapor fueron:

$P^{\circ}\text{metanol}$	=	0.4761 atm	=	361.84 mmHg
$P^{\circ}\text{acetato}$	=	0.7012 atm	=	532.91 mmHg
$P^{\circ}\text{aldehído}$	=	2.5719 atm	=	1954.64 mmHg.

La presión del experimento fue: 581 mmHg (ver Tabla No. 5).

Usando la ecuación 1 se calculan los coeficientes de actividad

$$\gamma_{\text{acetato}} = \frac{0.4954 \times 581.6 \text{ mmHg}}{0.3155 \times 532.91 \text{ mmHg}} = 1.7137$$

$$\gamma_{\text{metanol}} = \frac{0.2865 \times 581.6 \text{ mmHg}}{0.5479 \times 361.84 \text{ mmHg}} = 0.8405$$

$$\gamma_{\text{aldehído}} = \frac{0.2181 \times 581.6 \text{ mmHg}}{0.1367 \times 1954.64 \text{ mmHg}} = 0.4747$$

* Ver apéndice 1 referencia 1.

** Propiedades de líquidos y gases. Prausnitz.

Que son los resultados que aparecen para estas corridas en la Tabla No. 5.

AJUSTE DE LA ECUACION DE VAN LAAR A LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Para efectuar el ajuste, se empleó la información obtenida de los tres sistemas binarios, es decir, Acetato de Metilo-Acetaldehído, Acetato de Metilo-Metanol y Acetaldehído-Metanol.

El método seguido para el ajuste de los binarios fue:

Como primer punto se definieron las ecuaciones que habían de ser ajustadas:

$$\log \gamma_1 = \frac{AX_2^2}{\frac{A}{B}X_1 + X_2^2} \quad \log \gamma_2 = \frac{BX_1^2}{X_1 + \frac{B}{A}X_2^2}$$

Posteriormente, con la información experimental obtenida en esta tesis se corrió un programa de ajuste de parámetros, en el cual la ecuación definida en el punto anterior se había incluido. Este programa iterativo, obtiene los valores de los parámetros A y B --

que hace que la ecuación se ajuste con un error máximo de 1% --
a los resultados experimentales.

Para los tres binarios, los resultados finales obtenidos de los parámetros A y B de la ecuación de Van Laar modificada fueron:

Para el sistema Metanol-Acetato de Metilo

1 - Acetato de Metilo

2 - Metanol

$$\log \gamma_1 = \frac{0.503568 X_2^2}{\left[\frac{0.503568}{2.903584} X_1 + X_2 \right]^2}$$

$$\log \gamma_2 = \frac{2.903584 X_1^2}{\left[\frac{2.903584}{0.503568} X_1 + X_2 \right]^2}$$

Es decir:

$$A = 0.503568$$

$$B = 2.903584$$

Para el sistema Metanol-Acetaldehído

1 - Acetaldehído

2 - Metanol

$$\log \gamma_1 = \frac{-0.839669 X_2^2}{\left[\frac{-0.839669}{-56.946683} X_1 + X_2 \right]^2}$$

$$\log \gamma_2 = \frac{-56.946683 X_1^2}{\left[\frac{-56.946683}{-0.839669} X_2 + X_1 \right]^2}$$

Es decir:

$$A = -0.839669$$

$$B = -56.946683$$

Para el sistema Acetaldehído-Acetato de Metilo

1 - Acetaldehído

2 - Acetato de Metilo

$$\log \gamma_1 = \frac{-0.490845 X_2^2}{\left[\frac{-0.490845}{-12.821481} X_1 + X_2 \right]^2}$$

$$\log \gamma_2 = \frac{-12.821481 X_1^2}{\left[\frac{-12.821481}{-0.490845} X_1 + X_2 \right]^2}$$

Es decir:

$$A = -0.490845$$

$$B = -12.821481$$

Una vez obtenidos estos valores, se incluyeron en el modelo de -- Van Laar para sistemas ternarios y se calcularon, mediante otro programa iterativo, los valores de equilibrio correspondientes a las condiciones de Presión y Temperatura a las que se efectuaron los experimentos reportados en la Tabla No. 1.

Los resultados obtenidos, se muestran en la Tabla No. 6. En la Tabla No. 7 se muestran los resultados según este modelo para una Presión constante de 581.5 mmHg y una Temperatura constante de 321.5°C.

El modelo ternario de la ecuación de Van Laar empleado fue:

$$\log Y_1 = \frac{X_2^2 A_{12} \left(\frac{A_{21}}{A_{12}}\right)^2 + X_3^2 A_{13} \left(\frac{A_{31}}{A_{13}}\right)^2 + X_2 X_3 \frac{A_{21} A_{31}}{A_{12} A_{13}} \left(A_{12} + A_{13} - A_{32} \frac{A_{13}}{A_{31}}\right)}{\left[X_1 + X_2 \frac{A_{21}}{A_{12}} + X_3 \frac{A_{31}}{A_{13}} \right]^2}$$

Donde:

A_{12} = Coeficiente A del Sistema 1 - 2 para la ecuación de Van Laar modificada por Carlson-Colburn.

A_{21} = Coeficiente B del Sistema 1 - 2 para la ecuación de Van Laar modificada por Carlson-Colburn.

A_{23} = Coeficiente A del Sistema 2 - 3 para la ecuación de Van Laar modificada por Carlson-Colburn, y así sucesivamente para los demás coeficientes.

Para los componentes 2 y 3, la ecuación anterior se obtiene con la rotación de los subíndices, de acuerdo con la siguiente regla:



Entonces, el subíndice 1 es substituído por el 3, el 2 es substituído por el 1 y el 3 es substituído por el 2.

Los valores de los parámetros A_{12} , A_{21} , etc. para el sistema ---

estudiado en esta tesis fueron:

Sistema Acetaldehído-Acetato de Metilo-Metanol

1 - Acetaldehído

2 - Acetato de Metilo

3 - Metanol

$$A_{12} = -0.490845185$$

$$A_{21} = -12.82148173$$

$$A_{13} = -0.83966965$$

$$A_{31} = -56.9466830$$

$$A_{23} = 0.503568050$$

$$A_{32} = 2.903583646$$

Los dos programas de computación anteriormente citados, se muestran completos en el apéndice 4.

*Nota:

El primer programa fue realizado en lenguaje Fortran y el segundo en APL.

CONCLUSIONES
Y
RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados de la determinación experimental del equilibrio líquido-vapor del sistema Metanol-Acetato de Metilo-Acetaldehído mostrados en la gráfica 4, se puede apreciar claramente que no se presentan signos de azeotropía terciaria, ya que ninguna de las líneas de unión líquido-vapor muestran tal tendencia.

Podemos decir también, que los resultados obtenidos consideran una precisión estimada de $\pm 4\%$ y una exactitud estimada de $\pm 3\%$ por lo que se cumple el objetivo de confiabilidad de resultados experimentales. El intervalo estudiado es lo suficientemente amplio para ser empleado en cálculos de equilibrio y poderse ajustar a un modelo de destilación.

En lo relativo al ajuste de la ecuación de Van Laar modificada por Carlson-Colburn, según se aprecia en la Tabla No. 6 y en las gráficas 6 y 7, existen errores significativos, con lo cual se puede deducir que aunque el modelo para los sistemas binarios se ajusta con un estimado de error aceptable, el comportamiento del sistema ternario hace que este modelo falle significativamente, haciéndose así inadecuado para el sistema estudiado. Por lo que se recomienda para un trabajo posterior el ajuste de algunos de los modelos de equilibrio líquido-vapor mencionados en el capítulo primero para este sistema, ya que esto no se incluye aquí por no ser éste uno de los objetivos de la tesis.

Así, finalmente diré que el modelo de equilibrio líquido-vapor de -- Van Laar modificado por Carlson-Colburn, no representa fielmente el comportamiento del sistema Metanol-Acetato de Metilo-Acetaldehído.

Con ésto pues, se cumplen los objetivos de la tesis; aunque cabe - mencionar que como todo trabajo original es susceptible a mejoras en precisión, exactitud e intervalo estudiado.

A continuación se proponen algunas observaciones con las que se po- drían lograr estas mejoras. Estas observaciones han surgido preci- samente de las contingencias que se suscitaron durante el desarrollo de este trabajo y de las deficiencias que se detectaron y que pueden ocasionar en un momento dado errores significativos.

RECOMENDACIONES.

1. En cuanto a aparatos.

- a) Los primeros aparatos que se deberían modificar son los - medidores tanto de presión como de temperatura; ya que - los termómetros empleados tienen una escala de grado en grado, por lo que el error al hacer una lectura era de --

± 0.5 de grado centígrado, lo cual para experimentos de equilibrio es muy grande; en cuanto al manómetro, éste fue usado con mercurio y el error de medición en este aparato fue de ± 0.5 mm de Hg, considero que si se quiere tener una mayor precisión en esta medida se podría emplear otro líquido menos denso en lugar de mercurio, o bien, emplear un manómetro inclinado u otro tipo de manómetro.

- b) El destilador tal y como lo muestra la figura 3, presenta el inconveniente de que el líquido y el vapor muestreados no se encuentran en contacto íntimo, por lo que pudiera pensarse que el vapor que se muestrea no es el que está en equilibrio con el líquido que se analiza, sin embargo, después de obtener los resultados preliminares, se observó que la diferencia en composición con los reportados anteriormente era mínima, lo cual nos indica además, la buena construcción del aparato, ya que se llegaba rápido al estado de equilibrio y éste se conservaba como estado estable. No obstante se tiene como posibilidad y esto se deja como premisa de un futuro estudio del equilibrio, que alguna mejora se lograría, si se pudiera acercar lo más posible el muestreo del Líquido al del Vapor.

- c) Es necesario considerar la hermeticidad del aparato como factor fundamental a lo largo de la experimentación.

- d) Otra de las mejoras que se podrían probar sería, la de implementar un sistema de muestreo y análisis automático, es decir, un sistema de inyección directo de la muestra en el destilador al cromatógrafo, ya que debido a la volatilidad de los componentes, ésta pudo haber sido una de las fuentes que más error introdujo en el trabajo.

- e) Probar con algún tipo de control más eficiente para las condiciones de equilibrio (Presión principalmente) ya que sucedió algunas veces que se sobrecalentaba el sistema y la presión aumentaba, por lo que se hizo necesario purgar el sistema, en más de una ocasión por efectos de sobrepresión.

- f) Tener buen cuidado que el cromatógrafo esté conectado a una fuente de poder de voltaje constante de tal suerte que ésta sea capaz de absorber los constantes altibajos que presenta la línea de corriente normal.

- g) Es recomendable contar con el equipo más fino de análisis, tanto en el cromatógrafo (con todas sus partes), como --

en el registrador, si se cuenta con integrador en el registrador es mucho mejor.

- h) Otro aspecto muy importante es tener todo el sistema totalmente aislado de tal manera que se eviten pérdidas de calor, sobre todo y sucedió en mi caso, entre la fase líquida y la fase vapor. De ser posible en la sección de trampas de volátiles, mantener la temperatura suficiente para que no se presente condensación.

2. En cuanto a Método Experimental.

Aunque es obvio, no está de más decir que cualquier resultado experimental es tan bueno como el método seguido para su consecución.

El método experimental seguido en este trabajo ha sido detallado anteriormente y sobre éste, en los puntos sobre los que hay que poner especial interés, son:

- a) En la preparación de mezclas: como uno de los principales problemas es la volatilidad de los componentes, éstos en todo momento deben conservarse a bajas temperaturas, de tal manera que las mezclas se manejen lo más seguro ---

posible.

- b) En el muestreo: éste debe hacerse lo más rápido posible - y empleando frascos enfriados previamente, con el objeto de no perder muestra por volatilidad de los compuestos. Como se dijo anteriormente, este punto, junto con el análisis y la lectura fiel de los datos de equilibrio (P.T.) son parte - medular dentro de la experimentación.

- c) Es importante que se tenga un máximo control sobre la -- presión del sistema, de tal manera que se evite en lo posible la sobre presión. Este punto se puede controlar mediante el calentamiento del sistema, el cual está relacionado con la presión mediante la regla de las fases de Gibbs --- (grados de libertad).

- d) Una vez muestreado y guardado en frasquitos, éstos deben conservarse a muy bajas temperaturas hasta el momento de inyectar al comatógrafo.

En realidad todos los pasos seguidos durante el método experimental seguido, requieren de una gran meticulosidad en su manejo.

Estas son en general las recomendaciones sobre las que se debe ---

tener gran cuidado cuando se quieran obtener datos de Equilibrio -- Líquido-Vapor experimentalmente, y las que influyen substancialmente en el grado de confiabilidad (precisión, exactitud, etc) de los resultados obtenidos.

Considero que las deficiencias que debe tener este trabajo, podrán superarse en gran medida siguiendo las recomendaciones que aquí se han expuesto.

APENDICES

PUBLICACIONES Y LITERATURA ACERCA DE LOS SISTEMAS AQUI INVOLUCRADOS.

Desgraciadamente, después de una búsqueda intensiva, para el único sistema que se encontraron datos reportados fué para el sistema -- Metanol-Acetato de metilo, y es precisamente esta la causa por la que las pruebas de precisión y exactitud se realizaron sobre este -- sistema.

A continuación se muestran las publicaciones que se encontraron para este trabajo, y que se han considerado en la Bibliografía al final de esta tesis.

Estas referencias son:

- Datos de equilibrio líquido-vapor para los sistemas Metanol-Benceno y Metanol-Acetato de metilo. Isamu Nagata. Journal of Chem. and Eng. Data Vol. 14 N° 4 Octubre 1969.
- Equilibrio líquido-vapor Isobárico para tres sistemas binarios y dos ternarios. Isamu Nagata. Journal of Chem. and Eng. Data Vol. 16, N° 2 1971.
- Dependencia de la composición azeotrópica de la mezcla ----

Metanol-Acetato de metilo con la Presión (Temperatura) y Equil
librio de fases líquido-vapor. Serafimov y Valashov. Zm. Prikl
Vol. 39 N° 10 1966.

- Comportamiento Físico-químico del sistema Metanol-Acetato de Met
tilo a diferentes presiones. Serafimov y Valashov. Zm. Prikl
Vol. 39 N° 9 1966.

DETERMINACION DE IMPUREZAS DE REACTIVOS.

Aunque los reactivos que se usaron a lo largo de toda la experimen-
tación eran grado analítico, se trataron de determinar las impure--
zas que pudieran traer, de manera que los resultados obtenidos --
fueran lo más exactos posible.

Originalmente tanto el acetato de metilo y metanol no proporciona-
ron rasgos de impurezas, pero conforme avanzó esta tesis, el me-
tanol mostró la presencia de impurezas. El acetaldehído, a pesar
de haberse manejado con toda meticulosidad, se encontraba desde -
un principio contaminado con agua, y esta impureza se fue incre--
mentando, aunque no grandemente, pero se empleó otra muestra de
reactivo tan puro como el primero.

El procedimiento seguido para determinar las impurezas fue:

Metanol.- Se encontró que la impureza del metanol es agua. Esto
se determinó mediante la inyección de mezclas con cantidades suce-
sivamente mayores de agua, y al notar cuando el orden de magnitud
de lo añadido es aproximadamente igual a la cantidad de impureza y
los tiempos a que aparecen los picos de la impureza y del agua aña-
dida coinciden. La impureza se cuantificó como 0.14% en peso de -
acuerdo con la relación de áreas de la impureza y del metanol del -

cromatograma correspondiente y que aparece en la fig. 79. Los --
cálculos aparecen en la misma figura.

Acetato de metilo.- Este permaneció todo el tiempo sin contaminarse
y al menos por cromatografía no se le encontró ningún tipo de impu-
reza.

Acetaldehído.- Se encontró que la impureza del acetaldehído es agua.
Esto se determinó al agregar cantidades sucesivamente mayores de -
agua al acetaldehído, los picos del cromatograma que corresponden al
agua, se sobreponen y se incrementan en relación directa a lo añaa--
dido. Un cromatograma típico que sirvió para evaluar el porcentaje
en peso de impurezas es el que aparece en la fig. 80. Los cálculos
aparecen en la misma figura, la impureza resultó ser igual a 1.25%
en peso.

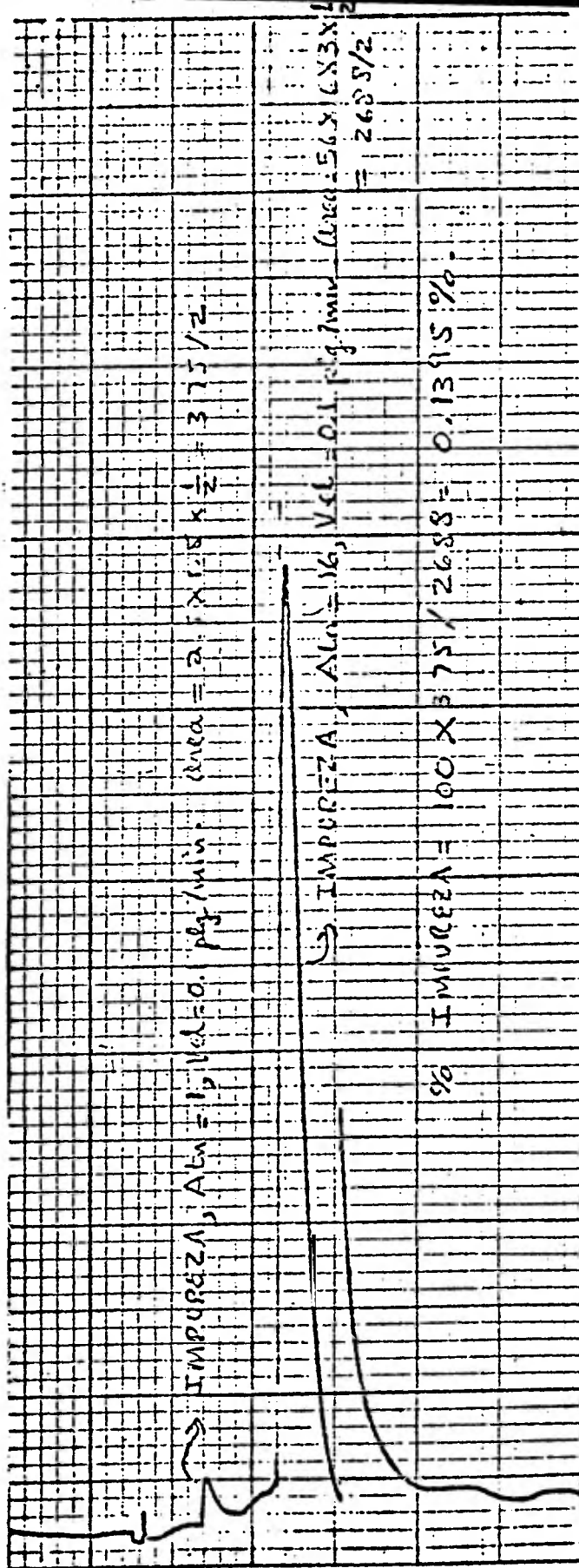


FIG. 79 CROMATOGRAMA PARA EVALUAR LA IMPUREZA DEL METANOL.

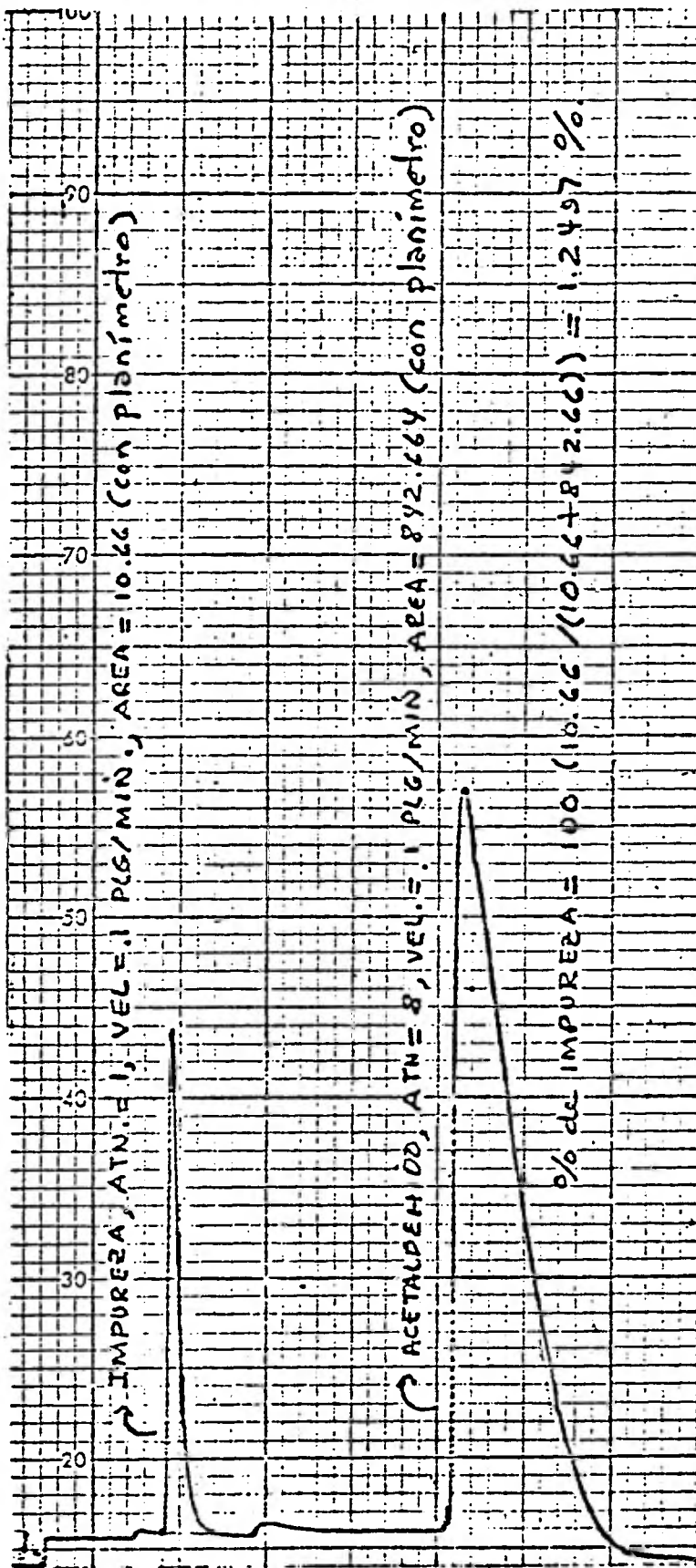


FIG. 80 CROMATOGRAMA PARA EVALUAR LA IMPUREZA DEL ACETALDEHIDO.

ECUACIONES Y GRAFICAS EMPLEADAS EN LA TESIS:

A continuación se muestran las ecuaciones empleadas para el cálculo de la presión de vapor de cada uno de los compuestos empleados (9) en la tesis y las gráficas que coinciden aunque son de diferente fuente.

Metanol:

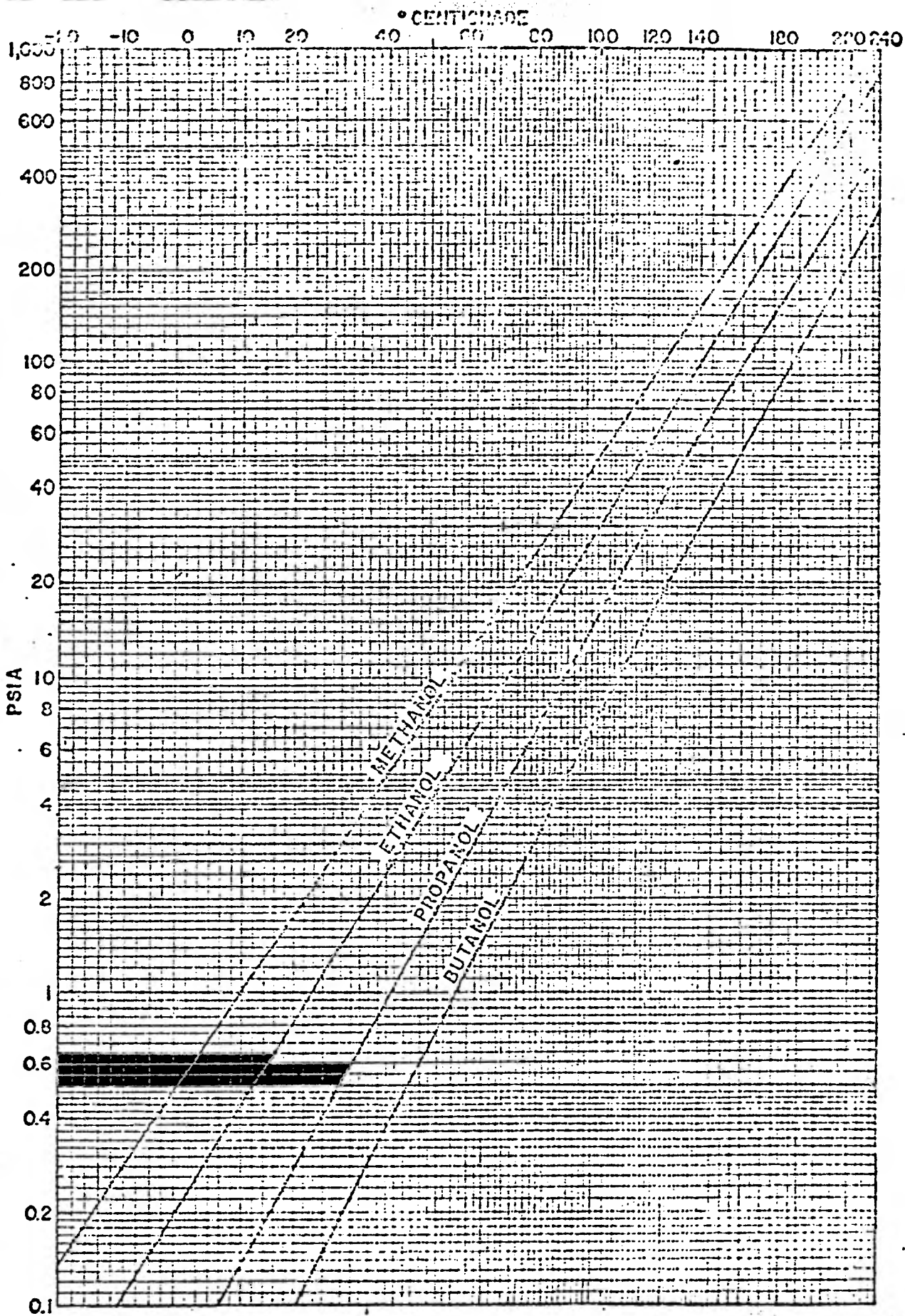
$$\ln P^{\circ}(\text{atm}) = 49.951322 - \frac{5970.8229}{T(^{\circ}\text{K})} + 0.004250T(^{\circ}\text{K}) - 5.7920 \ln T(^{\circ}\text{K})$$

Acetato de metilo:

$$\ln P^{\circ}(\text{atm}) = 115.524640 - \frac{7240.8414}{T(^{\circ}\text{K})} + 0.020397T(^{\circ}\text{K}) - 17.300005 \ln T(^{\circ}\text{K})$$

Acetaldehído:

$$\log P^{\circ}(\text{psi}) = 4.15766 - \frac{510.472}{(t(^{\circ}\text{C}) + 150.5)}$$



Vapor pressure over a range of -20° C to +240° C.

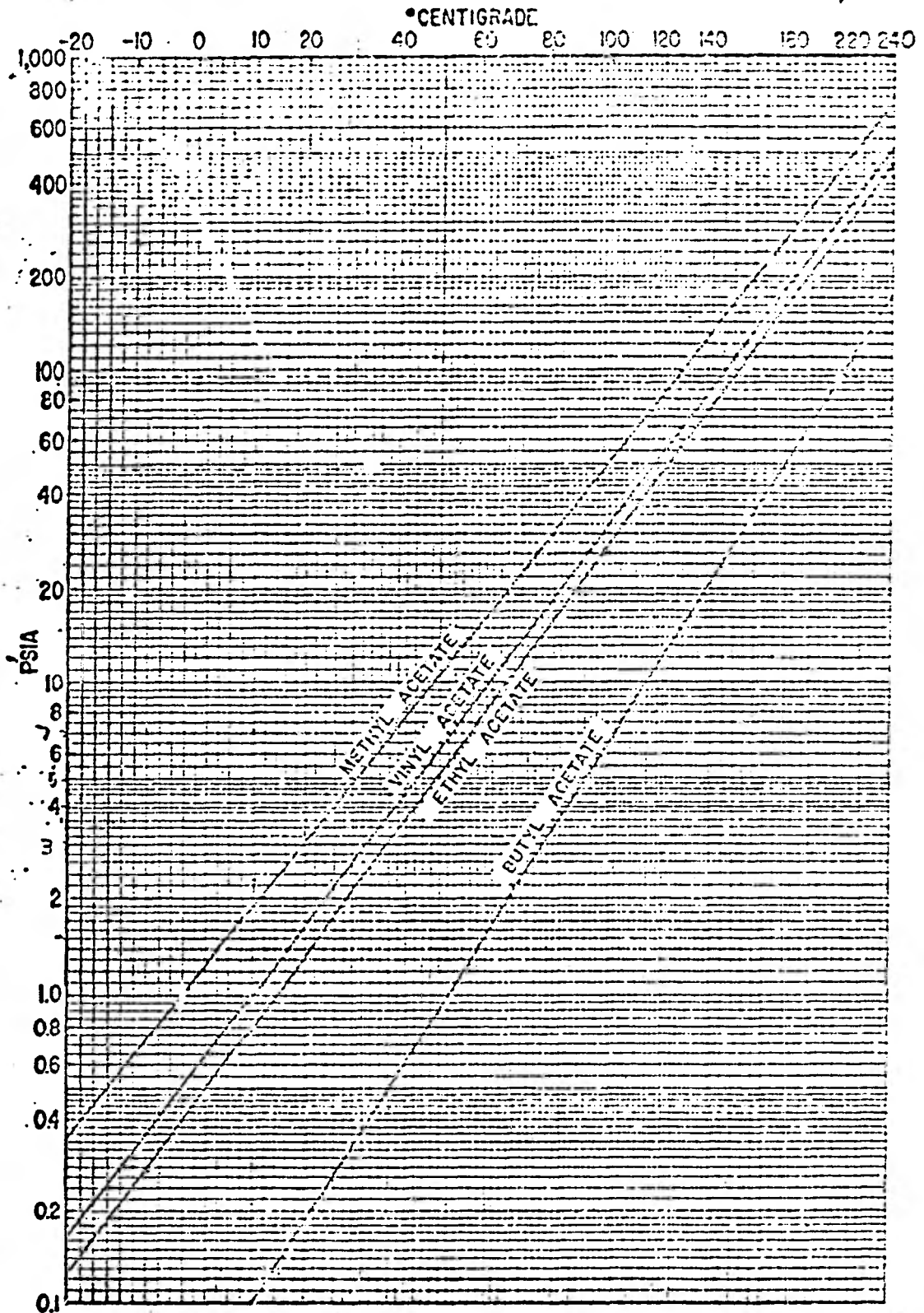
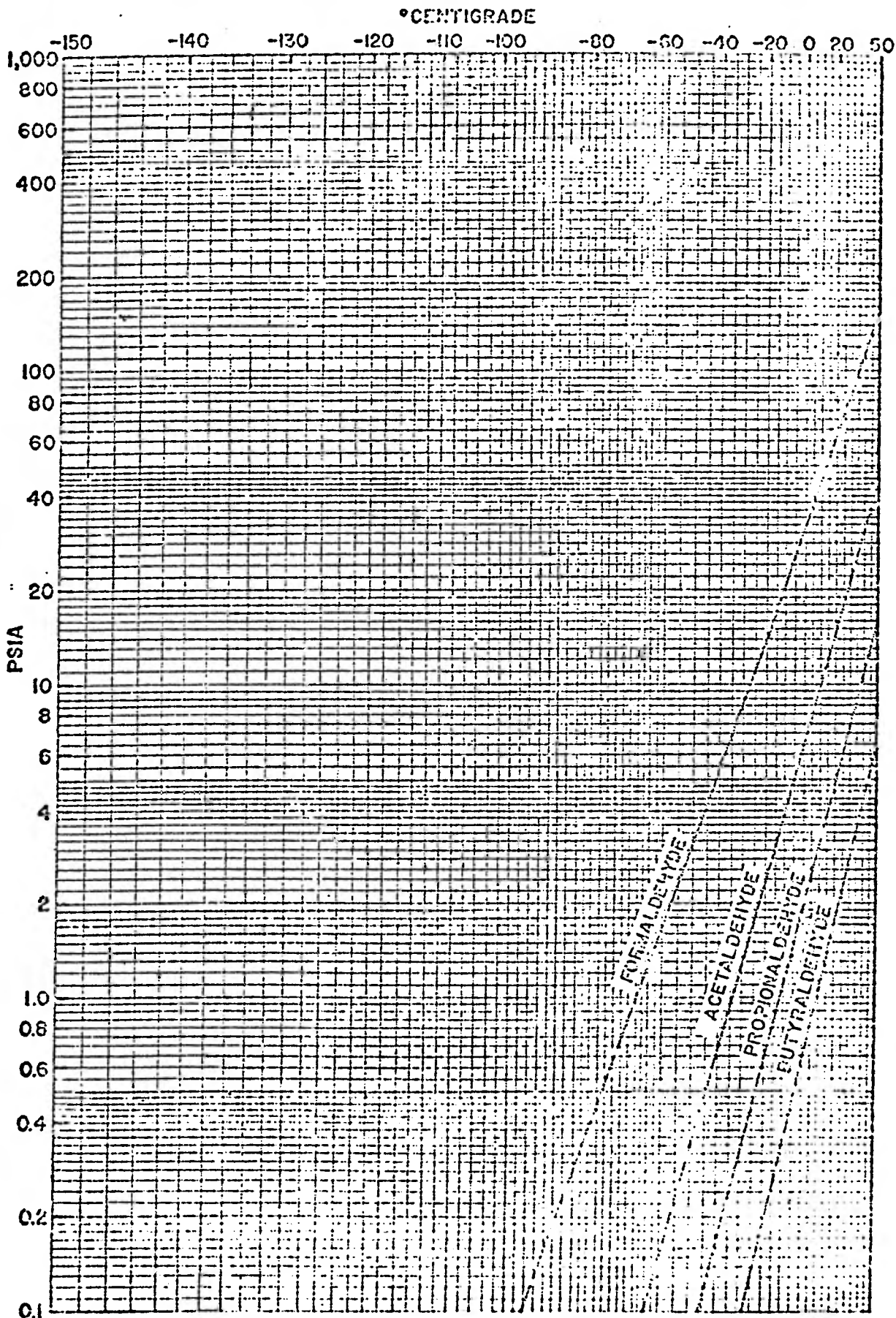


Figure 29-1. Vapor pressure of acetates from -20°C to $+240^{\circ}\text{C}$.

Physical Properties of Hydrocarbons



Vapor pressure of C₁-C₄ aldehydes from -150° C to +50° C.

CROMATOGRAMAS OBTENIDOS EN LA EXPERIMENTACION.

Todos y cada uno de los experimentos reportados en el capítulo de -
Resultados, desde la Tabla 1 hasta la Tabla 4, fueron obtenidos de -
cromatogramas, según se explica allí mismo.

En este apéndice, no se incluyen todos los cromatogramas obtenidos,
puesto que la información obtenida de cada uno de ellos se puede --
ejemplificar con sólo unos cuantos.

Se incluyen varios cromatogramas del sistema ternario y varios de -
cada uno de los binarios.

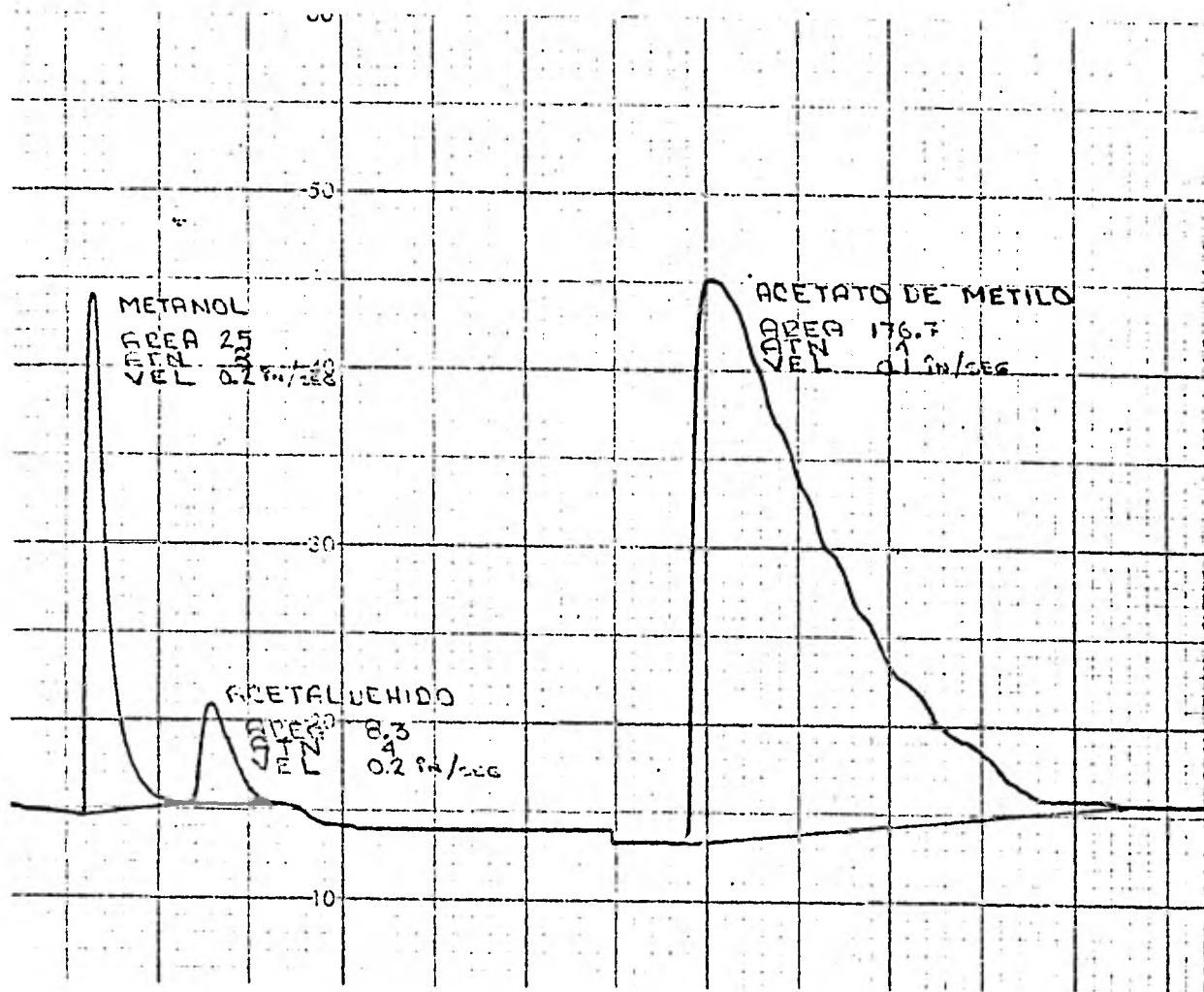


FIG. 15 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 1L 18.11.80

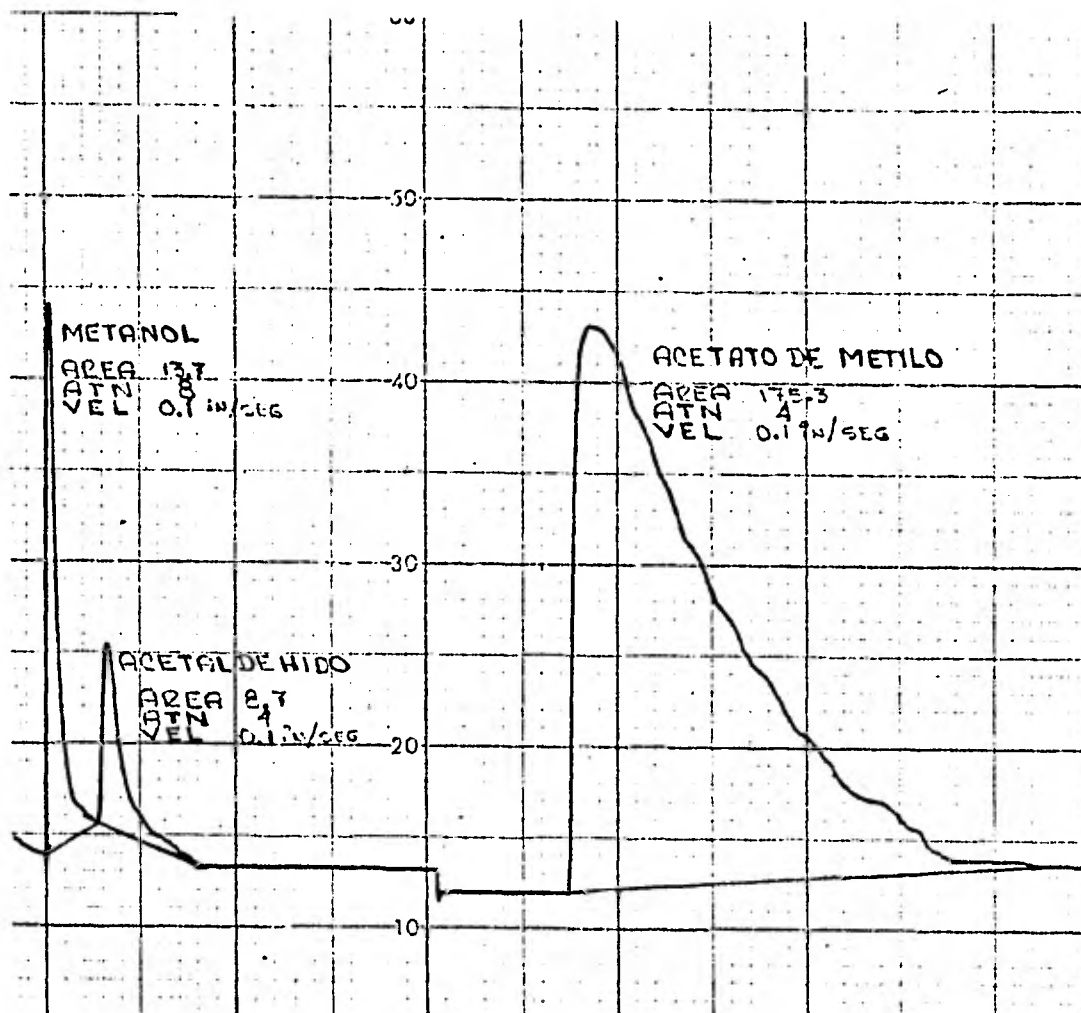


FIG. 16 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 1G 18.11.80

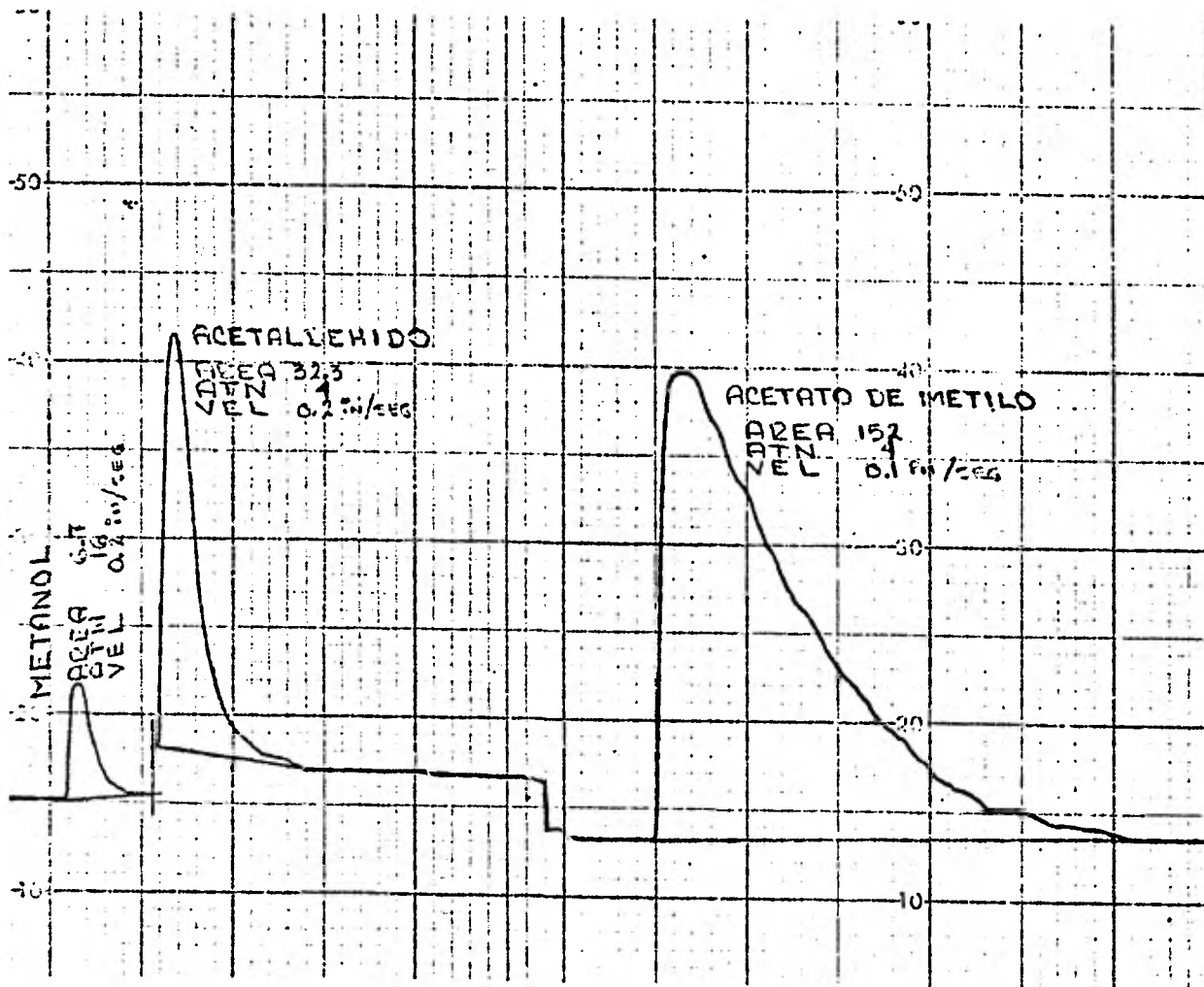


FIG. 17 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 2L 21.11.80

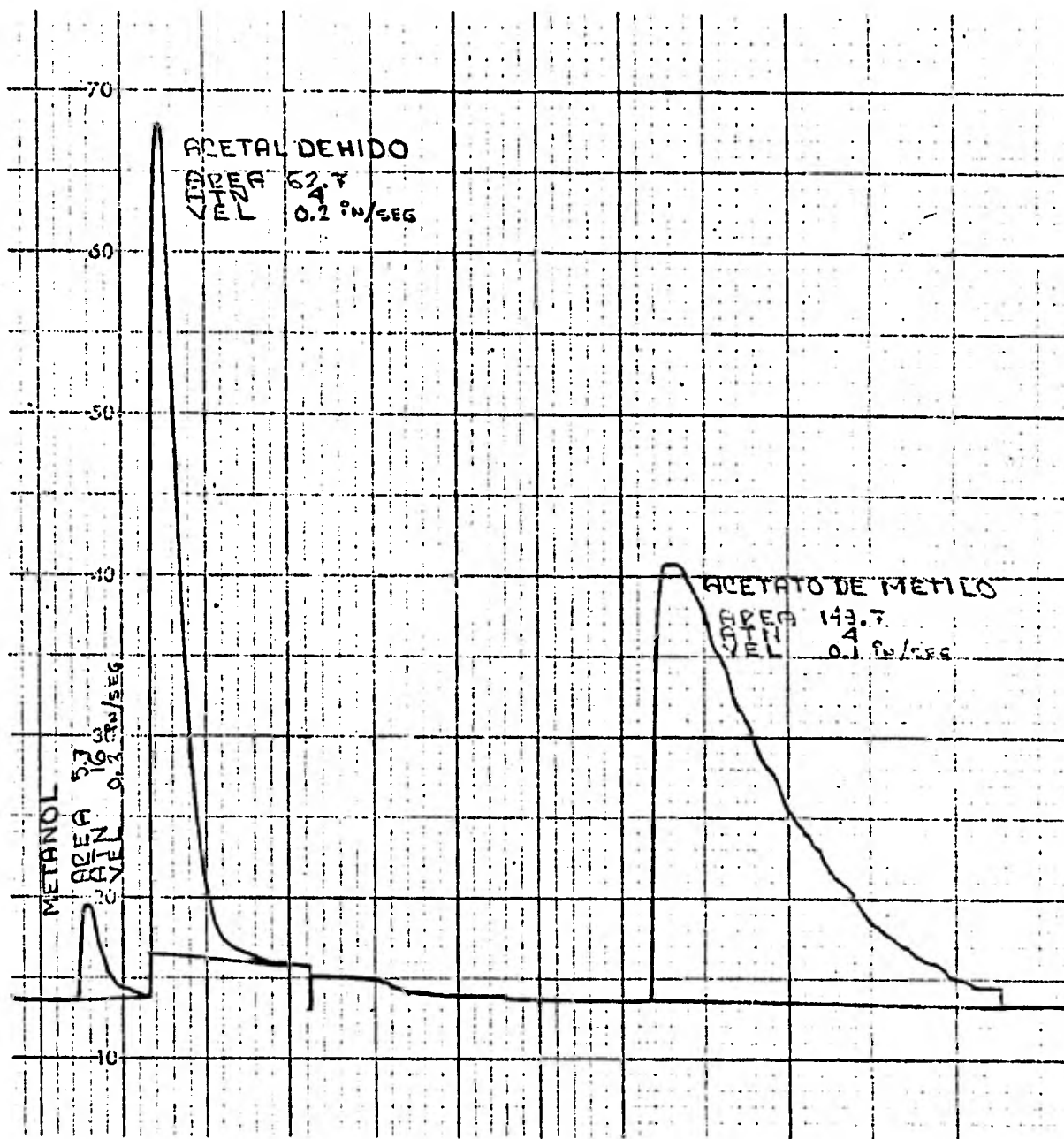


FIG. 18 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 2G 21.11.80

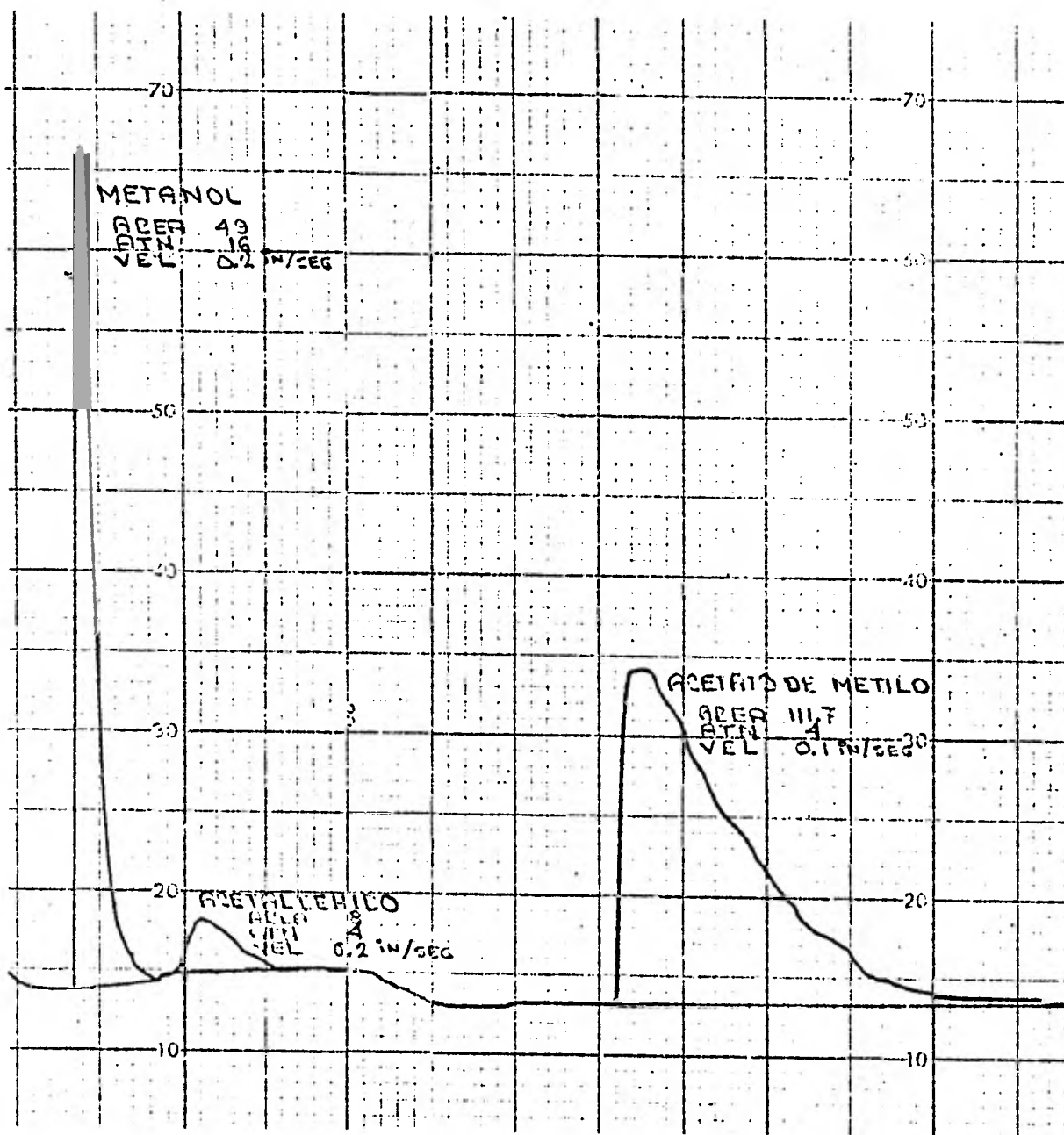


FIG. 19 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 3L 25.11.80

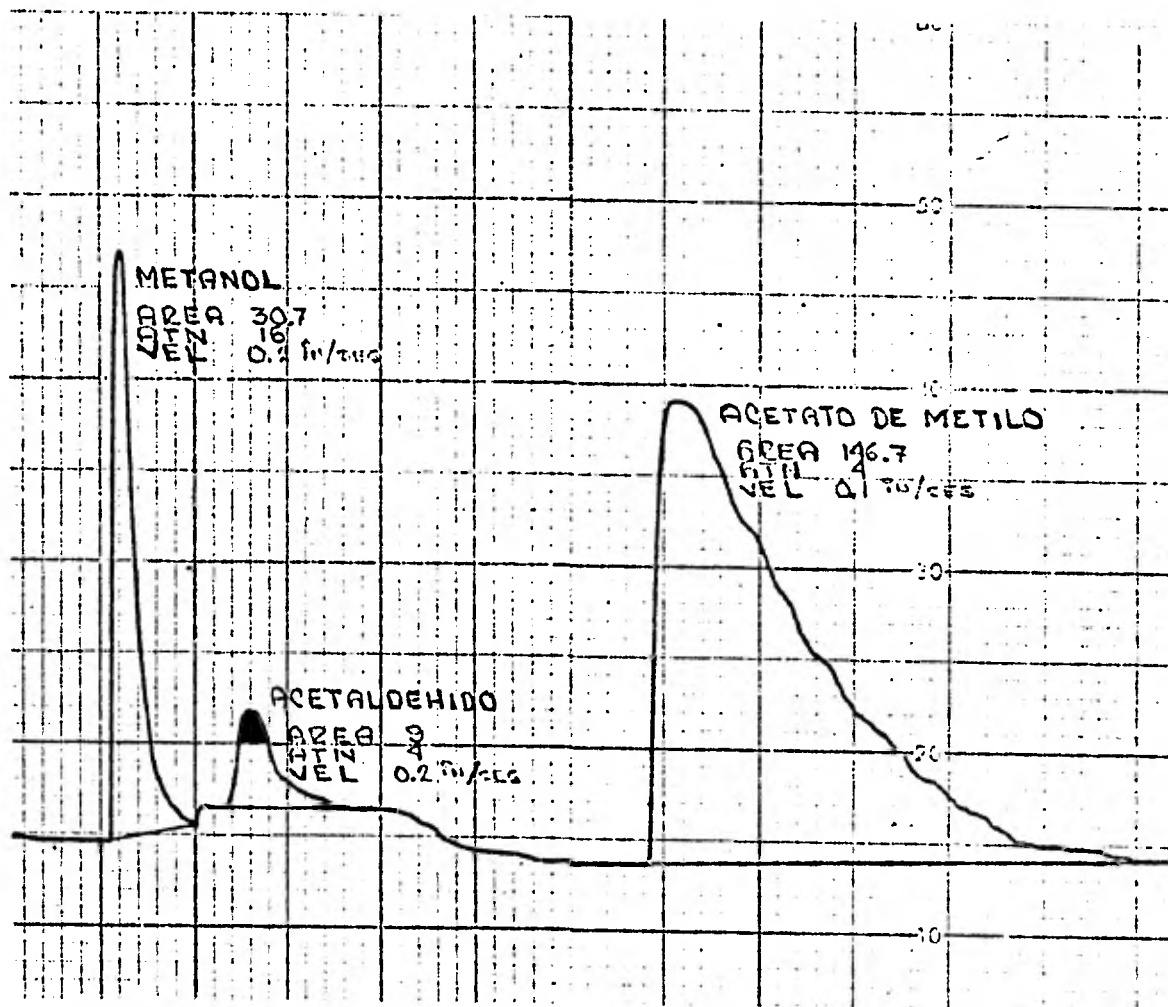


FIG. 20 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 3G 25.11.80

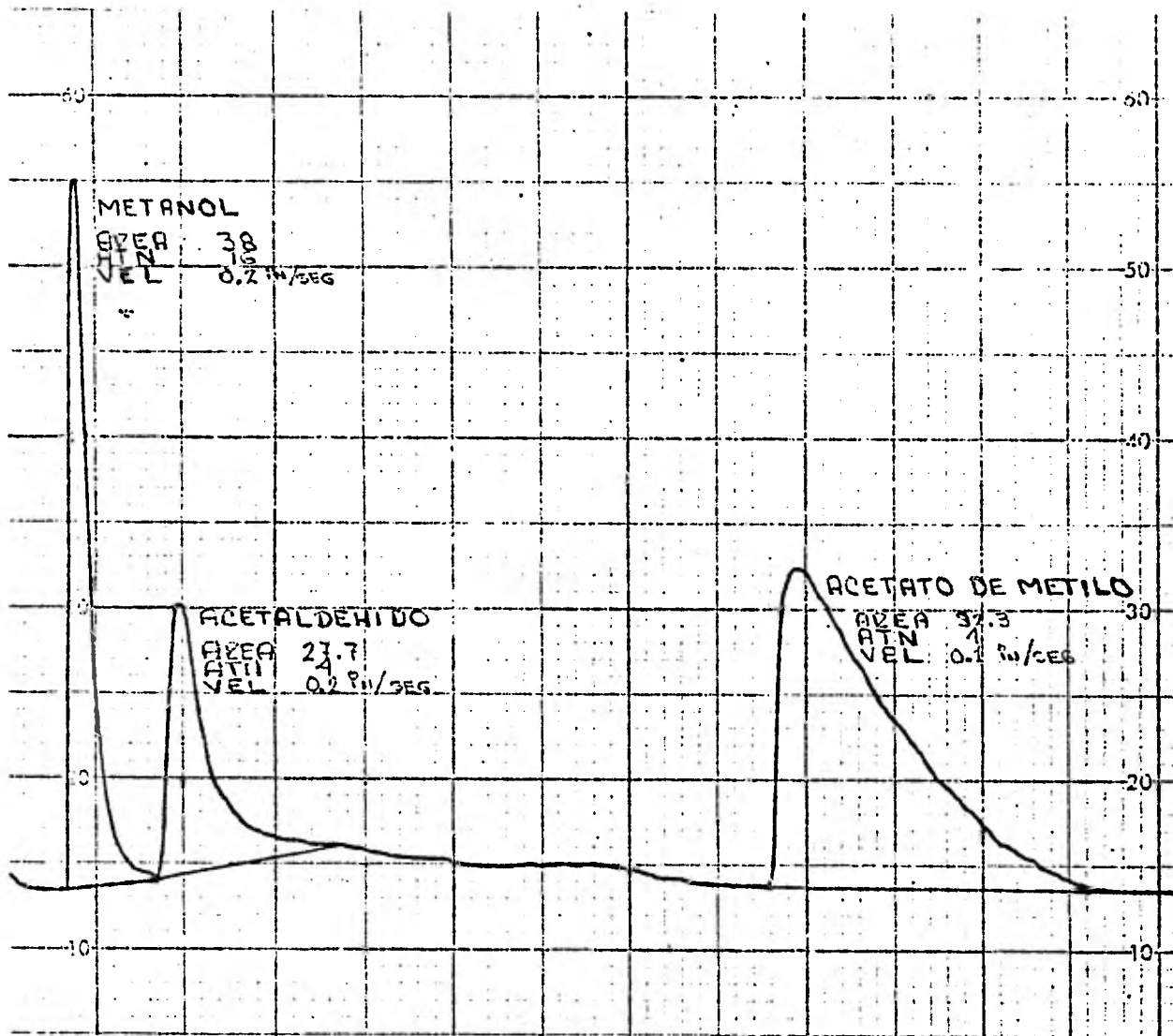


FIG. 23 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 5L 28.11.80

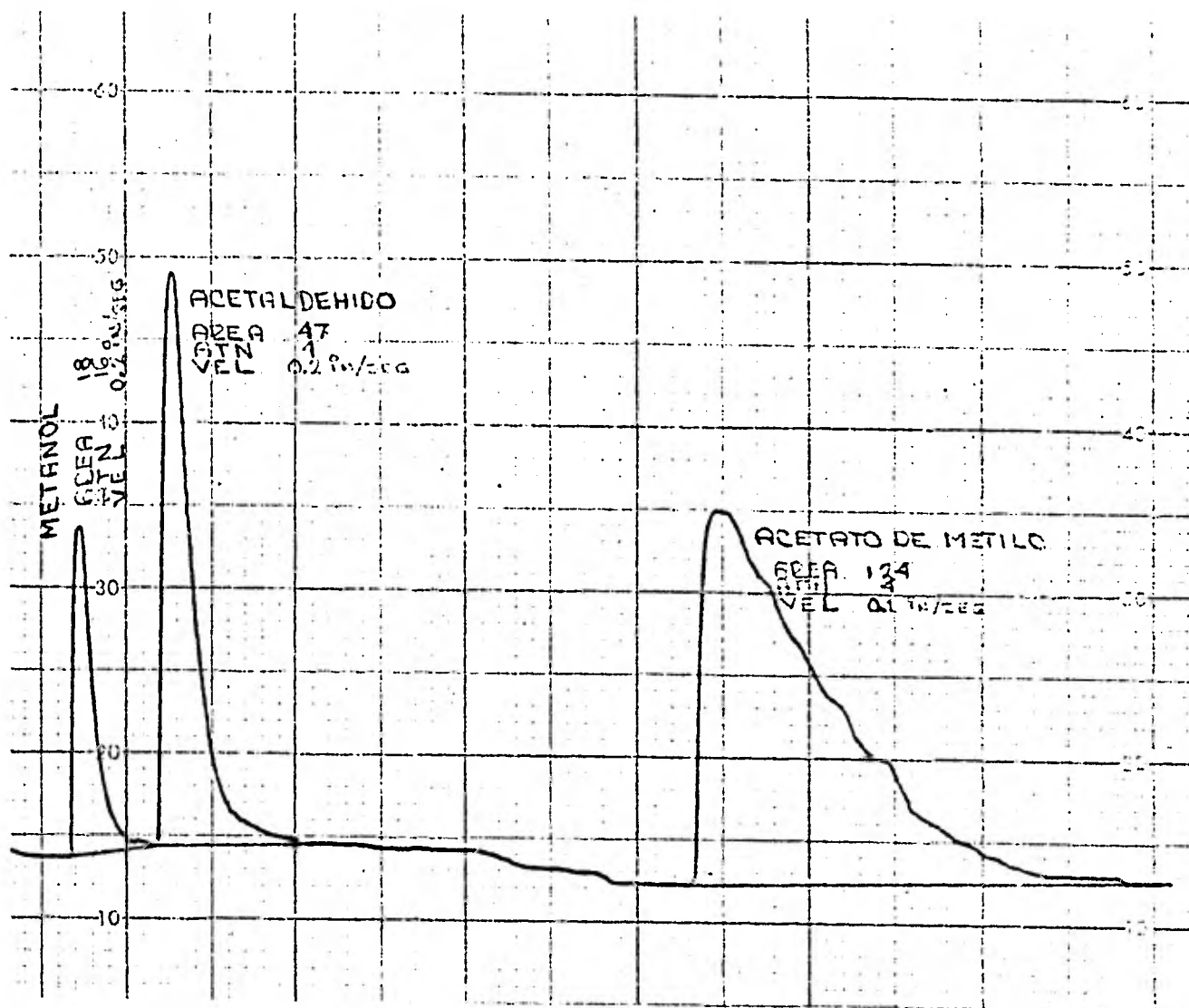


FIG. 24 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 5G 28.11.80

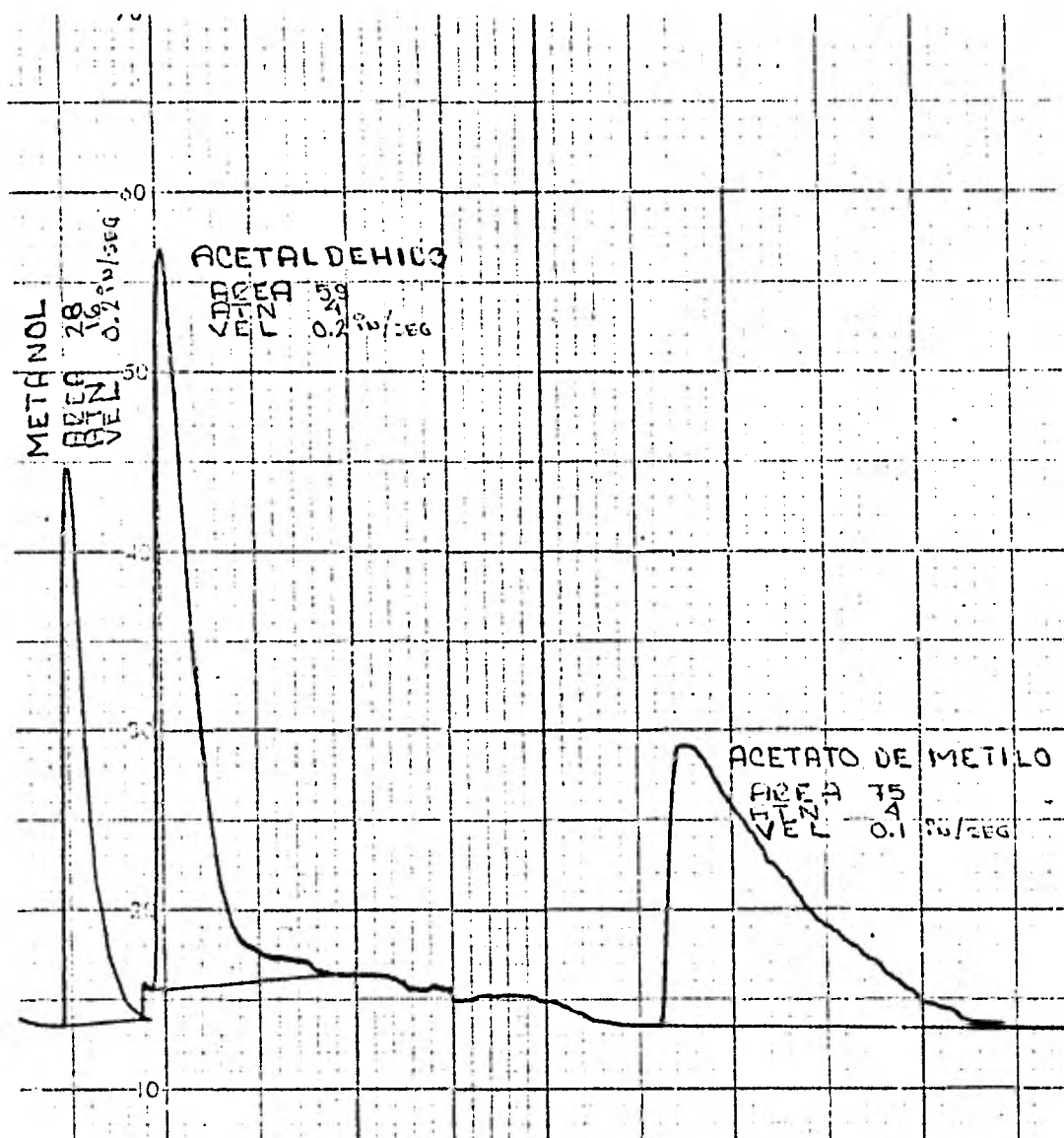


FIG. 27 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 7L 02.12.80

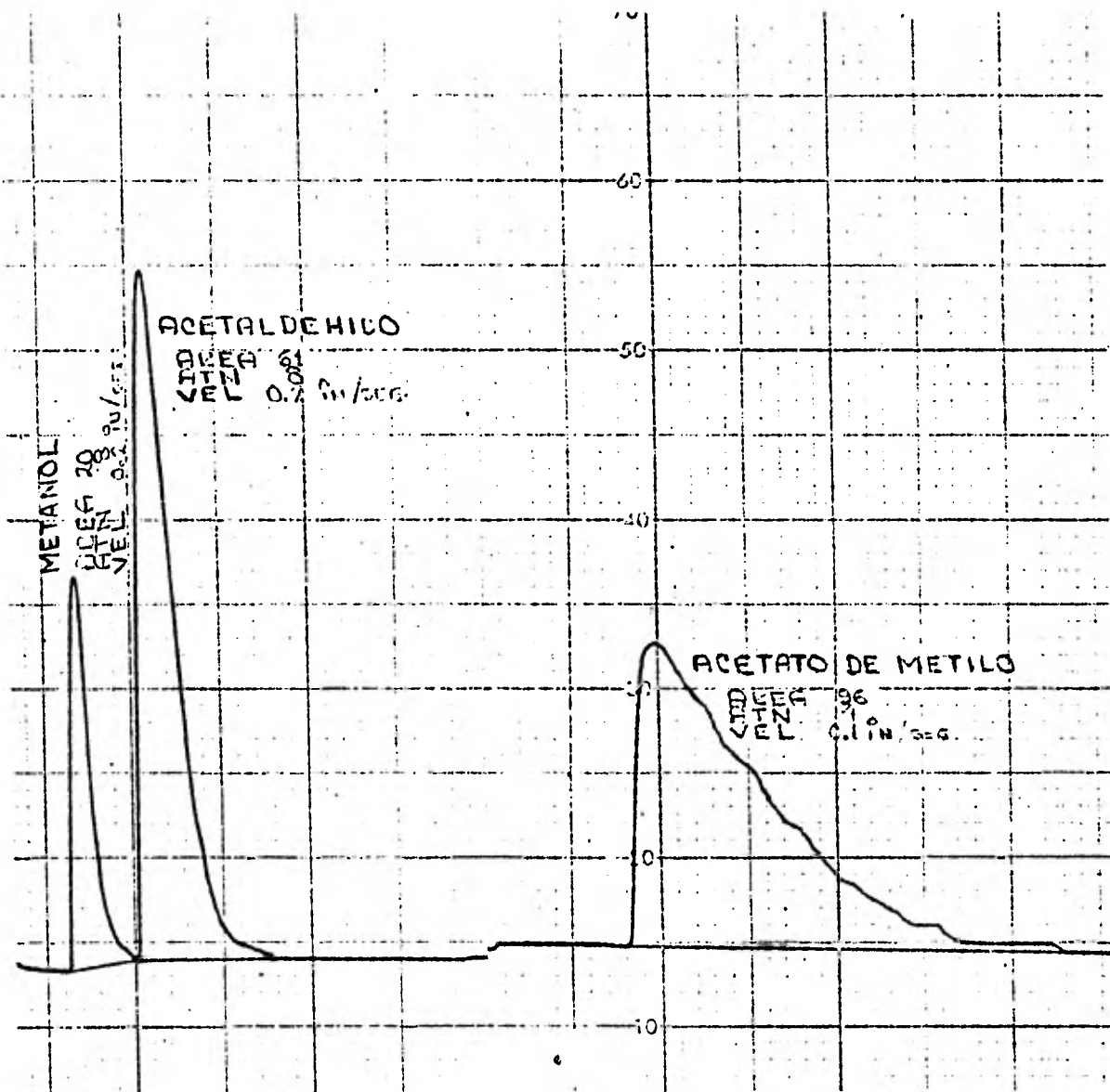


FIG. 28 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 7G 02.12.80

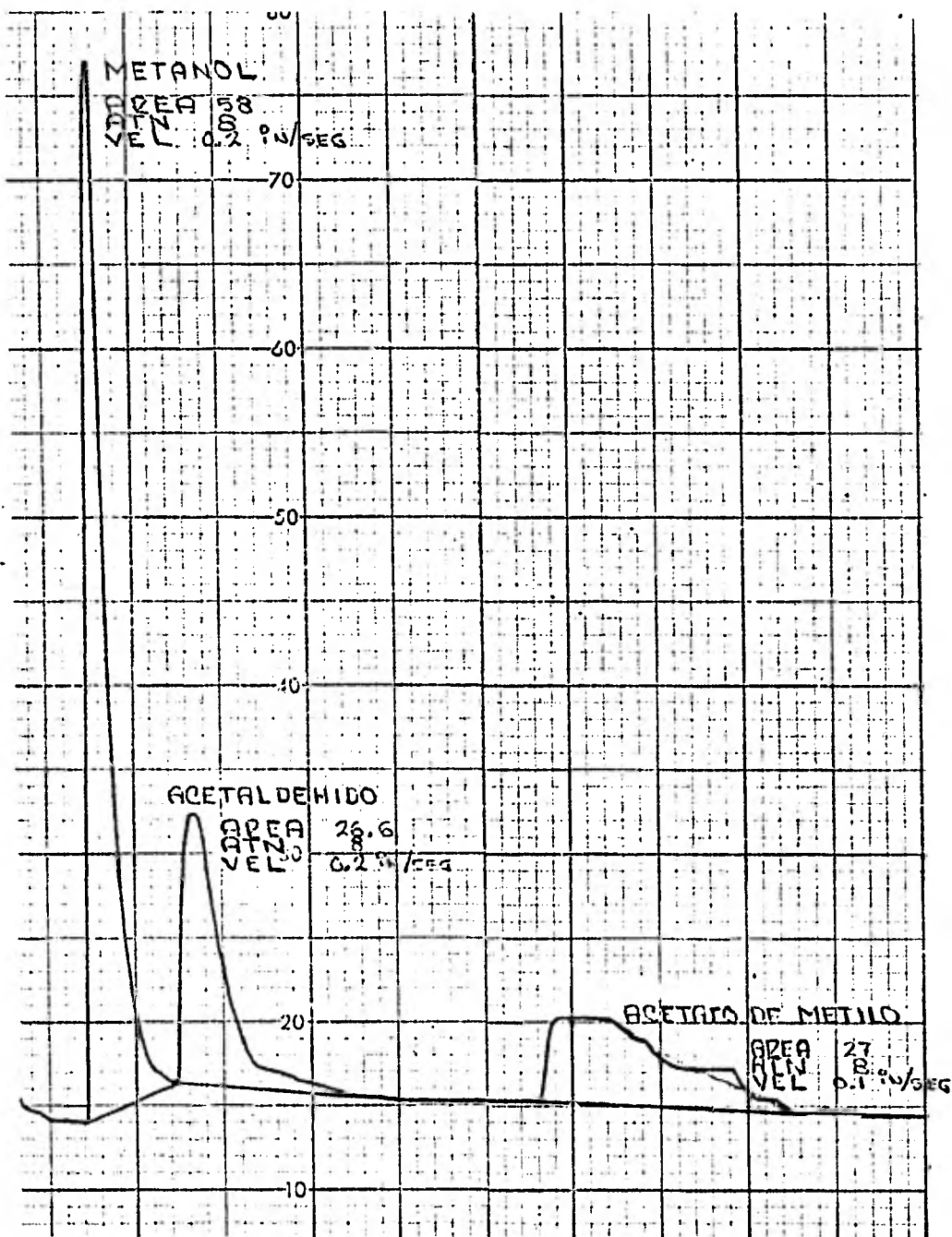


FIG. 31 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 9L 08.12.80

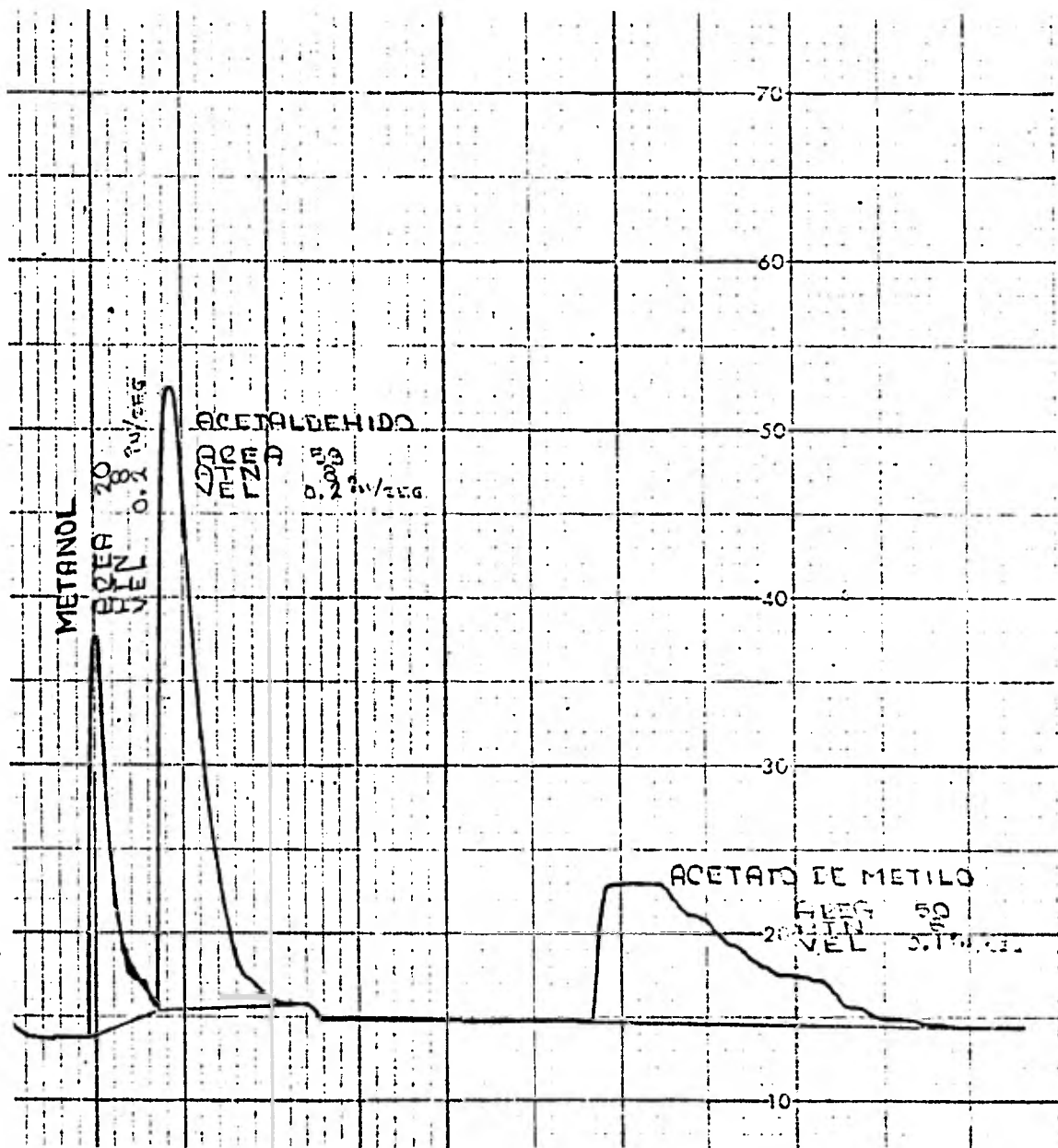


FIG. 32 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 9G 08.12.80

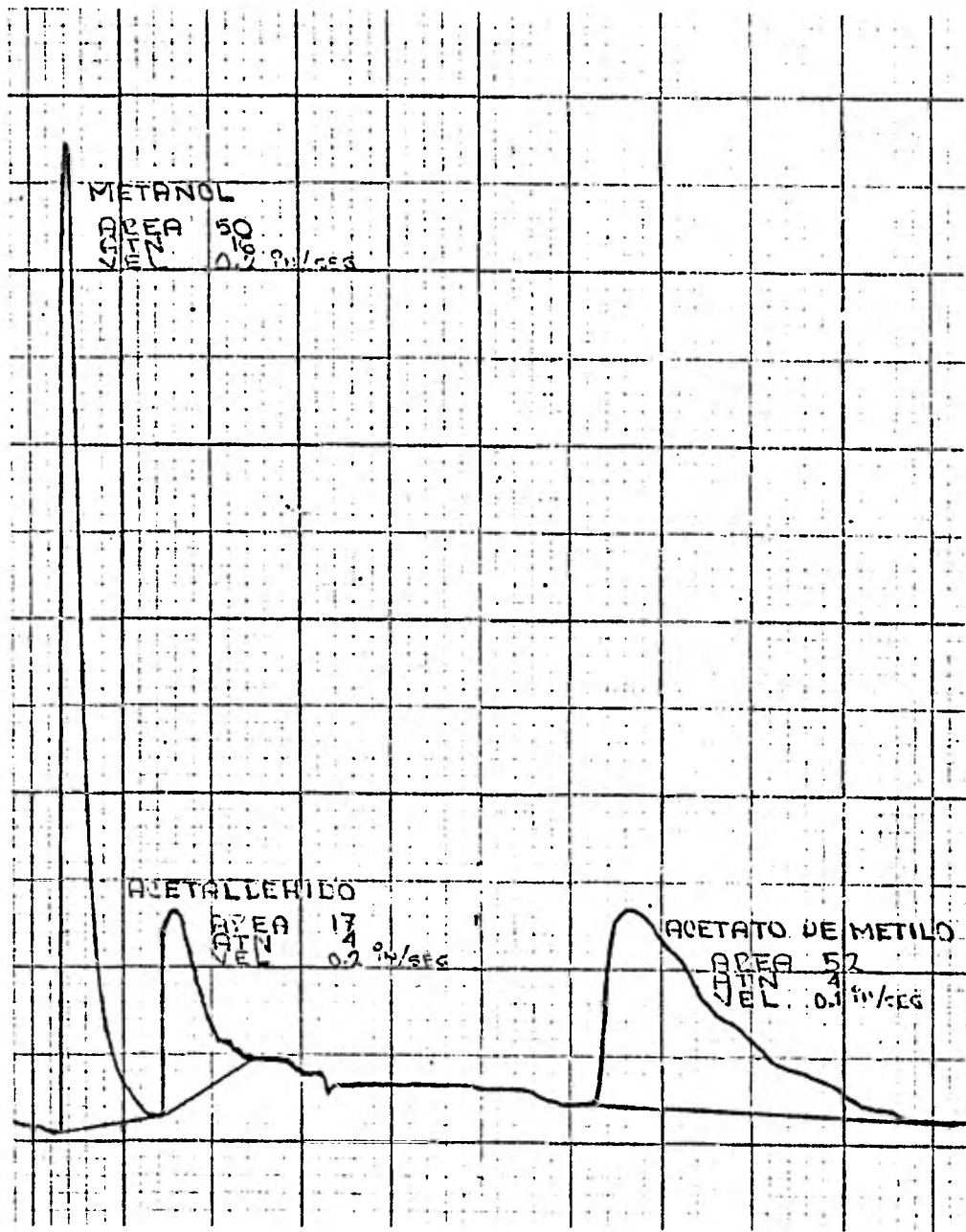


FIG. 35 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 14L 10.01.81

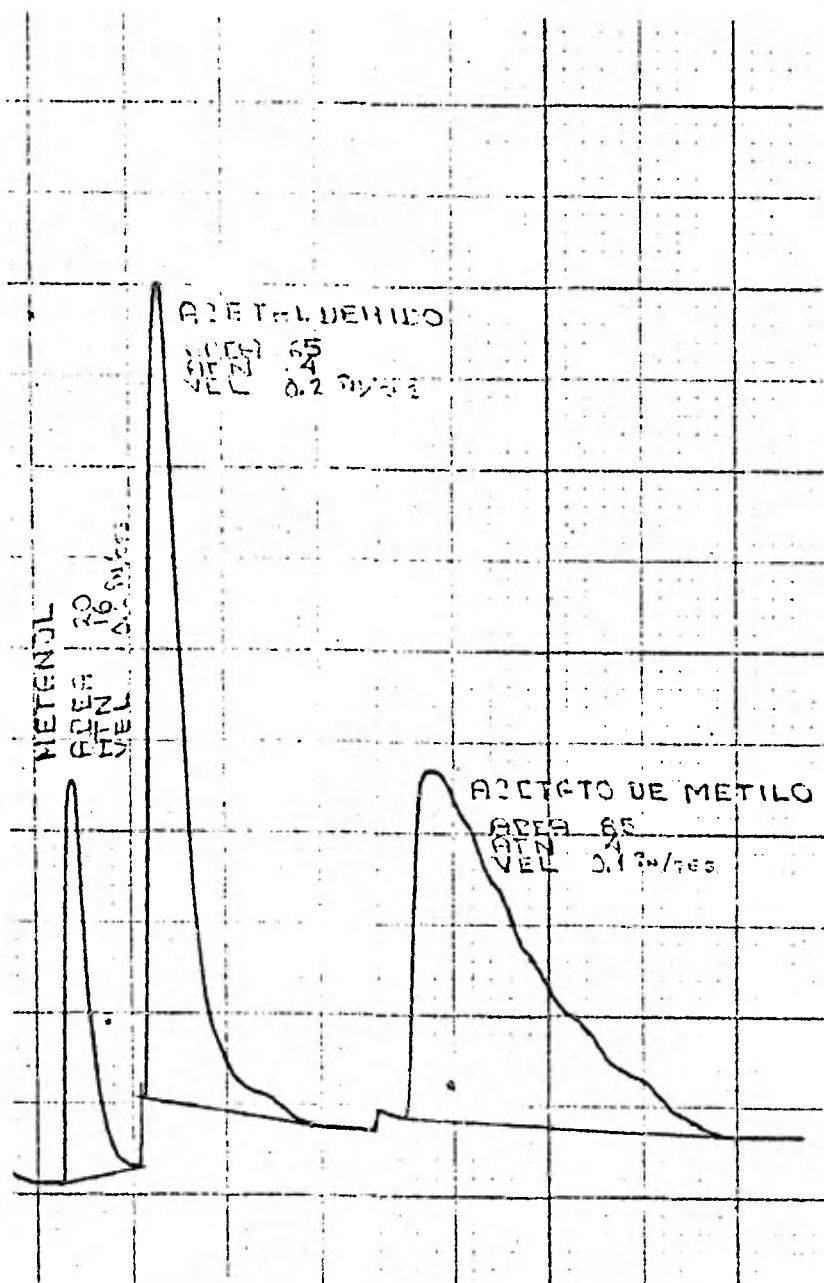


FIG. 36 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 14G 10.01.81

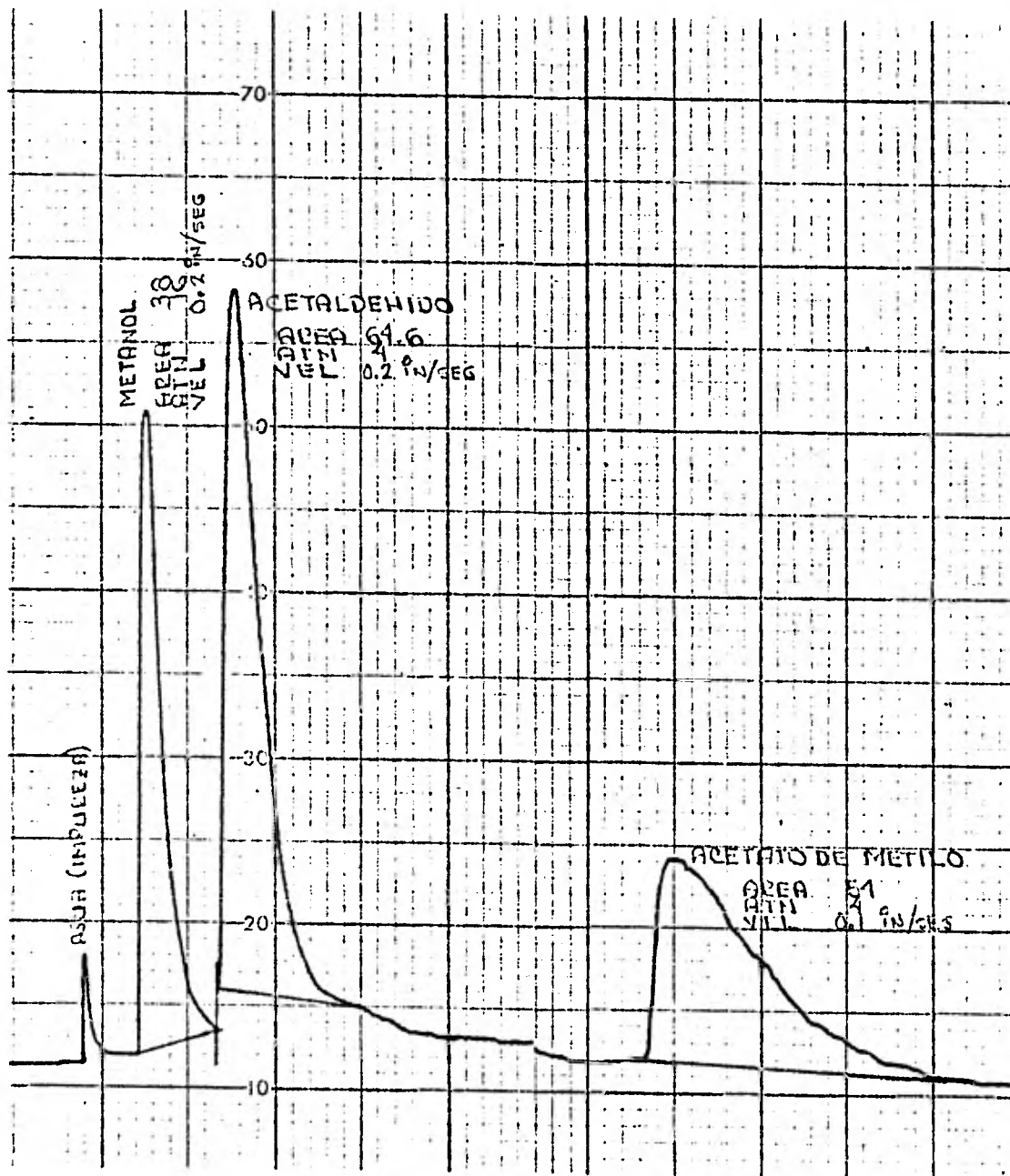


FIG. 41 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 17L 19.01.81

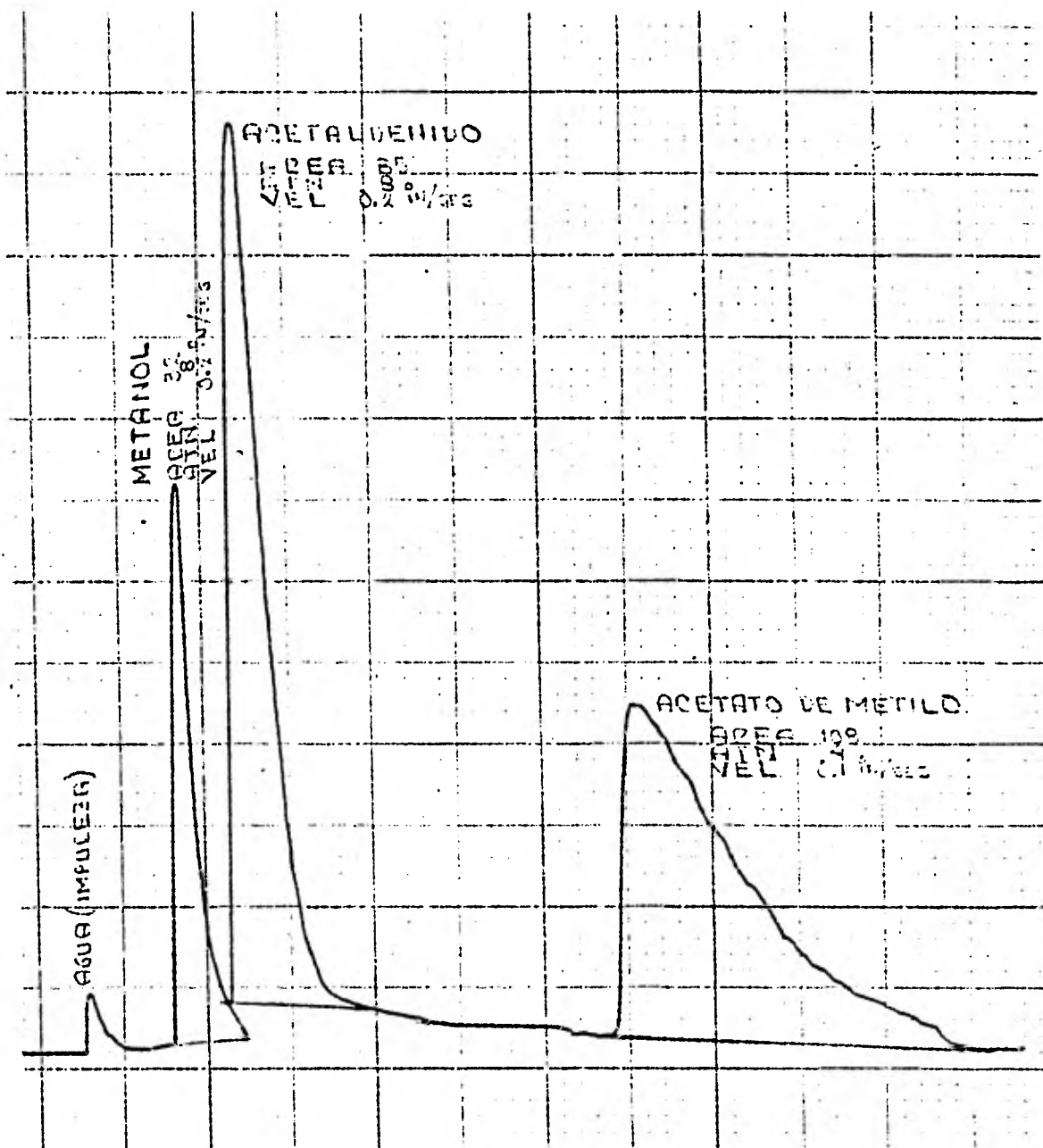


FIG. 42 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 17G 19.01.81

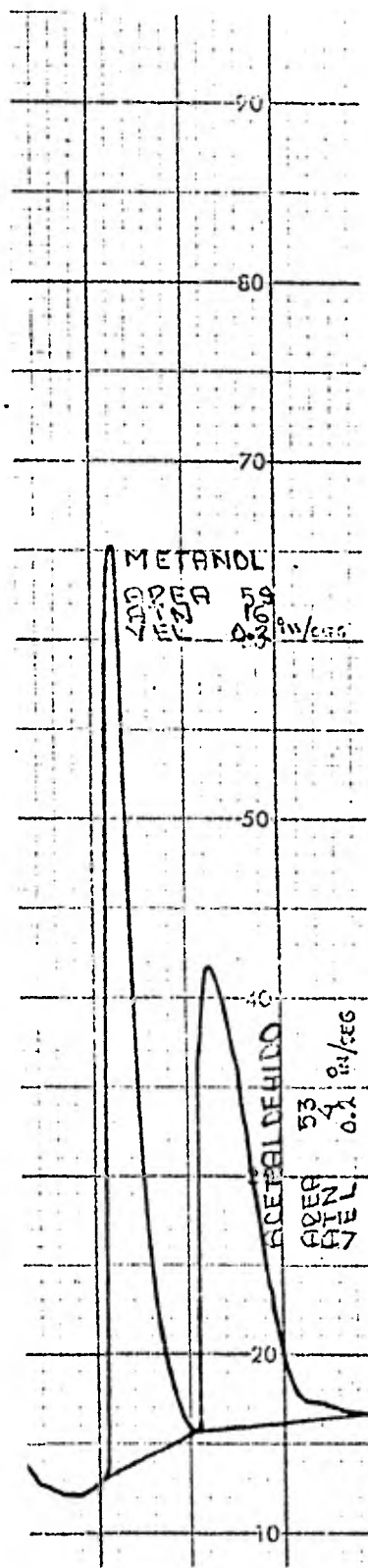
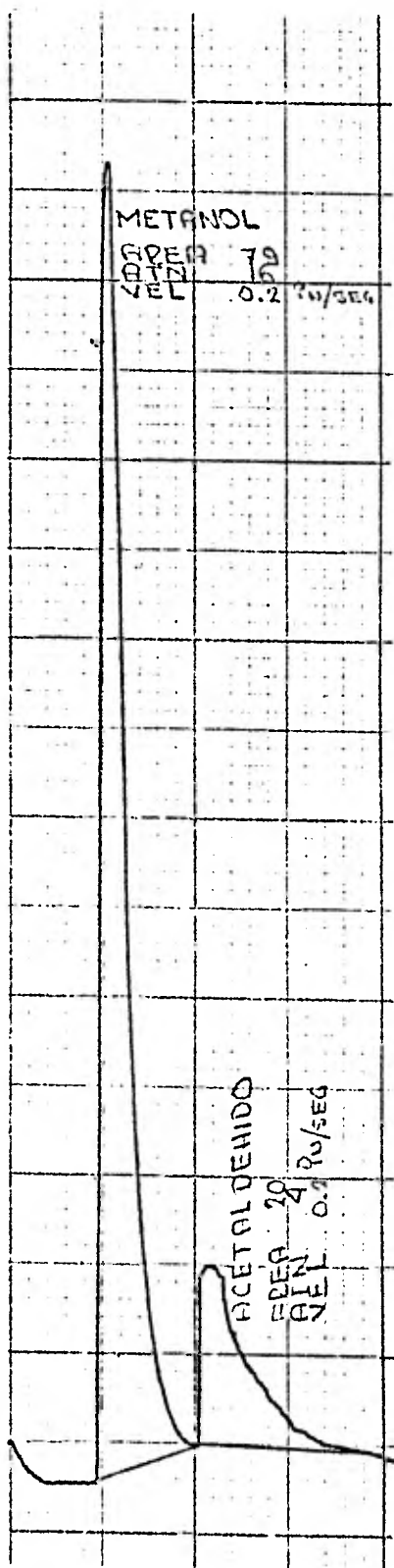


FIG. 47 CROMATOGRAMAS DE MUESTRA M 20L y 20G 22.01.81

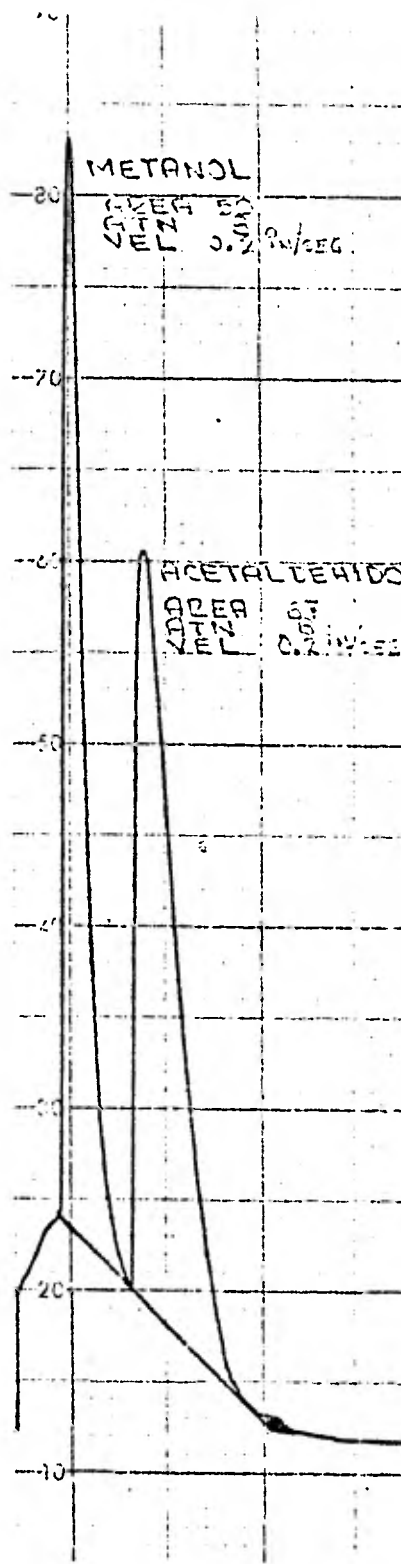
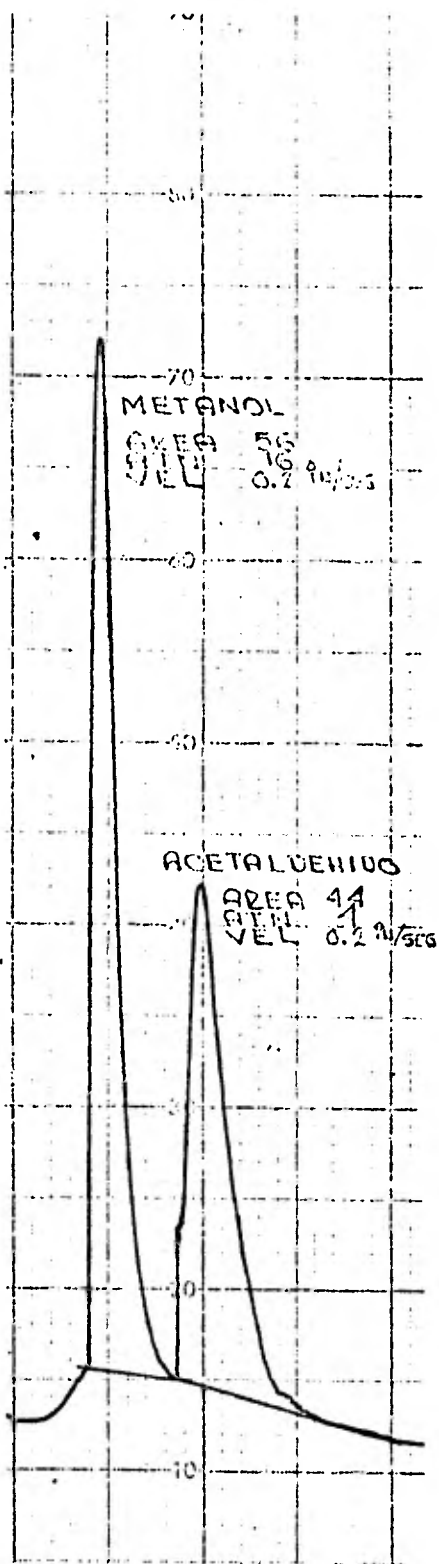


FIG. 49 CROMATOGRAMAS DE MUESTRA M 22L y 22G 27.01.81

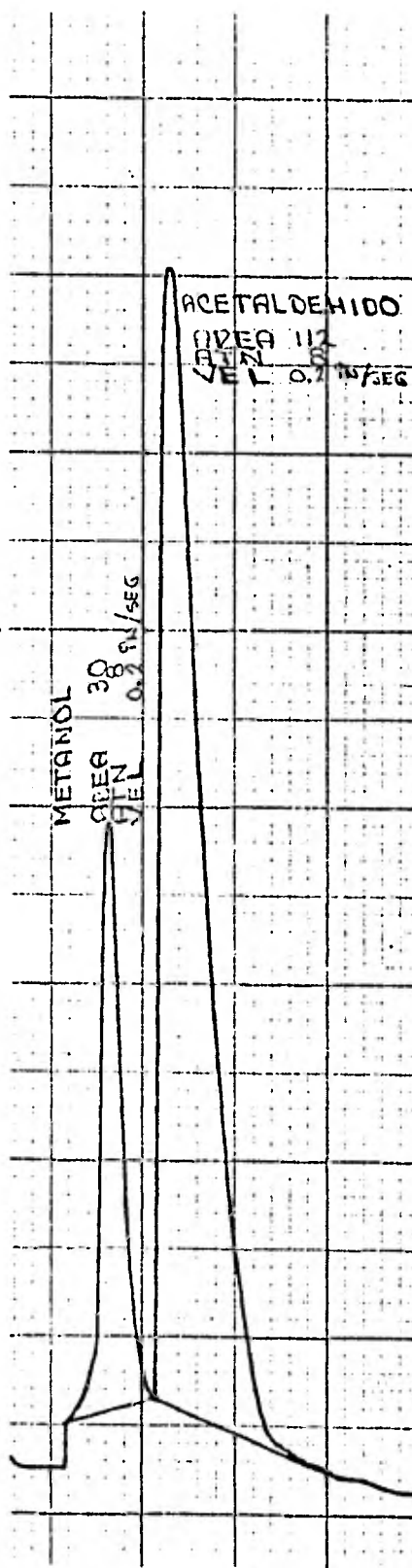
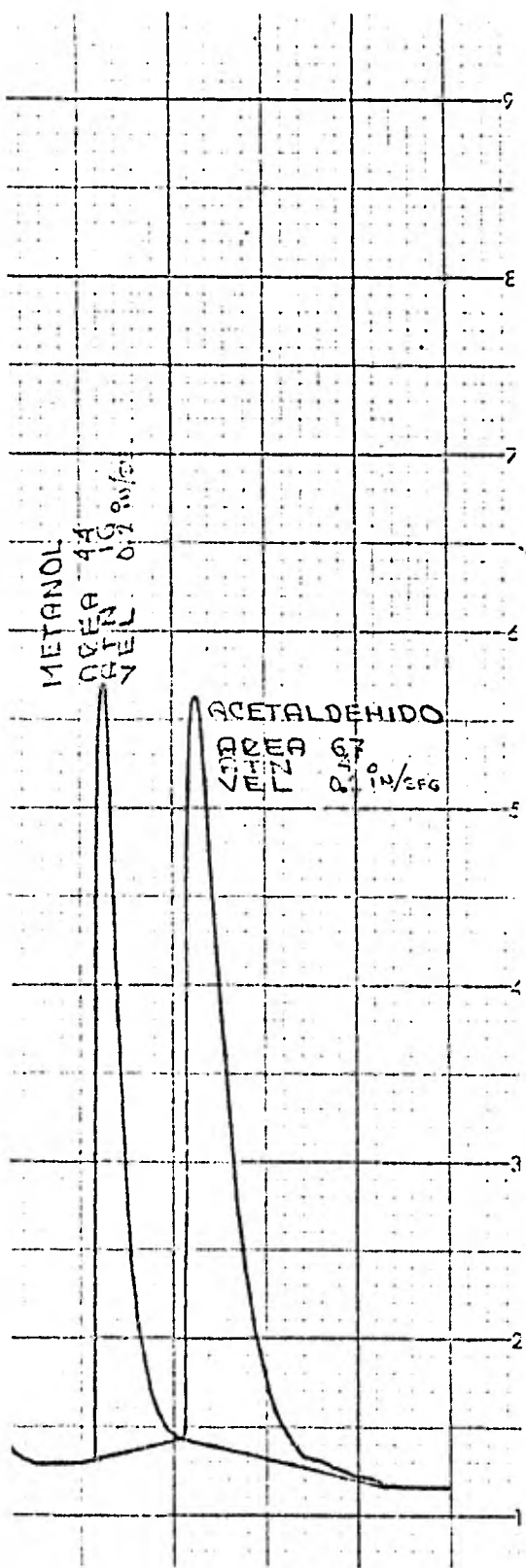


FIG. 50 CROMATOGRAMAS DE MUESTRA M 23L y 23G 28.01.81

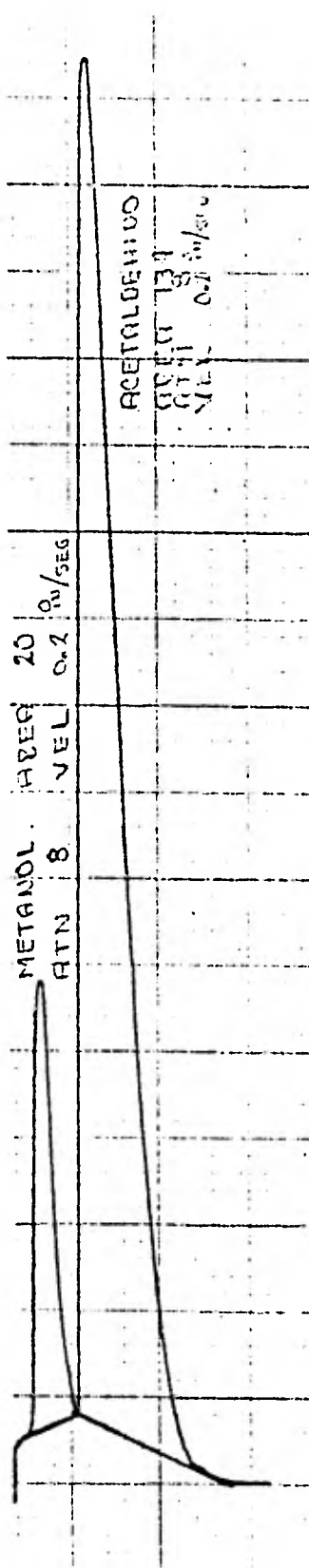
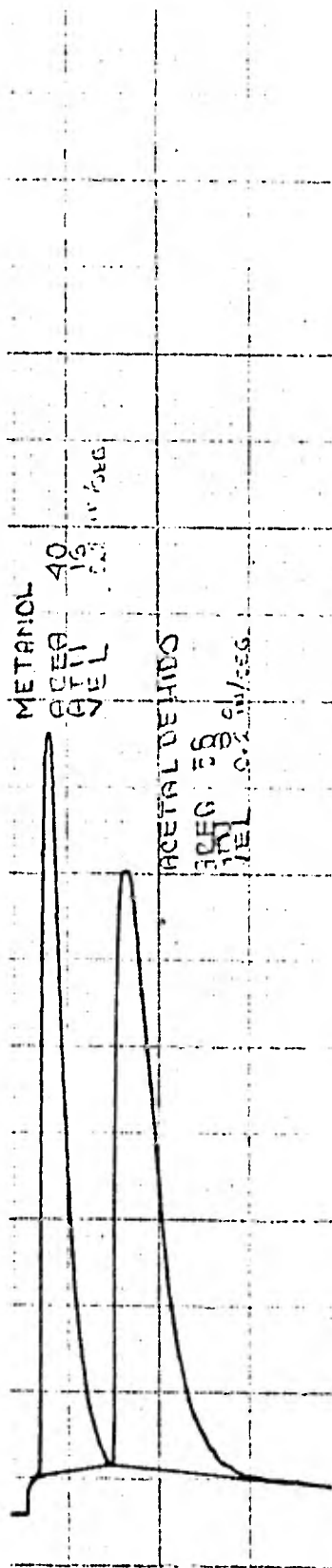


FIG. 51 CROMATOGRAMAS DE MUESTRA M 24L y 24G 29.01.31

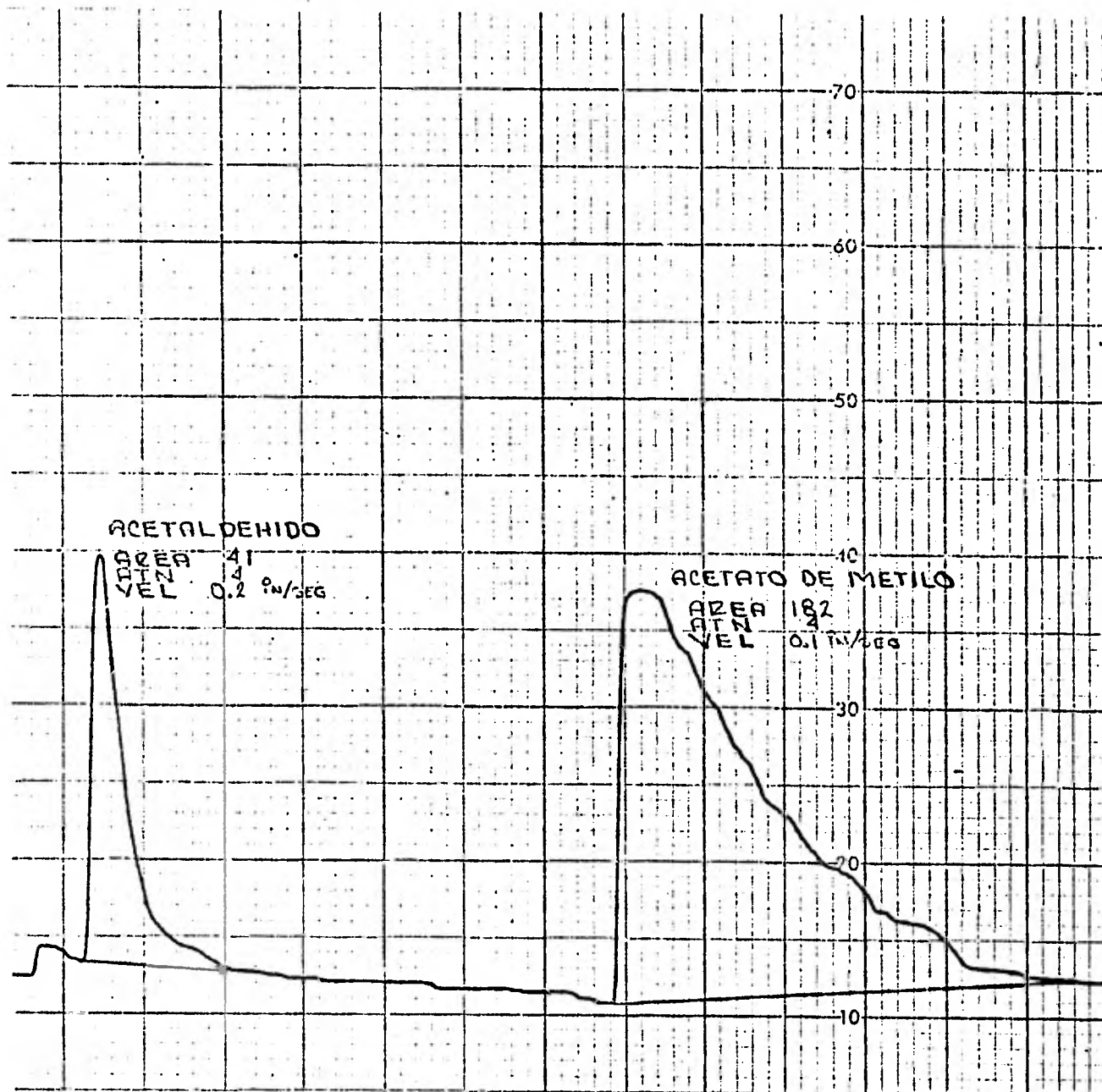


FIG. 53 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 26L 04.02.81

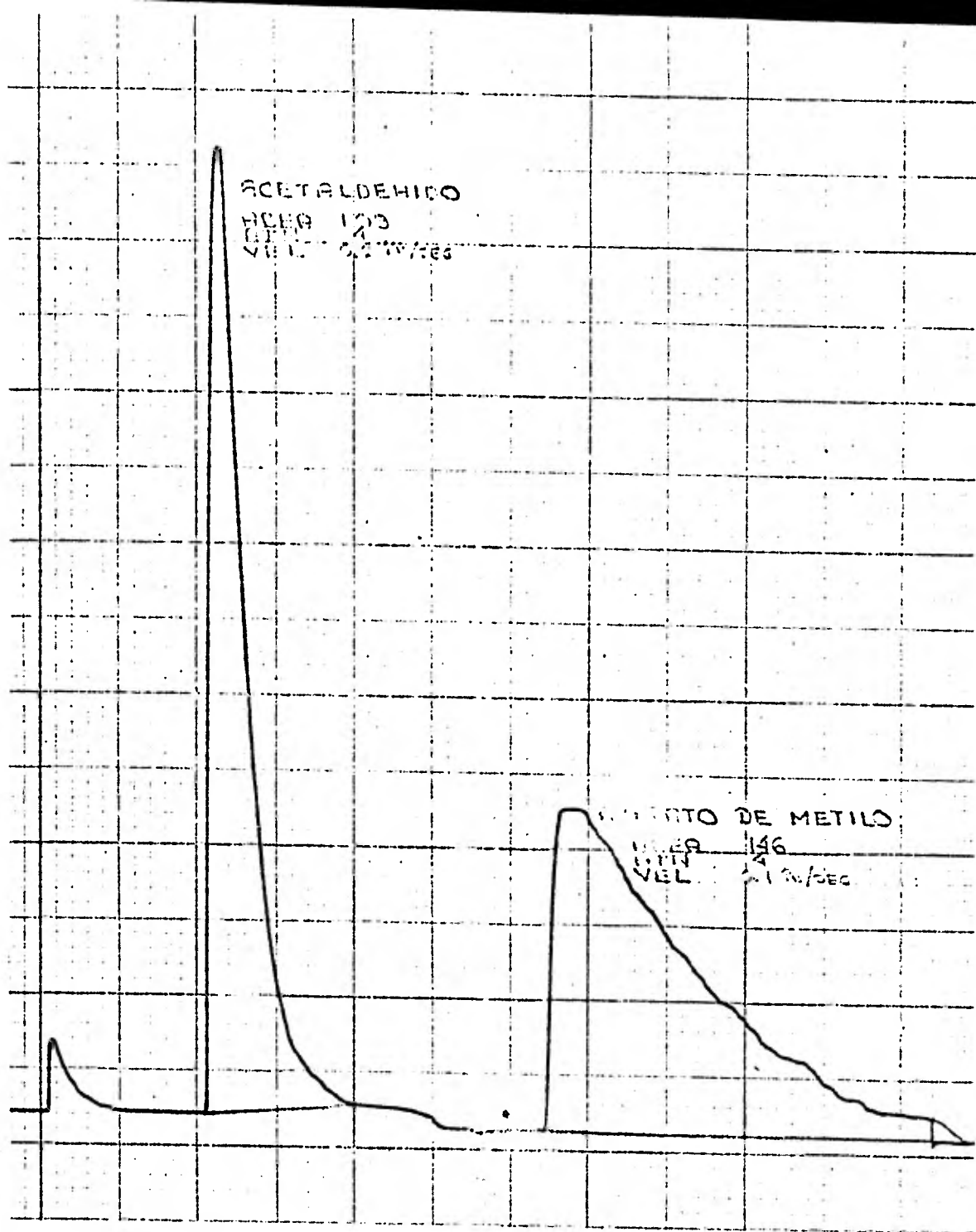


FIG. 54 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 26G 04.02.81

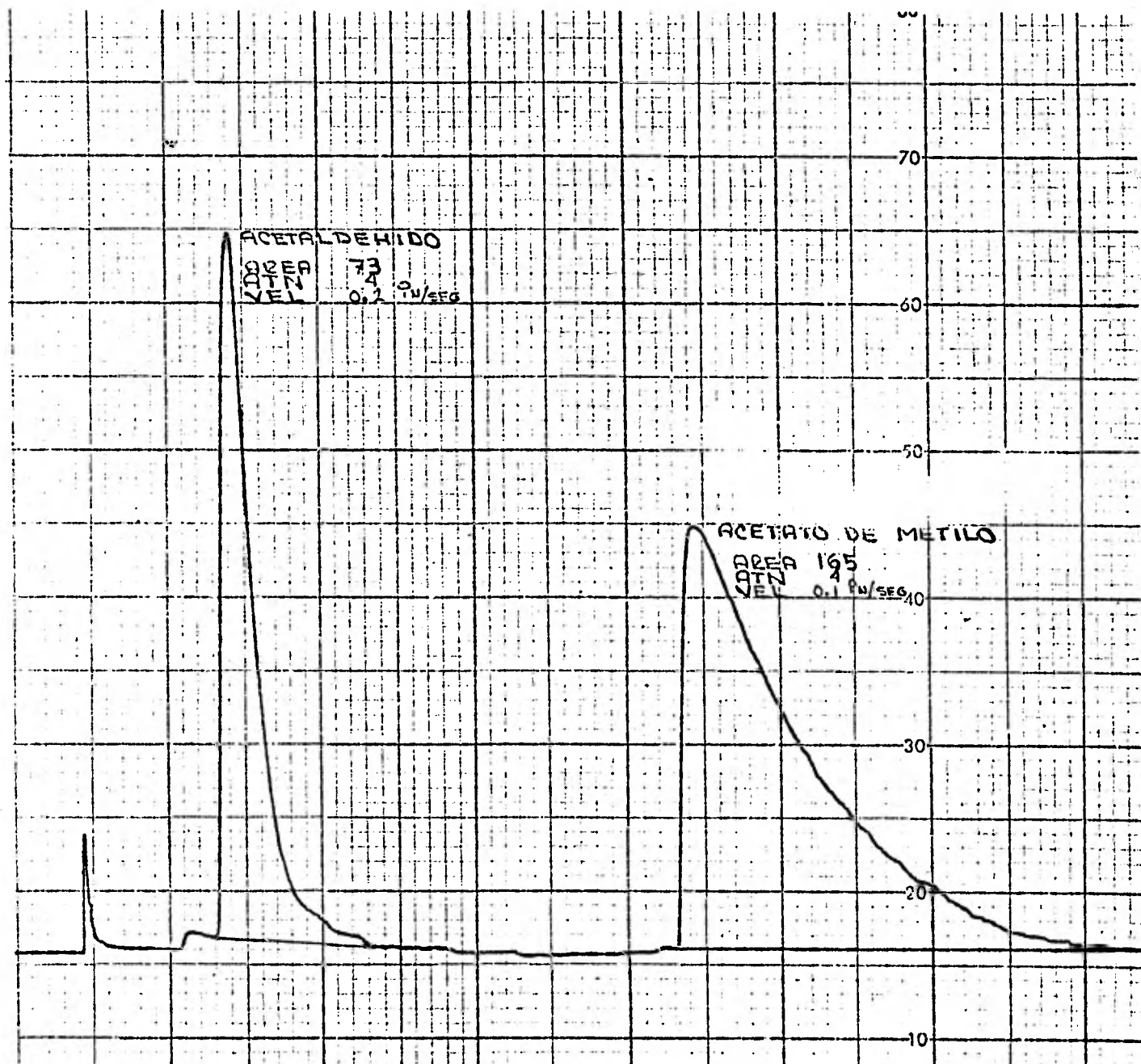


FIG. 57 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 28L 07.02.81

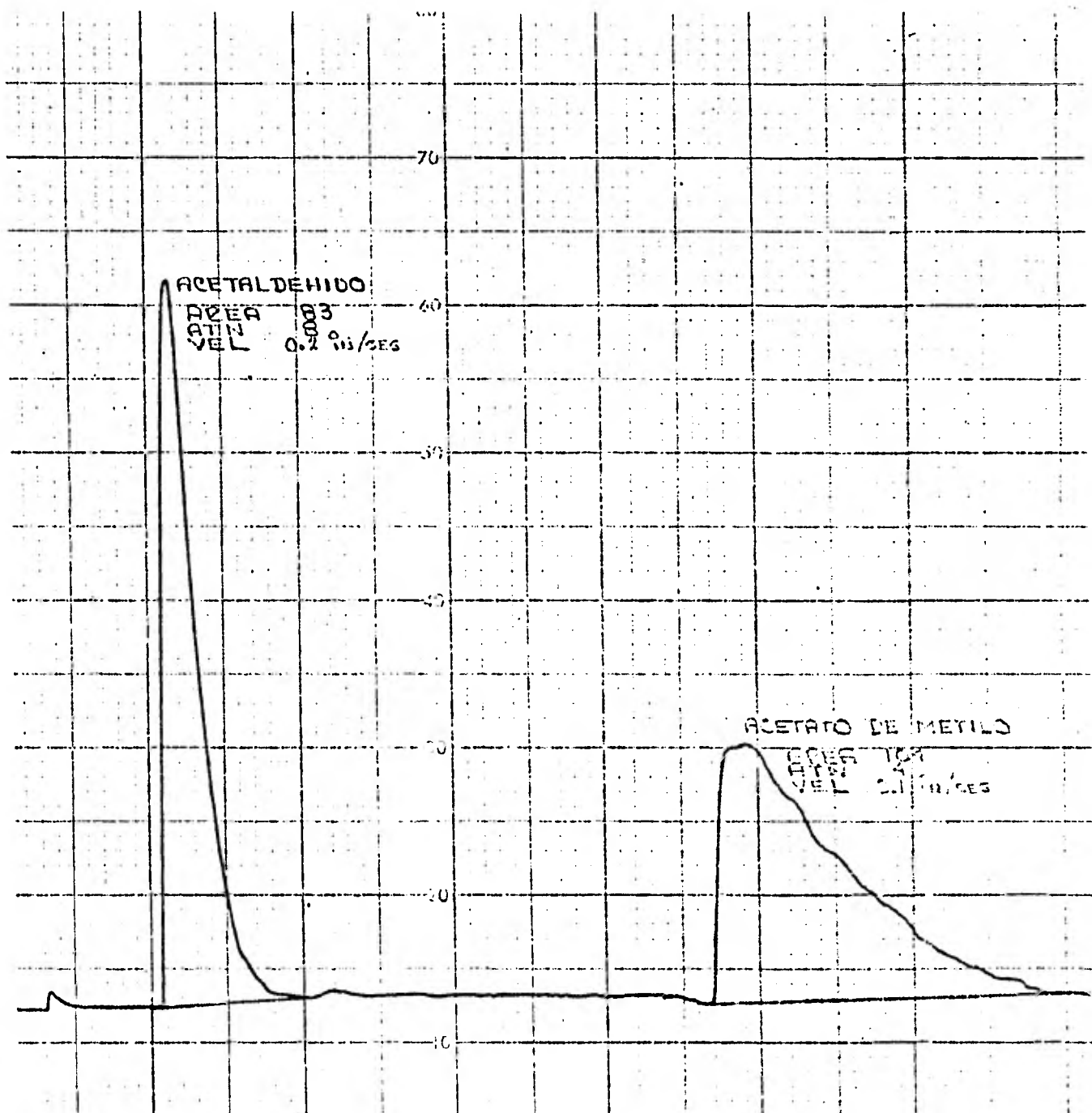


FIG. 58 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 28G 07.02.81

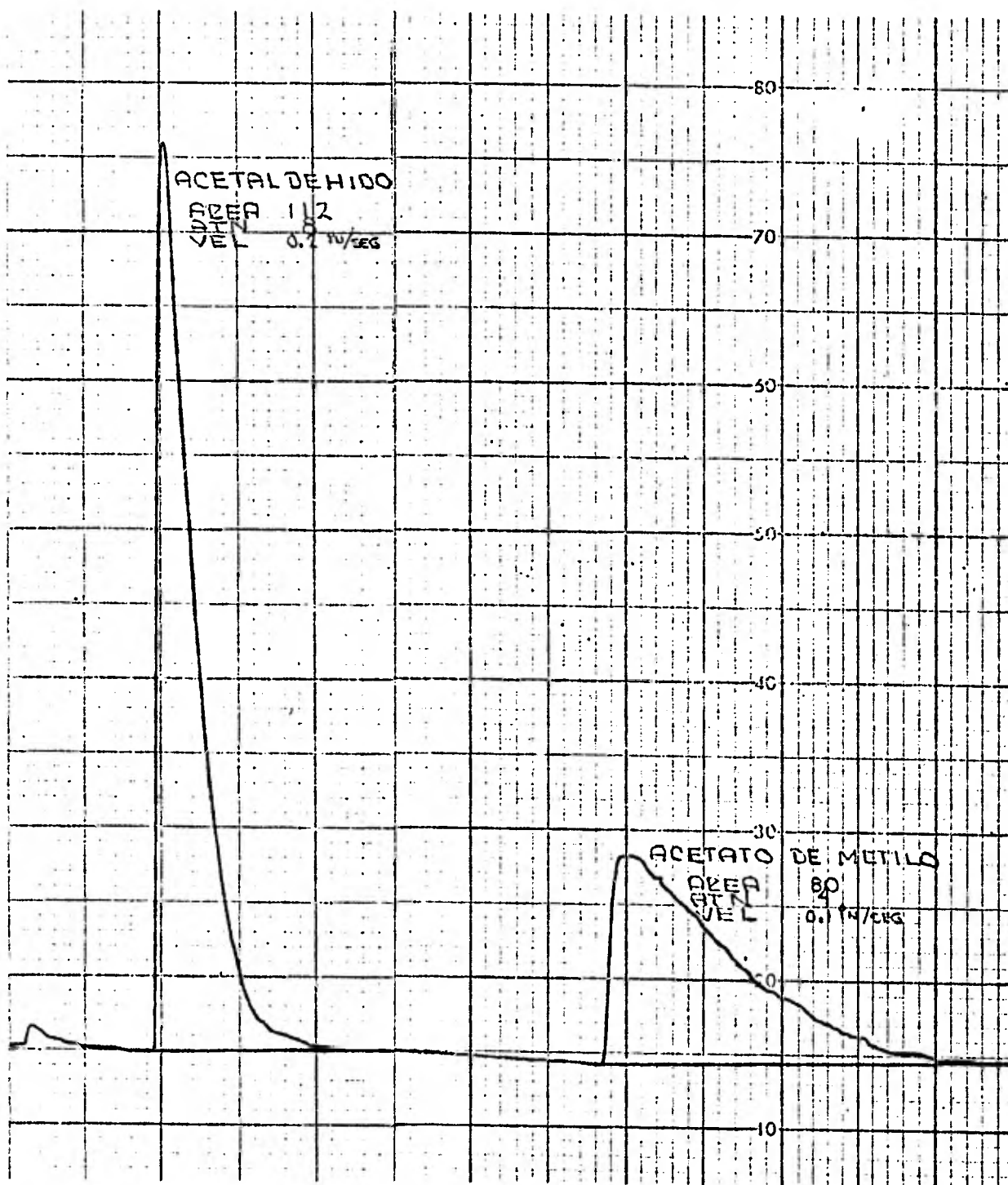


FIG. 62 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 30G 10.02.81

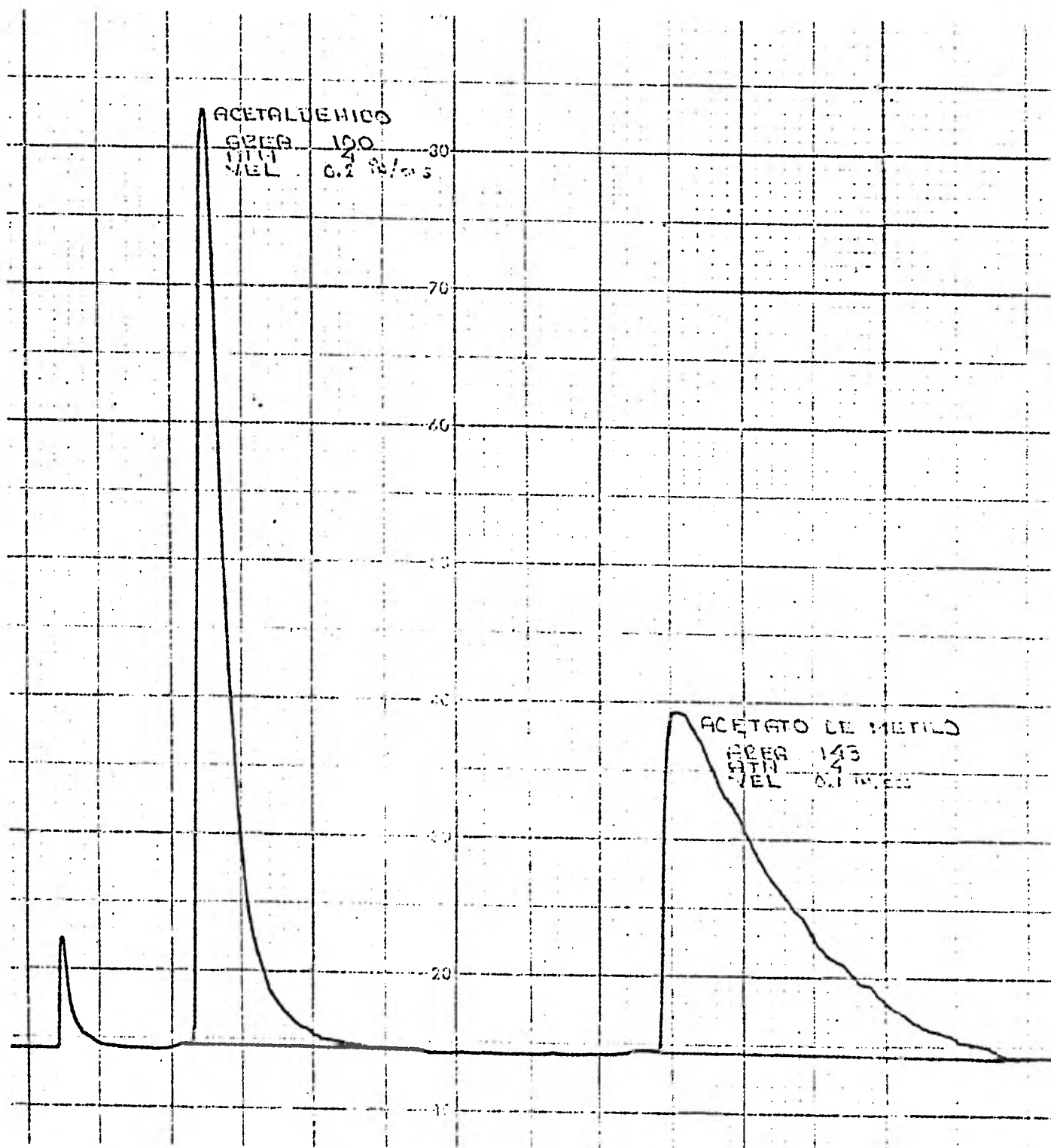


FIG. 61 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M 30L 10.02.81

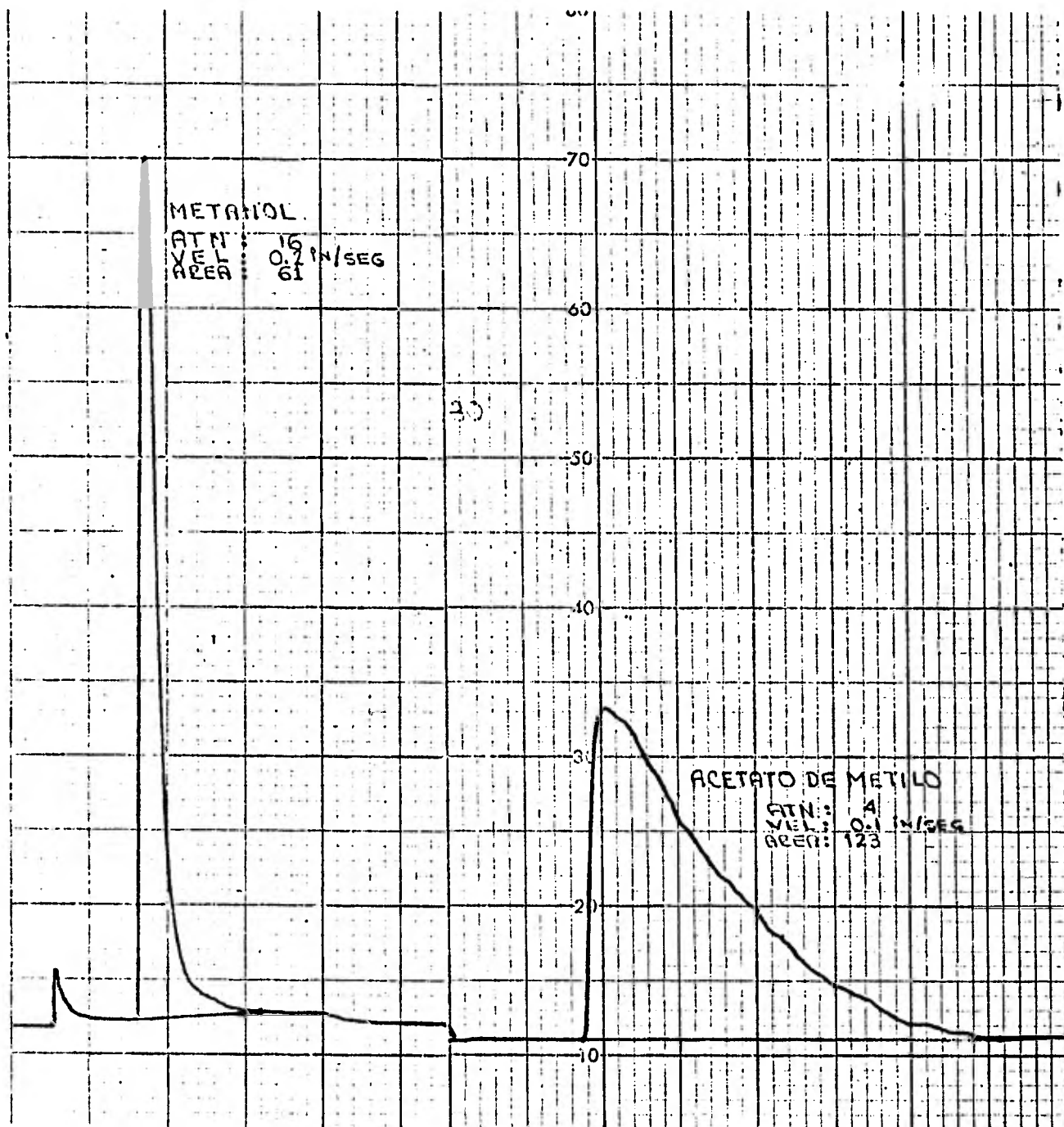


FIG. 63 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M IL 07.10.80

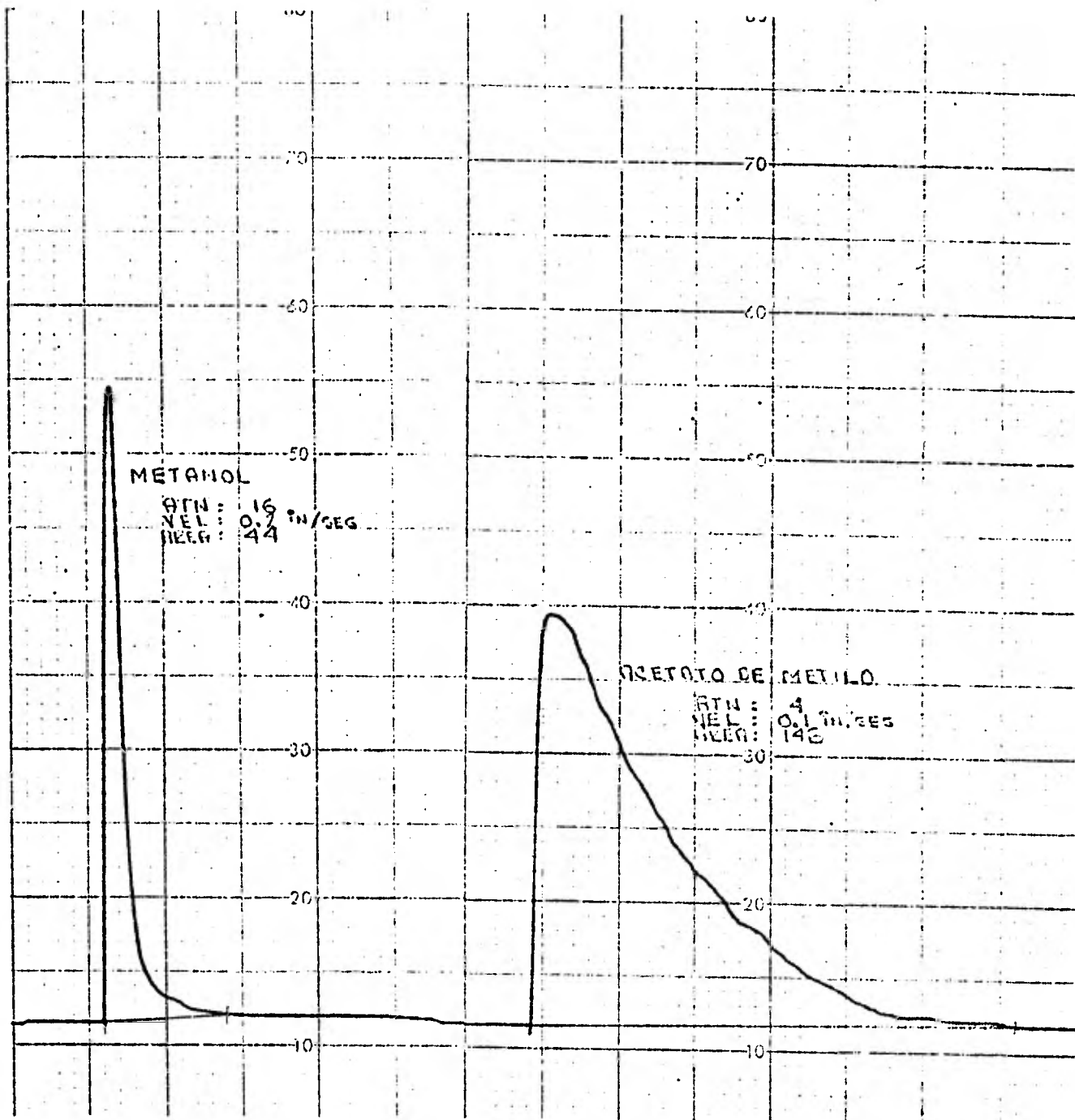


FIG. 64 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M IG 07.10.80

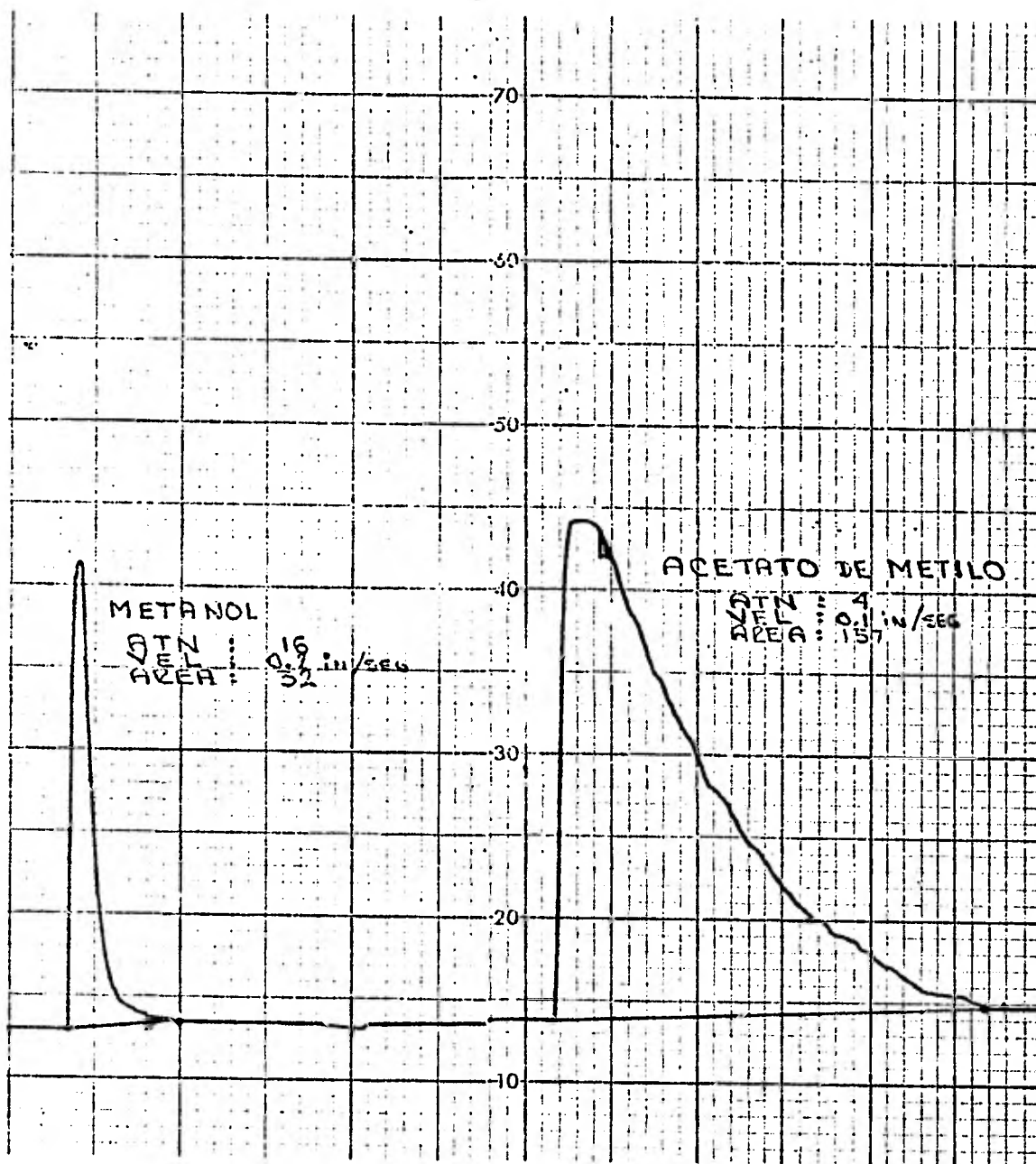


FIG. 67 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M IIL 13.10.80

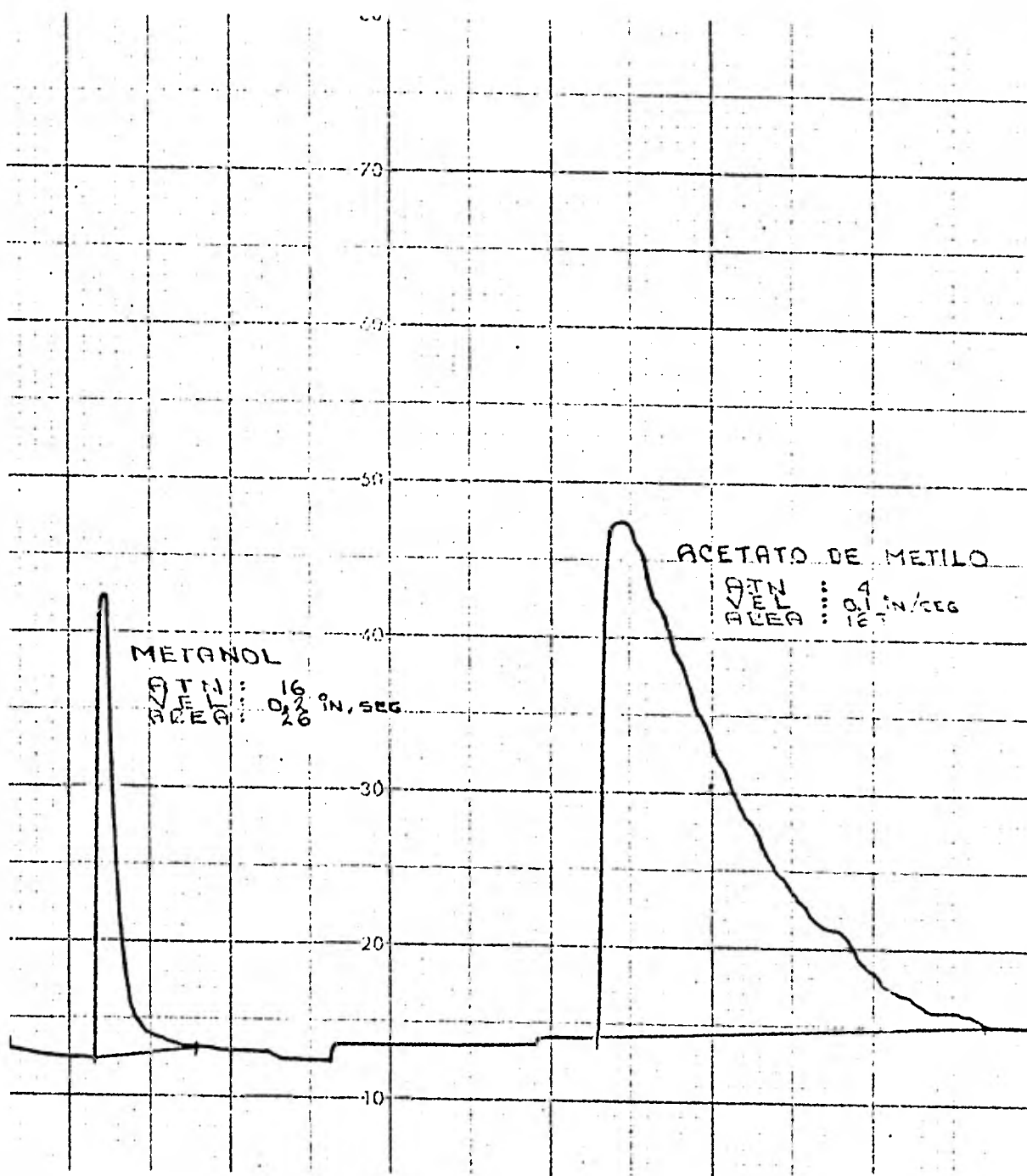


FIG. 68 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M IIC 13.10.80

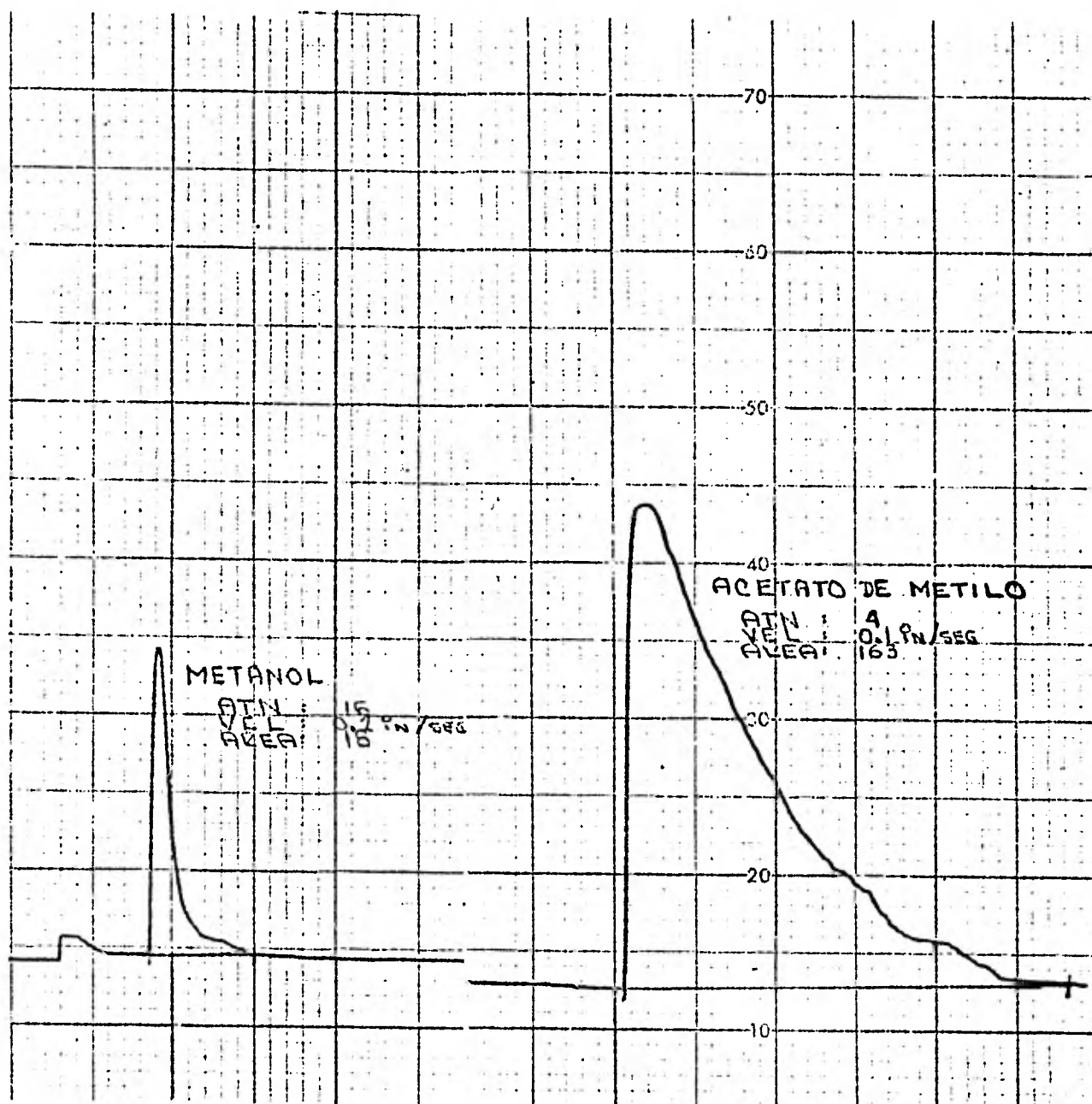


FIG. 71 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M VL 24.10.80

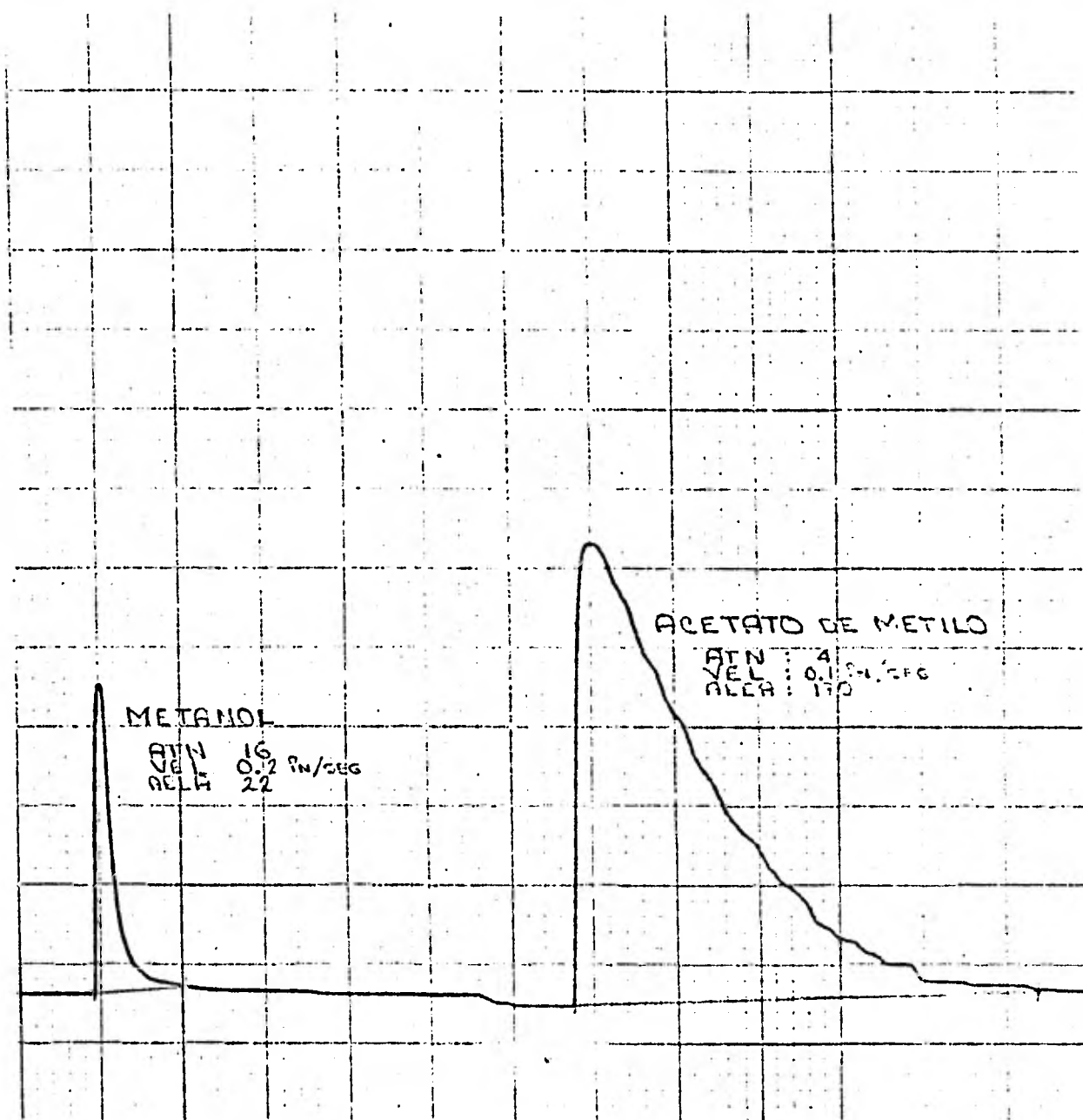


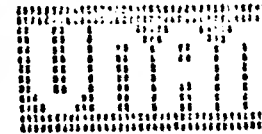
FIG. 72 CROMATOGRAMA DE MUESTRA M VG 24.10.80

PROGRAMAS PARA EL AJUSTE DE LA ECUACION DE VAN LAAR.

A continuación se presentan los programas de computación utilizados para lograr el ajuste de la ecuación modificada por Carlson--- Colburn a la ecuación de Van Laar.

El primer programa, en lenguaje FORTRAN se refiere al ajuste - correspondiente para los sistemas binarios. El segundo programa, en lenguaje APL se refiere al ajuste para el sistema ternario.

El empleo del lenguaje APL se debió a la falta de disponibilidad - de tiempo o de una terminal de FORTRAN en la UNAM, mientras que por otro lado surgió la oportunidad de emplear una terminal - APL.



WORKFILE: JL (01/19/82)

9:36 PM TUESDAY, JANUARY 19, 1982

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200

```

C
5 REGET FREE
5=LEARN, UNL=REACTE
FILE 5=ESCR, UNL=PRIVIER
C PROJECTA=PRICIPAL
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/CS/ YEAP(900), P(30), PMAX(30), PMIN(30)
DIMENSION X(900), YEXP(900), YCA(900), ER(900)
WRITE(0,*)
50 FOPEN('1.A', 'PIEZA LECTURA')
READ(0,*) NPUN, NPAT, IK, ITMAX, IPMAX
READ(0,*) CDER, CLR
READ(0,*) (P(I), I=1, NPAR)
READ(0,*) (PMAX(I), I=1, NPAR)
READ(0,*) (PMIN(I), I=1, NPAR)
WRITE(0,*)
200 FOPEN('1.A', 'PIEZA LECTURA')
CALL SUBSS (A, YEAP, YCA, ER, NPUN, P, PMAX, PMIN, NPAR, IK, ITMAX,
* IPMAX, CDER, CLR)
WRITE(0,*) (P(I), I=1, NPAR)
WRITE(0,*)
WRITE(0,*) (YEAP(I), I=1, NPUN)
WRITE(0,*)
WRITE(0,*) (YCA(I), I=1, NPUN)
WRITE(0,*)
WRITE(0,*) (ER(I), I=1, NPUN)
WRITE(0,*)
30) FORMAT(17, 'L14.8)
40) FOPEN('777')
5)
5) ERCTIVE GAUSS (A, YEAP, YCA, ER, NPUN, P, PMAX, PMIN, NPAR, IK, ITMAX,
1) IPMAX, CDER, CLR)
1) IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
1) DIMENSION X(900), YEXP(900), YCA(900), ER(900), P(30), PMAX(30), PMIN(30)
1) P(1)=1.0, P(13)=1.0
COMMON/CS/ A(30,30), B(30)
PRINT IMA
1) ITC=1
1) ITC=1+NPAT
2) DO 5 I=1, NPAT
3) I1=0, I3=0
4) DO 5 K=1, NPAR
5) A(I, K)=0, B(I, K)=0
6) DO 5 J=1, NPUN
CALL SUBIV(J, X(J), YEAP(J), P, NPAR, YC, E, DYC, IK, 1, CDER)
YCA(J)=YC
ER(J)=E
2) END=1
3) I1=1, I3=1
4) I1=I1+X(J)*DYC(I)
5) I3=I3+P(K)*DYC(K)
10) A(I, K)=A(I, K)+DYC(I)*DYC(K)
PRINT IMA, ITC, I1, I3, I3-I1, NPAR)

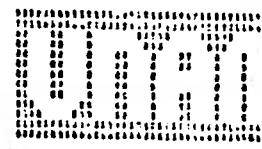
```

0000005
0000006
0000011
0000013
0000016
0000019
0000022
0000025
0000028
0000031
0000034
0000037
0000041
0000044
0000047
0000050
0000053
0000056
0000059
0000062
0000065
0000068
0000071
0000074
0000077
0000080
0000083
0000086
0000089
0000092
0000095
0000098
0000100
0000103
0000106
0000109
0000112
0000115
0000118
0000121
0000124
0000127
0000130
0000133
0000136
0000139
0000142
0000145
0000148
0000151
0000154
0000157
0000160
0000163
0000166
0000169
0000172
0000175
0000178
0000181
0000184
0000187
0000190
0000193
0000196
0000199
0000202
0000205
0000208
0000211
0000214
0000217
0000220
0000223
0000226
0000229
0000232
0000235
0000238
0000241
0000244
0000247
0000250
0000253
0000256
0000259
0000262
0000265
0000268
0000271
0000274
0000277
0000280
0000283
0000286
0000289
0000292
0000295
0000298
0000301
0000304
0000307
0000310
0000313
0000316
0000319
0000322
0000325
0000328
0000331
0000334
0000337
0000340
0000343
0000346
0000349
0000352
0000355
0000358
0000361
0000364
0000367
0000370
0000373
0000376
0000379
0000382
0000385
0000388
0000391
0000394
0000397
0000400
0000403
0000406
0000409
0000412
0000415
0000418
0000421
0000424
0000427
0000430
0000433
0000436
0000439
0000442
0000445
0000448
0000451
0000454
0000457
0000460
0000463
0000466
0000469
0000472
0000475
0000478
0000481
0000484
0000487
0000490
0000493
0000496
0000499
0000502
0000505
0000508
0000511
0000514
0000517
0000520
0000523
0000526
0000529
0000532
0000535
0000538
0000541
0000544
0000547
0000550
0000553
0000556
0000559
0000562
0000565
0000568
0000571
0000574
0000577
0000580
0000583
0000586
0000589
0000592
0000595
0000598
0000601
0000604
0000607
0000610
0000613
0000616
0000619
0000622
0000625
0000628
0000631
0000634
0000637
0000640
0000643
0000646
0000649
0000652
0000655
0000658
0000661
0000664
0000667
0000670
0000673
0000676
0000679
0000682
0000685
0000688
0000691
0000694
0000697
0000700
0000703
0000706
0000709
0000712
0000715
0000718
0000721
0000724
0000727
0000730
0000733
0000736
0000739
0000742
0000745
0000748
0000751
0000754
0000757
0000760
0000763
0000766
0000769
0000772
0000775
0000778
0000781
0000784
0000787
0000790
0000793
0000796
0000799
0000802
0000805
0000808
0000811
0000814
0000817
0000820
0000823
0000826
0000829
0000832
0000835
0000838
0000841
0000844
0000847
0000850
0000853
0000856
0000859
0000862
0000865
0000868
0000871
0000874
0000877
0000880
0000883
0000886
0000889
0000892
0000895
0000898
0000901
0000904
0000907
0000910
0000913
0000916
0000919
0000922
0000925
0000928
0000931
0000934
0000937
0000940
0000943
0000946
0000949
0000952
0000955
0000958
0000961
0000964
0000967
0000970
0000973
0000976
0000979
0000982
0000985
0000988
0000991
0000994
0000997
0001000

1000
1001
1002
1003
1004
1005
1006
1007
1008
1009
1010
1011
1012
1013
1014
1015
1016
1017
1018
1019
1020
1021
1022
1023
1024
1025
1026
1027
1028
1029
1030
1031
1032
1033
1034
1035
1036
1037
1038
1039
1040
1041
1042
1043
1044
1045
1046
1047
1048
1049
1050
1051
1052
1053
1054
1055
1056
1057
1058
1059
1060
1061
1062
1063
1064
1065
1066
1067
1068
1069
1070
1071
1072
1073
1074
1075
1076
1077
1078
1079
1080
1081
1082
1083
1084
1085
1086
1087
1088
1089
1090
1091
1092
1093
1094
1095
1096
1097
1098
1099
1100

```
10 A(IJ)=A(IJ)+1  
11 J=J+1  
12 IF(J=N) GOTO 20  
13 A(I,J)=A(I,K)  
14 J=J+1  
15 DO 50 J=1,N  
16 IF=J+1  
17 IF=J+1+1  
18 IF=J+1+2000  
19 IF=J+1  
20 DO 50 I=J,N  
21 IF=I+1  
22 IF(COS(SIN(PIGA)-DABS(A(IJ))) 20,30,30  
23 SAVE A(IJ)  
24 I=I+1  
25 IF=I+1  
26 DO 50 K=J,N  
27 I=I+1  
28 IF=I+1  
29 SAVE A(IJ)  
30 A(IJ)=A(IJ)  
31 A(IJ)=A(IJ)/PIGA  
32 SAVE A(IJ)  
33 I=I+1  
34 DO 50 J=1,N  
35 IF=J+1  
36 I=I+1  
37 DO 50 K=J,N  
38 I=I+1  
39 IF=I+1  
40 DO 50 JX=JY,N  
41 I=I+1  
42 I=I+1  
43 I=I+1  
44 I=I+1  
45 I=I+1  
46 I=I+1  
47 I=I+1  
48 I=I+1  
49 I=I+1  
50 I=I+1  
51 I=I+1  
52 I=I+1  
53 I=I+1  
54 I=I+1  
55 I=I+1  
56 I=I+1  
57 I=I+1  
58 I=I+1  
59 I=I+1  
60 I=I+1  
61 I=I+1  
62 I=I+1  
63 I=I+1  
64 I=I+1  
65 I=I+1  
66 I=I+1  
67 I=I+1  
68 I=I+1  
69 I=I+1  
70 I=I+1  
71 I=I+1  
72 I=I+1  
73 I=I+1  
74 I=I+1  
75 I=I+1  
76 I=I+1  
77 I=I+1  
78 I=I+1  
79 I=I+1  
80 I=I+1  
81 I=I+1  
82 I=I+1  
83 I=I+1  
84 I=I+1  
85 I=I+1  
86 I=I+1  
87 I=I+1  
88 I=I+1  
89 I=I+1  
90 I=I+1  
91 I=I+1  
92 I=I+1  
93 I=I+1  
94 I=I+1  
95 I=I+1  
96 I=I+1  
97 I=I+1  
98 I=I+1  
99 I=I+1  
100 I=I+1
```

0001
0002
0003
0004
0005
0006
0007
0008
0009
0010
0011
0012
0013
0014
0015
0016
0017
0018
0019
0020
0021
0022
0023
0024
0025
0026
0027
0028
0029
0030
0031
0032
0033
0034
0035
0036
0037
0038
0039
0040
0041
0042
0043
0044
0045
0046
0047
0048
0049
0050
0051
0052
0053
0054
0055
0056
0057
0058
0059
0060
0061
0062
0063
0064
0065
0066
0067
0068
0069
0070
0071
0072
0073
0074
0075
0076
0077
0078
0079
0080
0081
0082
0083
0084
0085
0086
0087
0088
0089
0090
0091
0092
0093
0094
0095
0096
0097
0098
0099
0100



16200
16300

3
5
RETURN

00015400
00015500



16400
16500
16600
16700
16800
16900
17000
17100
17200
17300
17400
17500
18000
18100
18200
18300
18400
18500
18600
18700
18800
18900
19000
19100
19200
19300
19400
19500
19600
19700
19800
19900

```

4 E=E/YEXP
  IF(10*YC.EQ.0) RETURN
  DO 5 I=1,NPAR
5  YC(I)=DYC(I)/YEXP
  RETURN
6  AUX=0.5*RT(DAHS(E))
  E=E/AUX
  IF(10*YC.LQ.0) RETURN
  DO 7 I=1,NPAR
7  YC(I)=DYC(I)/AUX
  RETURN
END
SUBROUTINE FUNC (J,K,YEXP,PAR,YC)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/FC1/AA(3),BA(3),CA(3),NC
COMMON/FC2/X1(200),X2(200),X3(200)
DIMENSION PAR(50),PO(3)
DO 10 I=1,NC
  T=X2(J)+273.16
  AX=PA(I)+BA(I)/(CA(I)+T)
  PC(I)=DCAP(AX)
10 CONTINUE
  KK1=AI(J)
  KA2=I-AX1
  A1=PA(1)+AX2+U2
  A2=PA(2)+AX2+U2
  B1=PAR(1)+AX1/PAR(2)
  B2=PA(2)+AX2/PAR(1)
  A3=B1+XX2
  A4=B2+XX1
  G1=A1/A3+H2
  G2=A2/A4+H2
  G3=DCAP(G1)
  G4=DCAP(G2)
  YC=GS+XX1+GJ(1)+G4+XX2+PC(2)
  WRITE(5,1000) X1,YC,G3,G4,PO(1),PO(2)
  FORMAT(F10.4,5D20.4/30X,25D20.4)
  RETURN
END
BLOCK DATA
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/FC1/AA(3),BA(3),CA(3),NC
COMMON/FC2/X1(200),X2(200),X3(200)
COMMON/FC3/YEXP(200)
DATA AA/10.2,10.1,13.5875,0.0/
DATA BA/-2465.15,-3626.55,0.0/
DATA CA/137.15,-54.29,0.0/
DATA NC/2/
DATA X1/0.0,145.0,14239.0,21022.0,33031.0,45635.0,
*7.30202,89440.0/
DATA X2/55.4,15.1,52.5,50.0,47.8,40.2,894*0.0/
DATA X3/100*0.0/
DATA YEXP/580.2,980.7,579.2,530.2,581.2,581.7,894*0.0/
END

```

C 1000

00015400
00015500
00015600
00015700
00015800
00015900
00017100
00017200
00017300
00017400
00017500
00018000
00018100
00018200
00018300
00018400
00018500
00018600
00018700
00018800
00018900
00019000
00019100
00019200
00019300
00019400
00019500
00019600
00019700
00019800
00019900



SISTEMA METANOL-ACETALDEHIDO

EMPIEZA LECTURA
TERMINA LECTURA

MINIMOS CUADRADOS NO-LINEAL CON LA SUBROUTINA GAUSS

ITER	ERROR	PARAMETROS ...	
1	.551350+J7	.1000000100+01	.1010000000+01
2	.453050+J5	-.10273474430+00	-.1053740550+J1
3	.250420+J5	-.05353475350+03	-.33525418790+01
4	.159010+J4	-.31655540510+00	-.13503315570+J2
5	.567000+05	-.33354548000+03	-.52147522870+J2
6	.450360+J5	-.03963727500+00	-.44213507350+J2
7	.472740+05	-.33763035470+00	-.54775019680+J2
8	.472530+J5	-.33967227640+00	-.56350756530+J2
9	.472530+J5	-.33967255130+00	-.56746663350+J2

LA SUBROUTINA GAUSS CONVERGIO EN 9 ITERACIONES CON UN ERROR MINIMO DE .472530+05 LOS VALORES DE LOS PARAMETROS SON
 -.33967255130+00 -.56746663350+02

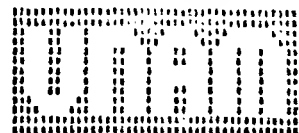
J	X	YEXP	YCAL	ER	J	X	YEXP	YCAL	ER
1	0.0	.530200+03	.559570+03	-.946700+01	2	0.0	.580700+03	.586930+03	-.527630+01
2	0.0	.577200+03	.554720+03	-.142330+J2	4	0.0	.530200+03	.572900+03	.722210+01
3	0.0	.551200+03	.590440+J5	-.723790+01	6	0.0	.581700+03	.530790+J5	.912540+00
4	0.0	-.559667550+00							
5	0.0	-.5694666350+02							

.551200+03
 .580700+03
 .577200+03
 .530200+03
 .581700+03
 .530790+03

53277130E+03
5347130E+03

57270130E+03
57343771E+03
53075743E+03

-94696134E+01
-62755344E+01
-14233331E+02
-72791343E+01
-92379373E+01
-91253753E+00




```

▽MELVTR(0)▽
▽MELVTR
[1] MELVT(22, P2) P0
[2] MELVT1; J * X1
[3] MELVT2; J * X2
[4] MELVT3; J * X3 - 1 - (X1 * X2)
[5] MELVT4; J * P01 * (13.2481 - (2445.15 * (T - 37.15)))
[6] MELVT5; J * P02 * (16.1295 - (2601.92 * (T - 56.15)))
[7] MELVT6; J * P03 * (18.5875 - (3626.55 * (T - 84.29)))
[8] MELVT7; J * (((X2 * 2) * A12) * ((A21 * A12) * 2)) + (((X3 * 2) * A13) * ((A31 * A13) * 2))
[9] MELVT8; J * ((X2 * X3) * ((A21 * A31) + (A12 * A13))) * (A12 * A13 - (A32 * (A13 * A31)))
[10] MELVT9; J * (X1 * (X2 * (A21 * A12)) + (X3 * (A31 * A13))) * 4
[11] MELVT10; J * G1 * 10 * ((+MELVT19 7 ; J) * MELVT19; J)
[12] MELVT11; J * (((X3 * 2) * A23) * ((A32 * A23) * 2)) + (((X1 * 2) * A21) * ((A12 * A21) * 2))
[13] MELVT12; J * ((X3 * X1) * ((A32 * A12) + (A23 * A21))) * (A23 * A21 - (A13 * (A21 * A12)))
[14] MELVT13; J * (X2 * (X3 * (A32 * A23)) + (X1 * (A12 * A21))) * 2
[15] MELVT14; J * G2 * 10 * ((+MELVT11 12 ; J) * MELVT13; J)
[16] MELVT15; J * (((X1 * 2) * A31) * ((A13 * A31) * 2)) + (((X2 * 2) * A32) * ((A23 * A32) * 2))
[17] MELVT16; J * ((X1 * X2) * ((A13 * A23) + (A31 * A32))) * (A31 * A32 - (A21 * (A32 * A23)))
[18] MELVT17; J * (X3 * (X1 * (A13 * A31)) + (X2 * (A23 * A32))) * 2
[19] MELVT18; J * G3 * 10 * ((+MELVT15 16 ; J) * MELVT17; J)
[20] MELVT19; J * Y1 * (X1 * G1 * P01) * P
[21] MELVT20; J * Y2 * (X2 * G2 * P02) * P
[22] MELVT21; J * Y3 * (X3 * G3 * P03) * P
[23] MELVT22; J * (+MELVT19 20 21 ; J)

```

```

▽MELVB(0)▽
DEFN ER P0

```

```

▽MELVB(0)▽
▽ELVB3
[1] MELVB(9, PT) P0
[2] MELVB1; J * X1
[3] MELVB2; J * X2 * 1 - X1
[4] MELVB3; J * G1 * 10 * ((A * (X2 * 2)) + ((A * B) * X1) + X2) * 2
[5] MELVB4; J * G2 * 10 * ((B * (X1 * 2)) + ((B * A) * X2) + X1) * 2
[6] MELVB5; J * P01 * (16.1295 - (2601.92 * (T - 56.15)))
[7] MELVB6; J * P02 * (18.5875 - (3626.55 * (T - 84.29)))
[8] MELVB7; J * Y1 * (X1 * G1 * P01) * P
[9] MELVB8; J * Y2 * (X2 * G2 * P02) * P
[10] MELVB9; J * (+MELVB7 8 ; J)

```

```

▽MELVB(0)▽
▽MELVB
[1] X1 = 0.1
[2] A = 0.503568
[3] B = 2.903384
[4] P = 531.5
[5] T = 326.3 325.1 323.6 321.9 321.3 320.3 319 317.9 317.4 317 316.3

```

```

▽MELVT(0)▽
▽MELVT
[1] X1 = 0.0449
[2] X2 = 0.369 0.326 0.2715 0.2016 0.1533 0.1098
[3] T = 321.5
[4] P = 531.5
[5] A12 = 0.49085 * A13 = 0.89966 * A21 = 12.821481 * A23 = 0.503568 * A31 = 56.946683 * A32 = 2.903383

```

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Krell-Lumf, "Handbook of Laboratory Destillation", Elsevrrer, (1963).
- 2.- Dobroserdov, L.L. e I.V. Bagrov., "Phase Equilibrium of the Methyl Acetate-Methanol Liquid-Vapor System", Prikl. Khim, Vol. 40.4, .p 875-9 (1967).
- 3.- Nagata, I., "Vapor-Liquid Eq. Data for the Binary System Methanol-Benzene and Methyl Acetate-Methanol", J. Ch. Eng. Data., Vol. 14, N° 4, 418-20 (1969).
- 4.- Reid, Prausnitz, Sherwood., "The Properties of Gases and Liquids"., McGraw-Hill 3rd. Ed. (1977).
- 5.- Prausnitz, J.M., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria"., Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1969).
- 6.- Prausnitz, J.M., C. A. Eckert., R.V. Orye and J.P. O'Connell., "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1967).
- 7.- Balzhiser, R.E., "Termodinámica Química para Ingenieros"., Prentice/Hall International, (1974).
- 8.- Hougen, Watson, Ragatz., "Principios de los Procesos Químicos, Parte II Termodinámica"., Reverté (1964).
- 9.- Gmehling, Onken, Arlt., "Vapor-Liquid Equilibria Data Collection", Vol. 1, Parts 1, 2, 3, 4.
- 10.-Mitsumo Mirata, Shuzo Ohe, Nagahama., "Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibrium", Publish Co.