



3  
2 y

**Universidad Nacional Autónoma de México**

Escuela Nacional de Estudios Profesionales  
"ZARAGOZA"

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE EQUILIBRIO  
LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA CUATERNARIO  
"ACETATO DE ETILO-ETANOL-CELLOSOLVE-  
ACETATO DE CELLOSOLVE"

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a :

RAMON CHAVEZ LOPEZ



1989

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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.

# I N D I C E

	PAG.
I. RESUMEN .....	1
II. AGRADECIMIENTOS .....	4
III. INDICE DE GRAFICAS Y TABLAS .....	5
CAPITULO I. INTRODUCCION.	13
I.1 OBJETIVO DE LA TESIS	14
I.2 MOTIVACIÓN	14
I.3 ALCANCE DE LA TESIS	16
CAPITULO II. APARATO EXPERIMENTAL Y METODO DE ANALISIS.	17
II.1 APARATO DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR	17
II.2 MÉTODO DE ANÁLISIS: CROMATOGRAFÍA DE GASES.	26
II.3 CURVAS DE CALIBRACIÓN.	31
CAPITULO III. TECNICA EXPERIMENTAL.	40
III.1 OBTENCIÓN DE CURVAS DE CALIBRACIÓN.	40
III.2 OBTENCIÓN DE LÍQUIDO Y VAPOR EN EQUILIBRIO.	40
III.3 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS EN EL CROMATÓGRAFO DE GASES	41
III.4 DIFICULTADES Y DEFECTOS DEL APARATO.	42

CAPITULO IV.	BASES TEORICAS.	44
IV.1	GENERALIDADES SOBRE EQUILIBRIO.	44
IV.2	CRITERIOS DE EQUILIBRIO	44
IV.3	EL POTENCIAL QUÍMICO	46
IV.4	LA ECUACIÓN DE GIBBS-DUHEM	48
IV.5	EQUILIBRIO EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS - MULTICOMPONENTES.	52
IV.6	FUGACIDAD.	54
IV.7	EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR EN SISTE- MAS REALES (NO-ELECTROLITOS).	56
IV.8	ECUACIONES DE VAN LAAR PARA SISTE- MAS BINARIOS, TERNARIOS Y CUATERNA- RIOS.	58
IV.9	CONSISTENCIA TERMODINÁMICA PARA DA- TOS EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO.	62
CAPITULO V.	RESULTADOS.	66
CAPITULO VI.	CALCULOS Y DISCUSION DE RESULTA- DOS.	101
VI.1	TRATAMIENTO DE RESULTADOS EXPERIMEN- TALES DIRECTOS.	101
VI.2	PRECISIÓN.	105
VI.3	EXACTITUD.	106

VI.4	CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE LOS RESULTADOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR, PARA MEZCLAS BINARIAS	110
CAPITULO VII.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	130
VII.1	CONCLUSIONES	130
VII.2	RECOMENDACIONES	133
VII.3	PROPOSICIONES EN CUANTO A MODIFICACIONES PARA EL MEJORAMIENTO	135
	(1) DEL ANALISIS Y PROCESAMIENTO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	
	(2) DEL APARATO EXPERIMENTAL DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR	
	(3) DEL METODO EXPERIMENTAL	
APENDICE 1.	DETERMINACION DE IMPUREZAS EN SUBSTANCIAS	141
APENDICE 2.	CROMATOGRAMAS EXPERIMENTALES	146
APENDICE 3.	INSTRUMENTOS DE MEDICION: TEMPERATURA Y PRESION	155
APENDICE 4.	ECUACION DE PRESION DE VAPOR	157
APENDICE 5.	LITERATURA SOBRE EQUILIBRIO L-V DE LOS SISTEMAS EN ESTUDIO	158
APENDICE 6.	PROGRAMA DE COMPUTADORA PARA EL AJUSTE DE LAS CONSTANTES DEL MODELO TERMODINAMICO DE VAN LAAR PARA MEZCLAS BINARIAS	160
APENDICE 7.	SIMULACION DEL SISTEMA DE SEPARACION DEL PROCESO DE TRANSESTERIFICACION PARA LA OBTENCION DEL ACETATO DE CELLOSOLVE	166
APENDICE 8.	DERIVACION Y OBTENCION DE LAS EXPRESIONES DE WOHL PARA LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS Y DE VAN LAAR PARA COEFICIENTES DE ACTIVIDAD	180
NOMENCLATURA		188
BIBLIOGRAFIA		191

## I. RESUMEN

EN ESTA TESIS SE REALIZARON MEDICIONES EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA LOS SISTEMAS BINARIOS:

1. ETANOL - ACETATO DE ETILO (TABLA 1.1).
2. ETANOL - ACETATO DE CELLOSOLVE (TABLA 2.1).
3. ACETATO DE ETILO - ACETATO DE CELLOSOLVE (TABLA 3.1)
4. CELLOSOLVE [1] - ACETATO DE CELLOSOLVE (TABLA 4.1)

LOS CUALES SON PARTE DE LAS SEIS POSIBLES VARIANTES DE MEZCLAS BINARIAS NECESARIAS PARA EL ESTUDIO DEL SISTEMA CUATERNARIO: ACETATO DE ETILO(1) - ETANOL(2)- CELLOSOLVE(3)- ACETATO DE CELLOSOLVE(4). LOS SISTEMAS BINARIOS FALTANTES (ETANOL- CELLOSOLVE (REF. 19) Y ACETATO DE ETILO - CELLOSOLVE:(REF. 22))SE ENCONTRARON EN LA BIBLIOGRAFIA.

ESTE ESTUDIO DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR SE REALIZO EN UN DESTILADOR DE EQUILIBRIO DINAMICO DEL TIPO DE RECIRCULACION INTERNA, A UNA PRESION CONSTANTE POR DEBAJO DE LA ATMOSFERICA NORMAL (508.027MMHG). PARA PROBAR LA CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES SE EMPLEO LA PRUEBA DE TIPO INTEGRAL, ASI COMO LA DIFERENCIAL (FIGS. VI.1 - VI.8), POSTERIORMENTE DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES SE OBTUVIERON LAS CONSTANTES DE UN MODELO TERMODINAMICO PARA SISTEMAS BINARIOS MEDIANTE EL USO DE UN PROGRAMA DE COMPUTADORA EL CUAL SE MUESTRA EN EL APENDICE 6.

[1]: ÉTER ETILICO DEL ETILENGLICOL

LAS CONSTANTES DE VAN LAAR OBTENIDAS PARA CADA UNA DE LAS MEZCLAS BINARIAS DEL SISTEMA CUATERNARIO SON:

PARAMETROS:

$$A_{12} = 0.8101$$

$$A_{21} = 0.8571$$

$$A_{23} = -4.6766$$

$$A_{32} = -10.6953$$

$$A_{34} = -7.8017$$

$$A_{43} = 0.0825$$

$$A_{13} = 0.7483$$

$$A_{31} = 0.1377$$

$$A_{14} = -0.2682$$

$$A_{41} = -0.1055$$

$$A_{24} = 0.1886$$

$$A_{42} = 0.7290$$

SISTEMA BINARIO:

ACETATO DE ETILO (1) -  
ETANOL (2).

ETANOL (2) - CELLOSOLVE (3)

CELLOSOLVE (3) - ACETATO  
DE CELLOSOLVE (4)

ACETATO DE ETILO (1) -  
CELLOSOLVE (3)

ACETATO DE ETILO (1) -  
ACETATO DE CELLOSOLVE (4)

ETANOL (2) - ACETATO DE  
CELLOSOLVE (4)

UNA VEZ QUE SE OBTUVO EL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA LOS SEIS SISTEMAS BINARIOS, SE PRECEDIO A PREDECIR EL EQUILIBRIO DE LOS CUATRO SISTEMAS TERNARIOS, MEDIANTE EL USO DE UN MODELO TERMODINAMICO.

APARTE SE ELABORARON DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO TERNARIOS A PRE  
SION Y TEMPERATURA CONSTANTES PARA LOS SIGUIENTES SISTEMAS TER  
NARIOS:

- 1) ACETATO DE ETILO-ETANOL-CELLOSOLVE (TABLA 5.1)
- 2) ACETATO DE ETILO-CELLOSOLVE-ACETATO DE CELLOSOLVE (TABLA 6.1)
- 3) ACETATO DE ETILO-ETANOL-ACETATO DE CELLOSOLVE (TABLA 7.1)
- 4) ETANOL-CELLOSOLVE-ACETATO DE CELLOSOLVE (TABLA 8.1)

POR ULTIMO SE OBTUVO EL EQUILIBRIO DEL SISTEMA CUATERNARIO; -  
ACETATO DE ETILO-ETANOL-CELLOSOLVE- ACETATO DE CELLOSOLVE, -  
MEDIANTE EL USO DE UN MODELO TERMODINAMICO.

UNA VEZ REALIZADO EL ESTUDIO COMPLETO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-  
VAPOR DEL SISTEMA CUATERNARIO, SE PROCEDIO A REALIZAR LA SIMU  
LACION DEL SISTEMA DE SEPARACION QUE INTERVIENE EN EL PROCESO  
DE PRODUCCION DEL ACETATO DE CELLOSOLVE. ESTA ULTIMA FASE DEL  
TRABAJO SE LLEVO A CABO MEDIANTE EL USO DE UN PROGRAMA DE  
SIMULACION POR COMPUTADORA.

## II AGRADecIMIENTOS

SE AGRADECE AL DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA DE LA DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA U.N.A.M., ASI COMO AL DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA EL HABER PROPORCIONADO SUGERENCIAS DE ANALISIS Y EQUIPO PERIFERICO PARA ESTE TRABAJO.

ASI COMO A TODOS AQUELLOS QUE DE ALGUNA MANERA PARTICIPARON CON SU ESFUERZO EN LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

FINALMENTE Y SIN QUIEN NO HUBIERA SIDO POSIBLE LA REALIZACION DE ESTA TESIS DADA SU GRAN EXPERIENCIA Y CONOCIMIENTOS, SE AGRADECE AL AMIGO, MAESTRO Y DIRECTOR DE TESIS, DR. SERGIO TREJO MARTINEZ

## III. INDICE DE GRAFICAS Y TABLAS.

## I. FIGURAS Y TABLAS DE CAPITULOS I, II, III.

		PAGINA.
FIGURA 1	DIAGRAMA DE PROCESO PARA LA OBTENCION DE ACETATO DE CELLOSOLVE.	15
FIGURA 2	APARATO EXPERIMENTAL DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.	19
FIGURA 3	SECCION ESPECIAL DE REFLUJO TOTAL.	21
FIGURA 4	TUERCA UNION DEL SISTEMA DE MUESTREO.	22
FIGURA 5	CROMATOGRAMA DE LA MEZCLA CUATERNARIA: ACETATO DE ETILO(1)-ETANOL(2)-CELLOSOLVE(3)-ACETATO DE CELLOSOLVE(4).	28
FIGURA 6	METODO CUANTITATIVO DE MEDICION (TRIANGULACION) DE PICOS DE CROMATOGRAFAS.	30
FIGURA 7	CURVA DE CALIBRACION, SISTEMA: ACETATO DE ETILO - ETANOL.	32
FIGURA 8	CURVA DE CALIBRACION, SISTEMA: ETANOL - ACETATO DE ETILO.	33
FIGURA 9	CURVA DE CALIBRACION, SISTEMA: ETANOL - ACETATO DE CELLOSOLVE.	34
FIGURA 10	CURVA DE CALIBRACION, SISTEMA: ACETATO DE CELLOSOLVE - ETANOL.	35
FIGURA 11	CURVA DE CALIBRACION, SISTEMA: ACETATO DE CELLOSOLVE - ACETATO DE ETILO.	36
FIGURA 12	CURVA DE CALIBRACION, SISTEMA: ACETATO DE ETILO - ACETATO DE CELLOSOLVE.	37
FIGURA 13	CURVA DE CALIBRACION, SISTEMA: CELLOSOLVE - ACETATO DE CELLOSOLVE.	38

		PAGINA
FIGURA 14	CURVA DE CALIBRACION, SISTEMA: ACETATO DE CELLOSOLVE-CELLOSOLVE.	39
TABLA 1.	CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMA TROGRAFO.	27
TABLA 2.	TIEMPO DE RETENCION EN LA COLUMNA CROMATOGRAFICA PARA CADA SOLVENTE.	29
II.	FIGURAS DE BASES TEORICAS.	
FIGURA P (1)	DIAGRAMA (LN $\delta_1/\delta_2$ vs. $X_1$ ) PRUEBA INTE- GRAL.	65
FIGURA P (2)	DIAGRAMA (LN $\delta_1$ vs. $X_1$ ) PRUEBA DI- FERENCIAL.	65
III.	GRAFICAS Y TABLAS DE RESULTADOS DE EQUILI BRIO LIQUIDO-VAPOR.	
A.	<u>MEZCLAS BINARIAS.</u>	
A.1	EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA: ETA NOL(1) ACETATO DE ETILO(2).	
TABLA 1.1	DATOS EXPERIMENTALES DIRECTOS DE - EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.	67
TABLA 1.2	DATOS EXPERIMENTALES CORRELACIONA- DOS CON EL MODELO DE VAN LAAR.	68
TABLA 1.3	DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE REFERENCIA BIBLIOGRAFICA.	69
TABLA 1.4	COMPARACION DE DATOS DE LAS TABLAS 1.1, 1.2, 1.3.	70
FIGURA 1.1	DIAGRAMA S "T - $X_1$ - $Y_1$ " DEL AZEOTROPO: ETANOL(1) - ACETATO DE ETILO(2).	71
A.2	EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR DEL SIS TEMA: ETANOL(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE (2).	
TABLA 2.1	DATOS EXPERIMENTALES DIRECTOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR.	72
TABLA 2.2	DATOS EXPERIMENTALES CORRELACIONA- DOS CON EL MODELO DE VAN LAAR.	73

		PAGINA
TABLA 2.3	COMPARACION DE DATOS DE LAS TABLAS 2.1 Y 2.2	74
FIGURA 2.1	DIAGRAMAS "T - X <sub>1</sub> - Y <sub>1</sub> " DEL SISTEMA: ETANOL(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2).	75
A.3	EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR DEL SISTEMA: ACETATO DE ETILO(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2).	
TABLA 3.1	DATOS EXPERIMENTALES DIRECTOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR.	76
TABLA 3.2	DATOS EXPERIMENTALES CORRELACIONADOS CON EL MODELO DE VAN LAAR.	77
TABLA 3.3	COMPARACION DE DATOS DE LAS TABLAS 3.1 Y 3.2.	78
FIGURA 3.1	DIAGRAMAS "T - X <sub>1</sub> - Y <sub>1</sub> " DEL SISTEMA: ACETATO DE ETILO(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2).	79
A.4	EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR DEL SISTEMA: CELLOSOLVE(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2).	
TABLA 4.1	DATOS EXPERIMENTALES DIRECTOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR.	80
TABLA 4.2	DATOS EXPERIMENTALES CORRELACIONADOS CON EL MODELO DE VAN LAAR.	81
FIGURA 4.1	DIAGRAMAS "T - X <sub>1</sub> - Y <sub>1</sub> " DEL SISTEMA: CELLOSOLVE(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2).	82
TABLA B.1	CONSTANTES DEL MODELO DE VAN LAAR - OBTENIDAS DE CADA UNA DE LAS MEZCLAS BINARIAS DEL SISTEMA CUATERNARIO: ACETATO DE ETILO(1)-ETANOL(2) CELLOSOLVE(3) - ACETATO DE CELLOSOLVE(4).	83

C. MEZCLAS TERNARIAS:

PAGINA.

C.1 EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR DEL SISTEMA:  
ACETATO DE ETILO(1) - ETANOL(2) - CELLOSOLVE(3).

TABLA	5.1	RESULTADOS DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: ACETATO DE ETILO(1) - ETANOL(2) - CELLOSOLVE(3) CONDICIONES: P = 760 MMHG, T = 90°C.	84
TABLA	5.2	RESULTADOS DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: ACETATO DE ETILO(1) - ETANOL(2) - CELLOSOLVE(3) CONDICIONES: P = 760 MMHG, T = 100°C.	86
FIGURA	5.1	DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: ACETATO DE ETILO(1) - ETANOL(2) - CELLOSOLVE(3). CONDICIONES: P = 760 MMHG, T = 90°C	85
FIGURA	5.2	DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: ACETATO DE ETILO(1) - ETANOL(2) - CELLOSOLVE(3) CONDICIONES: P = 760 MMHG, T = 100°C.	87
C.2 EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR DEL SISTEMA: ACETATO DE ETILO(1) - CELLOSOLVE(2) - ACETATO DE CELLOSOLVE(3).			
TABLA	6.1	RESULTADOS DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: AC. DE ETILO(1)-CELLOSOLVE(2)-AC. DE CELLOSOLVE(3). CONDICIONES: P=760 MMHG, T = 90°C.	88
TABLA	6.2	RESULTADOS DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: AC. DE ETILO(1)-CELLOSOLVE(2)-AC. DE CELLOSOLVE(3) CONDICIONES: P = 760 MMHG, T = 140°C.	90
FIGURA	6.1	DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: AC. DE ETILO(1)-CELLOSOLVE(2)-AC. DE CELLOSOLVE(3). CONDICIONES: P = 760 MMHG, T = 90°C.	89

		PAGINA.
FIGURA 6.2	DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: AC. DE ETILO(1) - CELLOSOLVE(2) AC. DE CELLOSOLVE(3). CONDICIONES: P = 760 MMHG, T = 140°C.	91
C.3	EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR DEL SISTEMA: ACETATO DE ETILO(1) - ETANOL(2)-ACETATO DE CELLOSOLVE(3).	
TABLA 7.1	RESULTADOS DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: AC. DE ETILO(1)-ETANOL(2)-AC. DE CELLOSOLVE(3). CONDICIONES: P= 760 MMHG, T = 76.4° C.	92
TABLA 7.2	RESULTADOS DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: AC. DE ETILO(1) - ETANOL(2)- AC. DE CELLOSOLVE(3). CONDICIONES: P = 760 MMHG, T = 105°C.	94
FIGURA 7.1	DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: AC. DE ETILO(1)- ETANOL(2)-AC. DE CELLOSOLVE(3). CONDICIONES: P = 760 MMHG, T = 76.4°C.	93
FIGURA 7.2	DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: AC. DE ETILO (1) -ETANOL(2)-AC. DE CELLOSOLVE(3). CONDICIONES: P = 760 MMHG, T = 105°C.	95
C.4	EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR DEL SISTEMA: ETANOL(1) - CELLOSOLVE(2) - ACETATO DE CELLOSOLVE(3).	
TABLA 8.1	RESULTADOS DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: ETANOL(1) - CELLOSOLVE(2) - AC. DE CELLOSOLVE(3) CONDICIONES: P = 760 MMHG, T = 90°C.	96

			PAGINA
TABLA	8.2	RESULTADOS DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: ETANOL(1)-CELLOSOLVE(2)- AC. DE CELLOSOLVE(3), CONDICIONES: P=760 MMHG, T = 140°C.	98
FIGURA	8.1	DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: ETANOL(1)-CELLOSOLVE(2)- AC.DE CELLOSOLVE(3), CONDICIONES: P = 760 MMHG, T = 90° C.	97
FIGURA	8.2	DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA: ETANOL(1)-CELLOSOLVE(2)- AC. DE CELLOSOLVE(3), CONDICIONES: P = 760 MMHG, T = 140° C.	99

D. MEZCLA CUATERNARIA.

TABLA	9.1	EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR DEL SISTEMA: ACETATO DE ETILO(1) - ETANOL(2) -CELLOSOLVE(3) - ACETATO DE - CELLOSOLVE(4). CONDICIONES: P = 760 MMHG.	100
-------	-----	---	-----

IV. FIGURAS Y TABLAS DE CONSISTENCIA TERMO DINAMICA.

FIGURA	IV.1	DESVIACIONES EXPERIMENTALES EN EL DIAGRAMA: "T - x - y" PARA EL SISTEMA: ETANOL(1) - ACETATO DE ETILO(2).	109
--------	------	---	-----

<u>PRUEBA INTEGRAL:</u>		PAGINA
FIGURA	IV.2 PRUEBA INTEGRAL DEL SISTEMA: ETANOL(1) - ACETATO DE ETILO(2).	113
FIGURA	IV.3 PRUEBA INTEGRAL DEL SISTEMA: ACETATO DE ETILO(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2).	115
FIGURA	IV.4 PRUEBA INTEGRAL DEL SISTEMA: ETANOL(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2)	117
FIGURA	IV.5 PRUEBA INTEGRAL DEL SISTEMA: CELLOSOLVE(1) - ACETATO DE CELLO- SOLVE(2).	119
TABLA	IV.1 CONSISTENCIA TERMODINAMICA DEL SIS TEMA: ETANOL(1) - AC. DE ETILO(2), PRUEBA INTEGRAL.	112
TABLA	IV.2 CONSISTENCIA TERMODINAMICA DEL - SISTEMA: ACETATO DE ETILO(1) -ACETATO DE CELLOSOLVE(2), PRUEBA INTEGRAL.	114
TABLA	IV.3 CONSISTENCIA TERMODINAMICA DEL SIS TEMA: ETANOL(1) - AC. DE CELLOSOL- VE(2), PRUEBA INTEGRAL.	116
TABLA	IV.4 CONSISTENCIA TERMODINAMICA DEL SIS TEMA: CELLOSOLVE(1) - AC. DE CELLOSOLVE(2), PRUEBA INTEGRAL.	118

<u>PRUEBA DIFERENCIAL:</u>		PAGINA
FIGURA	IV.6 PRUEBA DIFERENCIAL DEL SISTEMA: ACETATO DE ETILO(1)-ACETATO DE CELLOSOLVE(2).	123
FIGURA	IV.7 PRUEBA DIFERENCIAL DEL SISTEMA: ETANOL(1) - ACETATO DE CELLOSOL- VE(2).	125
FIGURA	IV.8 PRUEBA DIFERENCIAL DEL SISTEMA: CELLOSOLVE(1)-ACETATO DE CELLO- SOLVE(2).	127
TABLA	IV.5 CONSISTENCIA TERMODINAMICA DEL SISTEMA: ACETATO DE ETILO(1)-ACETATO DE CELLOSOLVE(2). PRUEBA DIFEREN- CIAL.	122
TABLA	IV.6 CONSISTENCIA TERMODINAMICA DEL SISTEMA: ETANOL(1)-AC. DE CELLOSOLVE(2). PRUEBA DIFEREN- CIAL.	124
TABLA	IV.7 CONSISTENCIA TERMODINAMICA DEL SISTEMA: CELLOSOLVE(1)- ACETATO DE CELLOSOLVE(2). PRUEBA DIFERENCIAL.	126
V. FIGURAS DE REDISEÑO DEL APARATO DE EQUILIBRIO.		
FIGURA	V.1 REDISEÑO DEL APARATO DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR IMPLEMENTADO.	138
FIGURA	V.2 VERSION DOS PARA EL MUESTREO DE LA FASE VAPOR.	139

CAPITULO I

INTRODUCCION

Partiendo del hecho de que relativamente sólo para unos cuantos sistemas considerados como ideales, las relaciones de equilibrio pueden ser calculadas mediante las leyes de Raoult y de Dalton, se tiene la necesidad de la determinación experimental directa del equilibrio líquido-vapor de un gran número de sistemas no-ideales de importancia industrial, cuyas relaciones de equilibrio no se pueden predecir de consideraciones puramente teóricas. No obstante, que existe una gran colección de datos experimentales (Ref. 16) para sistemas binarios, ternarios y cuaternarios, así como de constantes de modelos termodinámicos que permitan la predicción del equilibrio líquido-vapor para un gran número de mezclas, con frecuencia se enfrenta con la situación de no encontrar valores para las sustancias deseadas.

De esta manera, para el estudio formal y fundamental de los procesos de separación, se requiere de disponer de metodologías experimentales para determinar en forma rápida y efectiva los equilibrios necesarios.

Es una tarea difícil el construir un aparato para la medición de equilibrios líquido-vapor para alguna mezcla específica a ciertas condiciones de temperatura y presión diferentes de las normales. Esto es debido a las diferentes técnicas de experimentación y procesamiento de datos, por lo que dos amplias áreas pueden ser distinguidas, presiones altas y presiones bajas. La mayoría de los contemporáneos han realizado mediciones de equilibrio líquido-vapor a bajas presiones en dos diferentes tipos de equipo; destilador de equilibrio dinámico (circulatorio) y celdas de equilibrio estático. El tipo de equipo utilizado para la realización de este trabajo fue el destilador de equilibrio dinámico -- (circulatorio).

Esta tesis tiene como objetivo primordial el de proporcionar información experimental de equilibrio líquido - vapor de mezclas binarias del sistema cuaternario: ACETATO DE ETILO - ETANOL - CELLOSOLVE - ACETATO DE CELLOSOLVE, de tal forma que se tengan los elementos para poder diseñar el sistema de separación del proceso de producción del ACETATO DE CELLOSOLVE.

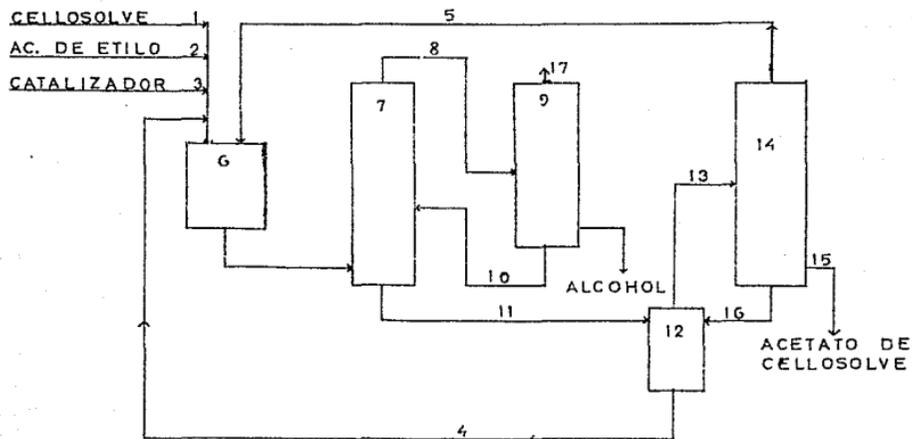
Otro de los objetivos de importancia es el de corroborar la confiabilidad de los resultados experimentales obtenidos mediante el aparato de equilibrio líquido - vapor con el cuál se realizó este trabajo.

La motivación a realizar esta tesis fue esencialmente la falta de datos de equilibrio líquido - vapor del sistema en estudio (Acetato de etilo - Etanol - Cellosolve - Acetato de Cellosolve), cuyo estudio es de importancia relevante para el diseño del sistema de separación que es una parte integral del proceso de transesterificación para la obtención del Acetato del Eter Etilico del Etilenglicol (ACETATO DE CELLOSOLVE). El proceso de manufactura de este solvente se muestra en la Figura 1. Como se puede apreciar, se requiere del conocimiento del equilibrio líquido - vapor para el diseño de la columna (9) de recuperación de azotropo (Acetato de Etilo - Etanol) y de Etanol, para el diseño de la columna de flasheo (12), y para el diseño de la columna recuperadora de producto (14).

La importancia que tiene el desarrollo de este proceso de transesterificación se justifica al observar las cantidades que se importan de Acetato de Cellosolve, dado que su uso está muy difundido en la elaboración de lacas, pinturas, adhesivos, plastificantes, y afines.

FIGURA 1  
 DIAGRAMA DE PROCESO PARA LA OBTENCION DE ACETATO DE CELLOSOLVE

ALIMENTACIONES



- 6 TANQUE DE ALIMENTACION
- 7 REACTOR
- 9 COLUMNA DE ALCOHOL

- 12 COLUMNA DE FLASHEO
- 14 COLUMNA DE RECUPERACION DE PRODUCTO
- 17 AZEOTROPO Y COMPONENTES PESADOS

El alcance de esta tesis es el proporcionar información sobre equilibrio líquido-vapor de las seis mezclas binarias que constituyen al sistema cuaternario en estudio, así como también las constantes de un modelo termodinámico para cada mezcla binaria.

Un análisis posterior presenta el equilibrio líquido-vapor para mezclas ternarias, y finalmente para el sistema cuaternario.

Por último se elabora una simulación del sistema de separación para el proceso de producción de Acetato de Cellosolve mediante el uso de un simulador de torres de destilación.

El énfasis es entonces en la obtención de datos experimentales para uso industrial.

## C A P I T U L O    I I

### APARATO EXPERIMENTAL Y METODO DE ANALISIS

## II.1

## APARATO DE EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR

MÉTODOS

En la literatura se encuentran descritos infinidad de métodos de determinación del equilibrio experimental. Estos métodos se clasifican de acuerdo con la manera especial de medir las variables de equilibrio y con la forma en que se asegura obtener experimentalmente las condiciones de equilibrio. De acuerdo con una clasificación muy general, los métodos se distinguen como estáticos y dinámicos. Los métodos estáticos a su vez se separan en directos e indirectos, pero ambos requieren de una cámara donde estáticamente se ponen en contacto las fases líquida y vapor, siendo los directos - aquellos que requieren solamente de la medición experimental de la composición de una sola fase, calculando la de la otra a través de la aplicación - de la ecuación de Gibbs - Duhem a ambas fases.

Los métodos dinámicos básicamente requieren de disponer de una etapa ideal de equilibrio donde se alimenta y extrae material continuamente. Los métodos dinámicos se subdividen en métodos de recirculación y de flujo: los de recirculación extraen la fase vapor condensándola y retornándola a la cámara de equilibrio, en cambio los de flujo extraen ambas fases sin realimentar ninguna de ellas, en ambos métodos dinámicos es necesario efectuar análisis químicos para determinar las composiciones de las fases en equilibrio.

### EQUIPO EXPERIMENTAL

El aparato de equilibrio líquido - vapor utilizado para el desarrollo de este trabajo, se fundamenta en el método dinámico de recirculación. Su diseño y construcción fueron realizados de acuerdo a las indicaciones de Krell (Ref. 1), éste aparato se muestra en la Fig. 2.

El aparato se diseñó para operar a presión constante, ligeramente por debajo de la atmosférica.

El aparato de destilación construido está implementado de manera que los parámetros más apremiantes para la determinación del equilibrio, fueran proporcionados directamente.

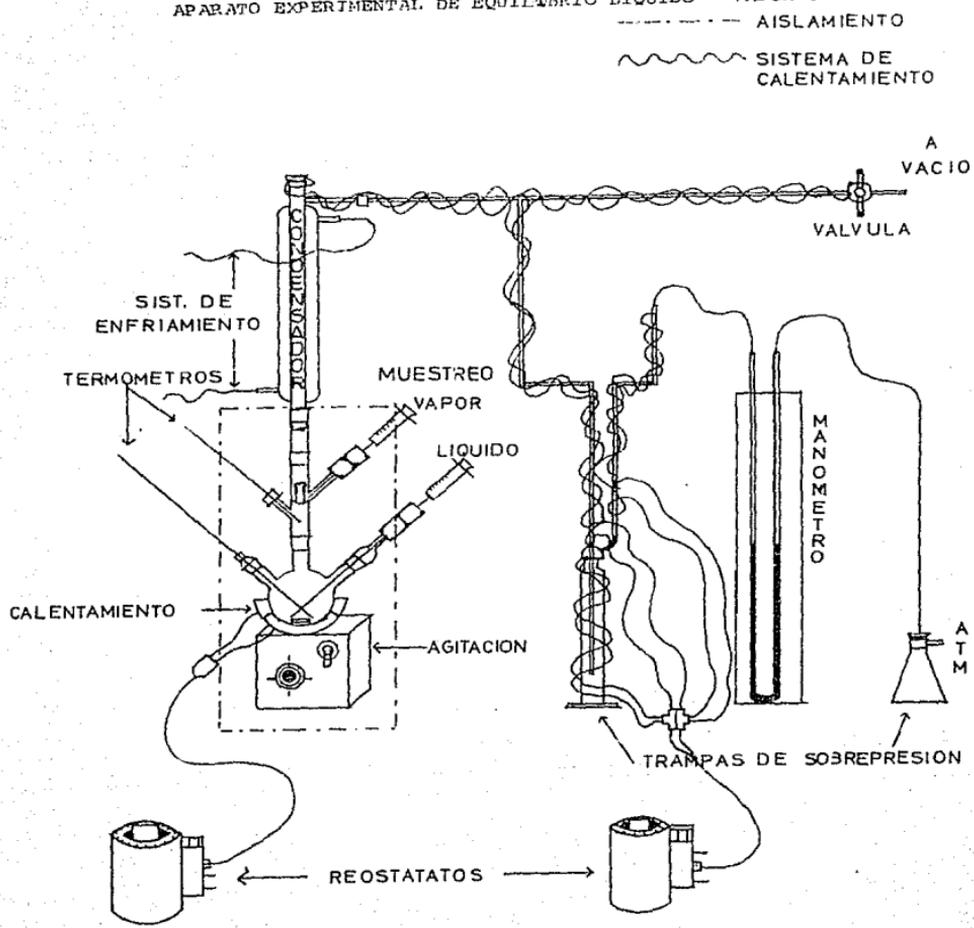
Las partes esenciales que componen el aparato se muestran en la Fig. 2, y se pueden clasificar en cinco secciones para su descripción:

- a) Destilador
- b) Sistema de muestreo
- c) Sistema de enfriamiento
- d) Sistema de presión
- e) Aislamiento térmico

#### a. Destilador

Esta sección consiste de un matríz de bola de 250 ml. de capacidad (Pyrex) de tres bocas esmeriladas de 24/40, en el cuál se lleva a cabo el calentamiento y la agitación de la mezcla en estudio. El calentamiento se proporciona mediante una chaqueta que está regulada por un termostato; la agitación se realiza con un agitador magnético de 2 cm. de longitud.

FIGURA 2  
APARATO EXPERIMENTAL DE EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR .

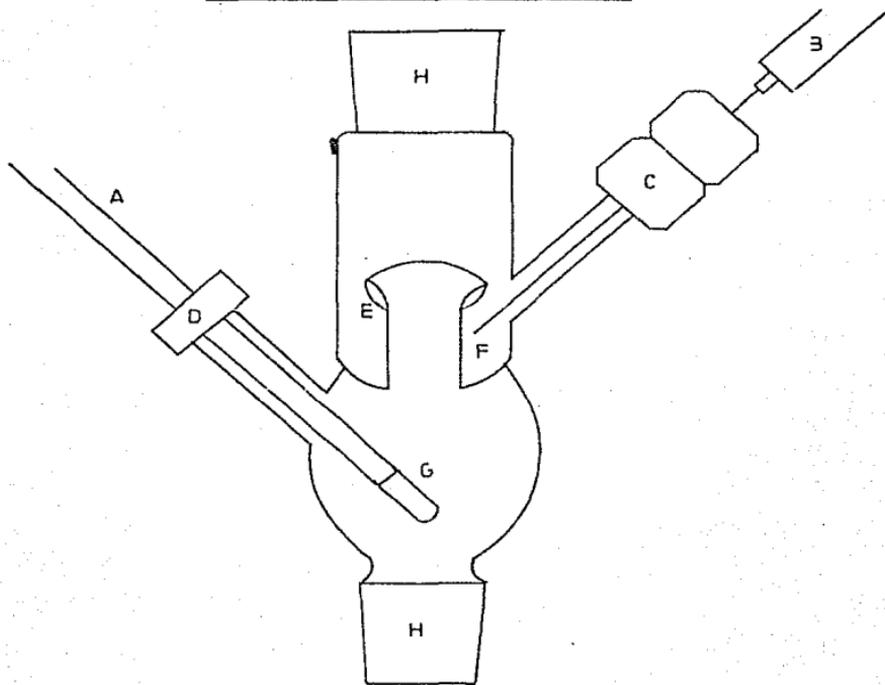


Del matr az de bola de tres salidas, dos de estas salidas se utilizan para medir parámetros. En una se ajusta un termómetro de mercurio de 360  C, y en la otra salida una tuerca unión de acero inoxidable de 1/4 plg. de diámetro unida mediante una pieza provista de una reducción de vidrio de este diámetro. La salida intermedia se conecta a una pieza especialmente diseñada cuyo diámetro es de 2 cm., los lados esmerilados de unión son de 24/40. Esta sección especial de reflujo total (FIG. 3) está provista de una disposición de derrame especial en la que se logra un reflujo total en el sistema, y facilita el muestreo en la fase vapor. Esta pieza de diseño especial tiene dos salidas laterales, una tiene un diámetro de 1/2 plg. y es donde se insert  una tuerca unión con tuerca roscada para la instalación de un termómetro de 300  F, el cuál da la temperatura en la fase vapor. La otra salida es de 1/4 plg. de diámetro y se utiliza para muestrear el vapor, en ésta se acondicionó una tuerca unión de acero inoxidable de 1/4 plg. de diámetro.

#### b. Sistema de muestreo .

Tanto en la fase líquida como en la fase vapor se utilizó el mismo sistema de muestreo de fase líquida, esto es debido a que en la fase vapor se muestrea condensado. En los puntos de muestreo se cuenta con tubos de vidrio en los que es necesario acondicionar con tuercas unión de acero inoxidable de 1/4 plg. de diámetro. Estas tuercas unión se muestran en detalle en la FIG. 4.

En la tuerca unión todas las piezas son de acero inoxidable, debido a esto su ajuste al tubo de vidrio se hace mediante cinta teflón. Ahora bien, la toma de muestra se realiza mediante una -

SECCION ESPECIAL DE REFLUJO TOTAL .

A. TERMOMETRO , ( $^{\circ}$ F) .

B. JERINGA , (5 ml.) .

C. TUERCA UNION .

D. TUERCA ROSCADA DE PLASTICO.

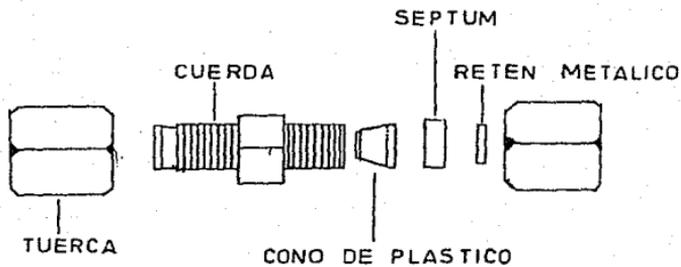
E. DERRAME (REFLUJO TOTAL) .

F. MUESTREO DE FASE VAPOR .

G. TOMA DE TEMPERATURA EN LA FASE GASEOSA.

H. UNIONES ESMERILADAS,  
MEDIDA (24/40) .

FIGURA 4 . TUERCA UNION .

TUERCA UNION DEL SISTEMA DE MUESTREO .

- aguja de acero inoxidable que es la que pasa a través de la tuerca unión, y el sémum es el que actúa como sello evitando fugas. Las jeringas utilizadas son de plástico con boca capacidad (5 cm<sup>3</sup>).

#### c. Sistema de enfriamiento .

El equipo utilizado para llevar a cabo la condensación de vapores, consiste en un condensador cuyos extremos esmerilados tienen la medida de 19/26. Para conectar esta pieza, se requiere de una pieza reductora de 24/40 a 19/26.

El condensador es de 35 cm. de largo, y está empacado con pedacera de vidrio en la sección por la que pasa el vapor destilado. Esta pedacera de vidrio ayuda a la condensación de vapores dado que incrementa la superficie de contacto de transferencia de calor. El condensador tiene en uno de sus extremos (superior) un tubo lateral de 1/4 plg. que se une al sistema de presión mediante una tuerca de plástico roscada.

En lo referente al fluido frío que pasa por el condensador, este es agua enfriada en un baño el cual dispone de una bomba que hace fluir el agua a través del condensador.

Este sistema de enfriamiento es el que permite trabajar al aparato de equilibrio líquido-vapor a reflujo total.

#### d. Sistema de presión .

La presión de operación es aquella observada en la parte superior de la columna durante la destilación, y medida en el espacio justo después del condensador. Es ahí precisamente don-

- de se encuentra dispuesto el sistema de presión del aparato utilizado en este trabajo.

El sistema de presión cuenta con un manómetro justo después del condensador, acondicionado con sus trampas de sobrepresión (ver FIG. 2), una antes del manómetro para impedir el paso de los condensados hacia el manómetro, y otra trampa colocada después del manómetro que sirve para contener el mercurio en caso de que exista una sobrepresión en el sistema.

En la FIG. 2 se puede observar que después del condensador la línea que conduce hasta el manómetro se encuentra entrelazada con resistencias eléctricas, así también la línea que va de la trampa de condensados a la válvula de salida. Esto tiene la finalidad de calentar las líneas para impedir la condensación de vapores que pudieran existir.

En la parte final del sistema de presión se encuentra una válvula cuya función es permitir la salida de vapores para lograr el vacío en el sistema, así como cerrar el sistema a la atmósfera permitiendo que el aparato trabaje a una presión constante por debajo de la atmosférica.

Por otro lado, el manómetro utilizado consiste en un tubo de vidrio en "U" que tiene una altura de 70 cm. y un diámetro de 0.63 cm., la altura del mercurio en los ramales es de 56 cm. Para generar vacío se cuenta con una bomba eléctrica que tiene una válvula reguladora.

c. Aislamiento térmico.

El aislamiento térmico es importante para el funcionamiento del aparato de destilación, ya que ayuda a eliminar pérdidas de calor en la zona de equilibrio comprendida entre la mezcla en ebullición y antes del condensador, ayudando a mantener un estado de equilibrio líquido-vapor. Dada esta importancia se construyó un aislamiento térmico especialmente diseñado de tal manera que facilitara el muestreo en las dos fases así como la medición de temperaturas. El aislamiento térmico consiste en una caja con estructura de madera con tapas de unicel. Este aislamiento se refuerza colocando fibra de vidrio alrededor de la zona de equilibrio.

## II.2 MÉTODO DE ANÁLISIS : CROMATOGRAFÍA DE GASES .

La cromatografía de gases es un método eficiente y rápido de análisis en la separación por destilación de mezclas cuyos componentes se encuentran en pequeñas cantidades y además sean volátiles. De ahí que este método sea usado para identificar los componentes separados de las mezclas en estudio, así como para medir las cantidades de cada uno de los componentes.

### ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO .

#### a. Análisis Cualitativo .

El análisis cualitativo por cromatografía de gases se divide en dos partes. La primera es la separación del componente, ó componentes, de interés de los otros en la mezcla, y la segunda es la identificación de los componentes separados. En estudios cuantitativos la muestra deberá ser estudiada primero con técnicas cualitativas para asegurar que los picos sean de los compuestos deseados y no otro con el mismo tiempo de retención. El tiempo de retención de un pico es uno de los factores importantes para la identificación de un compuesto, y es una constante para unas condiciones dadas en el cromatógrafo de gases. Así también lo es la forma del pico.

Para este proyecto se logró realizar satisfactoriamente el análisis cualitativo ya que la columna empleada separa completamente los picos de cada uno de los componentes al inyectar la mezcla cuaternaria (Ac. de Etilo - Etanol - Cellosolve - Ac. de Cellosolve) en el cromatógrafo. La FIG. 5 muestra el cromatograma -

- de este sistema.

Las especificaciones de la columna son :

- Empaque de la columna: Carbowax 1,500 soportado en Chromosorb G.A.7.
- Relación de Carbowax en Chromosorb : 10 % .
- Tamaño de partícula : 80/100 mallas .
- Temperatura máxima de operación : 175 °C .
- Longitud de la columna : 12 ft.
- Diámetro de la columna : 1/8 plg.
- Columna de acero inoxidable .

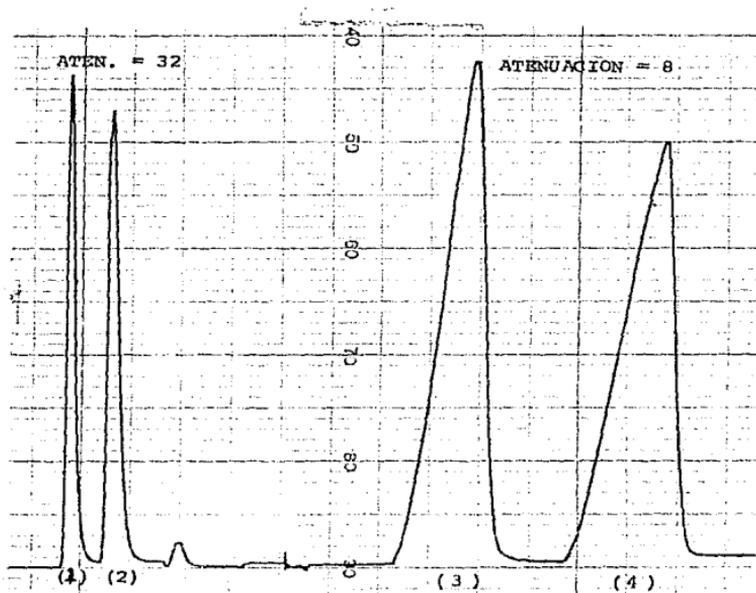
TABLA 1. CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRARO .

Temperatura del inyector	170 °C
Temperatura de la columna	90 °C
Temperatura del detector	155 °C
Corriente	115 m.A.
Presión de salida de gas de arrastre.	2.0 Kg.
Velocidad del gas de arrastre	0.555 ml/seg .
Velocidad del gas de referencia	0.555 ml/seg.
Velocidad de carta	1.0 plg./min.
Ateruación :	32 para Acetato de Etilo y Etanol . 8 para Cellosolve y Acetato de Cellosolve .

## FIGURA . 5

CROMATOGRAMA DE LA MEZCLA CUATERNARIA :

ACETATO DE ETILO(1)-ETANOL(2)-CELLOSOLVE(3)-ACETATO DE CELLOSOLVE(4).



(1) ACETATO DE ETILO .

(3) CELLOSOLVE .

(2) ETANOL .

(4) ACETATO DE CELLOSOLVE .

TABLA 2. TIEMPO DE RETENCION EN LA COLUMNA CROMATOGRAFICA  
PARA CADA SOLVENTE.

<u>No.</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>TIEMPO DE RETENCION</u>
1	Acetato de Etilo	1 min. 15 seg.
2	Etanol	1 min. 50 seg.
3	Cellosolve	10 min. 20 seg.
4	Acetato de Cellosolve	13 min.

Los tiempos de retención de la TABLA 2 son de sustancias puras. Si se analizan estos tiempos de retención, se deduce que la columna del cromatógrafo separará completamente los cuatro componentes de la mezcla, obteniéndose un pico plenamente identificado para cada uno de los componentes tal como lo muestra la FIG. 5. El primer pico es Acetato de Etilo, el segundo Etanol, el tercero Cellosolve, y el cuarto Acetato de Cellosolve.

Este análisis es consistente dado que el orden de aparición de los componentes en el cromatograma, va desde el de menor punto de ebullición (Acetato de Etilo), hasta el de mayor punto de ebullición (Acetato de Cellosolve).

b. Análisis Cuantitativo .

La medición cuantitativa de las cantidades de un componente o componentes de una muestra es una de las aplicaciones más importantes de cromatografía de gases.

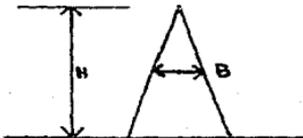
A continuación se describe el método de medición de cromatogramas que se aplica.

Método de medición de Áreas.

El método de medición de áreas de los picos cromatográficos fué el de " Triangulación ". Se eligió este método ya que los picos obtenidos en los cromatogramas se ajustan bien a la forma de un triángulo. Otro factor que influyó en la elección de este método de medición fué la facilidad con que se determinan las áreas, y es de considerarse, ya que la determinación de áreas es una de las etapas del análisis que se lleva más tiempo.

La medición del área del pico es como sigue: Se mide la altura del pico (H) (ver FIG. 6), así como la base (B) que se toma exactamente a la mitad de la altura (H) del pico, midiendo el ancho de éste, así el área (A) es:  $A = B \times H$

FIGURA 6 . METODO CUANTITATIVO DE MEDICION (TRIANGULACION)  
DE PICOS DE CROMATOGRAFIA.



### II.3 . CURVAS DE CALIBRACION .

Las curvas de calibración ayudan a dar una interpretación de cantidades (en este caso en gramos) de cada uno de los componentes dada una relación de áreas obtenida mediante cromatogramas de mezclas binarias de composición conocida.

Estas curvas de calibración se obtienen preparando mezclas de composición conocida (mediante el uso de la balanza analítica), tratando de cubrir todo el rango de variación de composiciones. Una vez preparadas las mezclas, cada una se inyecta en el cromatografo con una repetición de cinco veces para poder obtener un área promedio. Esto se hace con el fin de tener el menor error posible en la medición. Así obtenemos los gráficos ( $W_{1grs.}/W_{2grs.}$  vs.  $Area_1/Area_2$ ) llamados curvas de calibración para cada una de las mezclas binarias de las cuales se va a realizar el estudio de equilibrio líquido-vapor. Las figuras (7,8,9,10,11,12,13,14) muestran las curvas de calibración para las mezclas binarias siguientes:

FIGURA (7,8) ACETATO DE ETILO - ETANOL

FIGURA (9,10) ETANOL - ACETATO DE CELLOSOLVE

FIGURA (11,12) ACETATO DE ETILO - ACETATO DE CELLOSOLVE

FIGURA (13,14) CELLOSOLVE - ACETATO DE CELLOSOLVE

FIGURA 7

CURVA DE CALIBRACION DE ACETATO DE ETILO - ETANOL

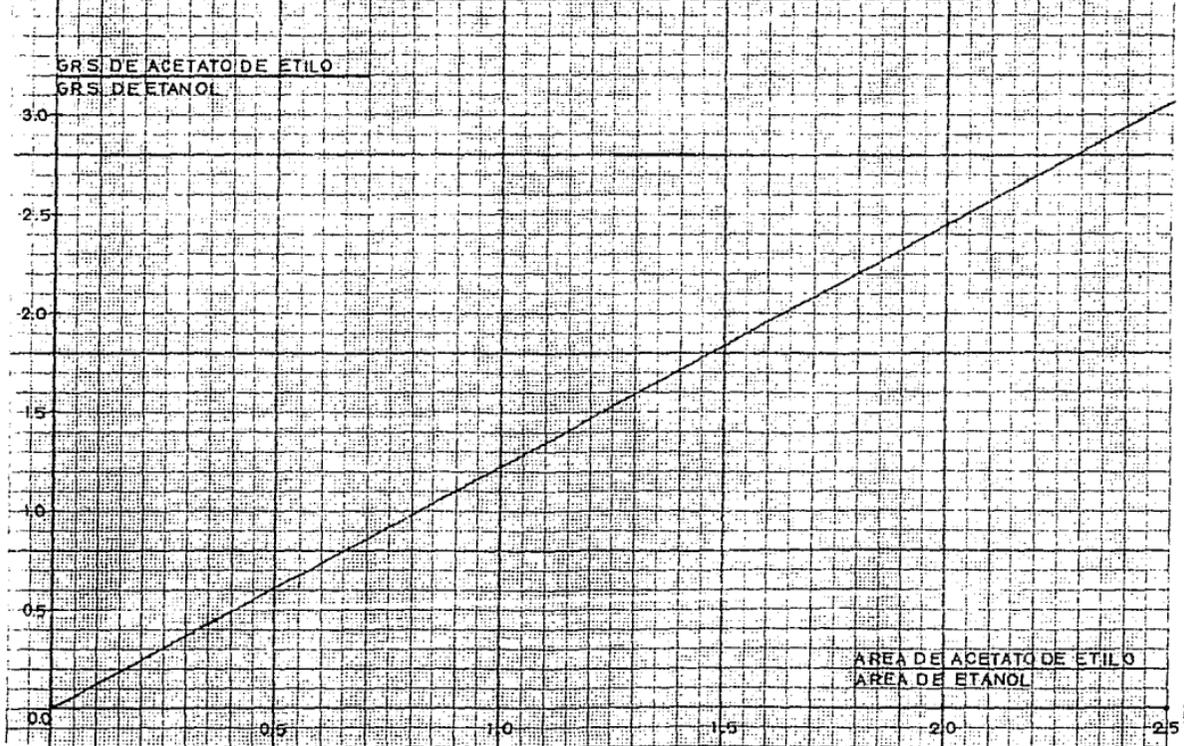


FIGURA 8 . CURVA DE CALIBRACION. SISTEMA :

ETANOL - ACETATO DE ETILO.

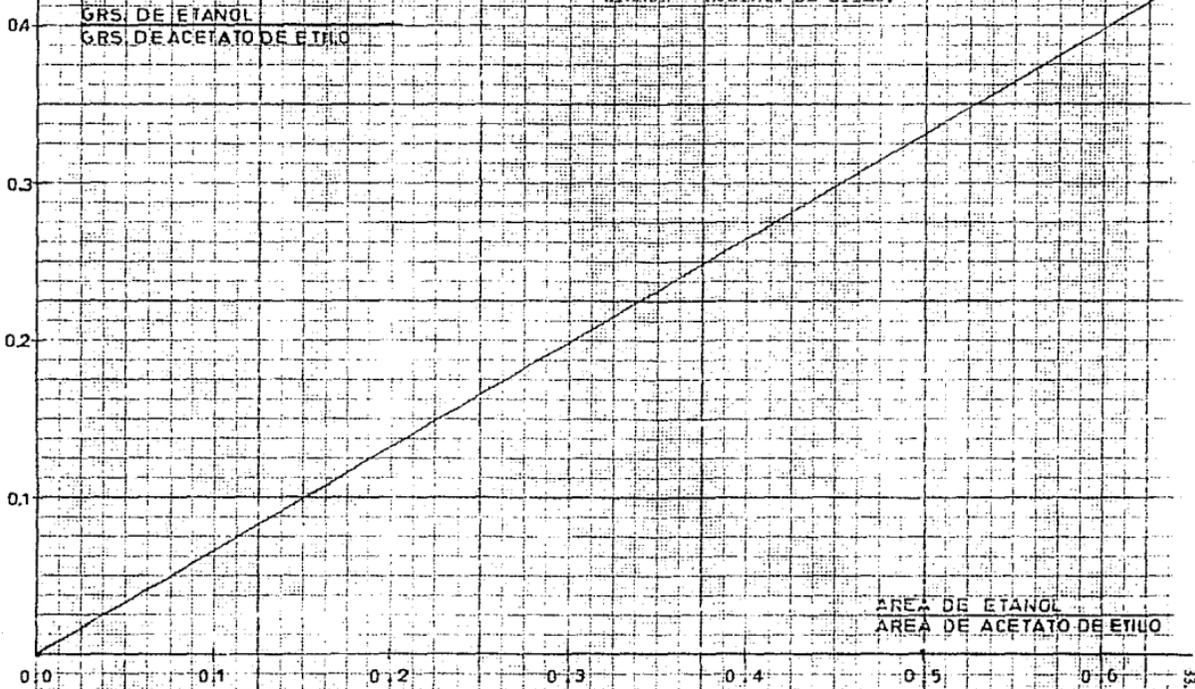
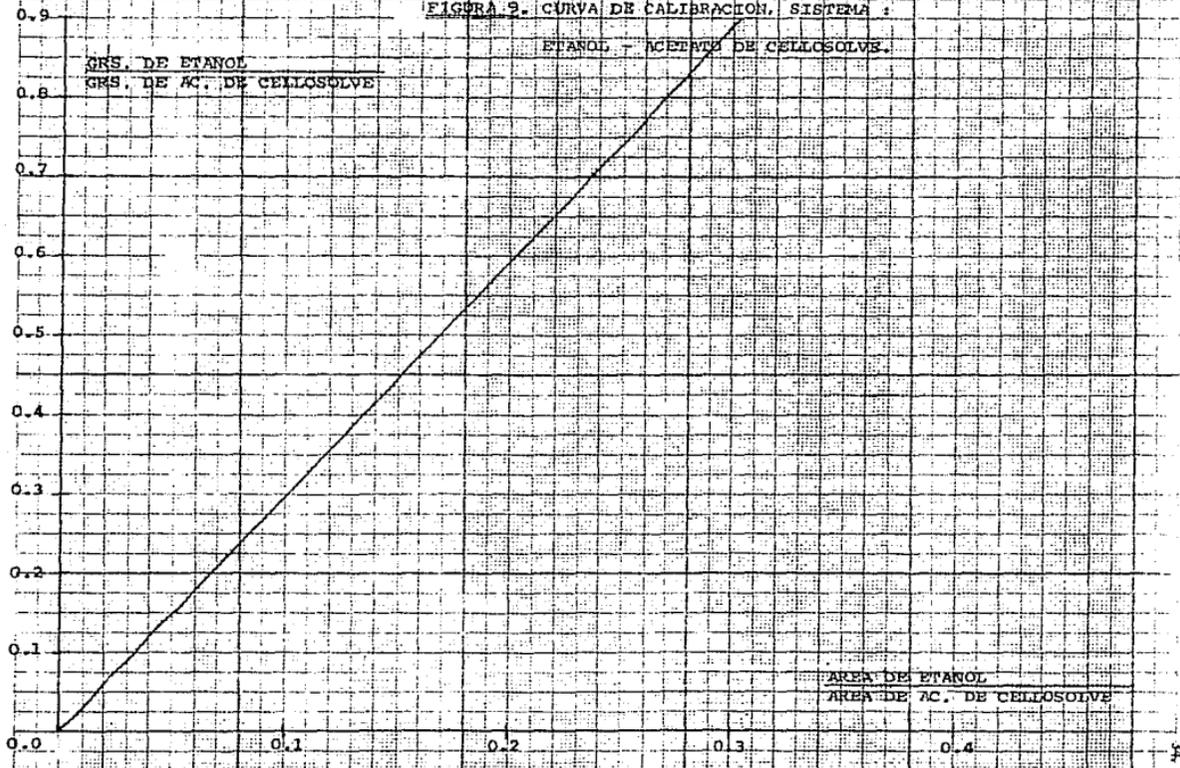
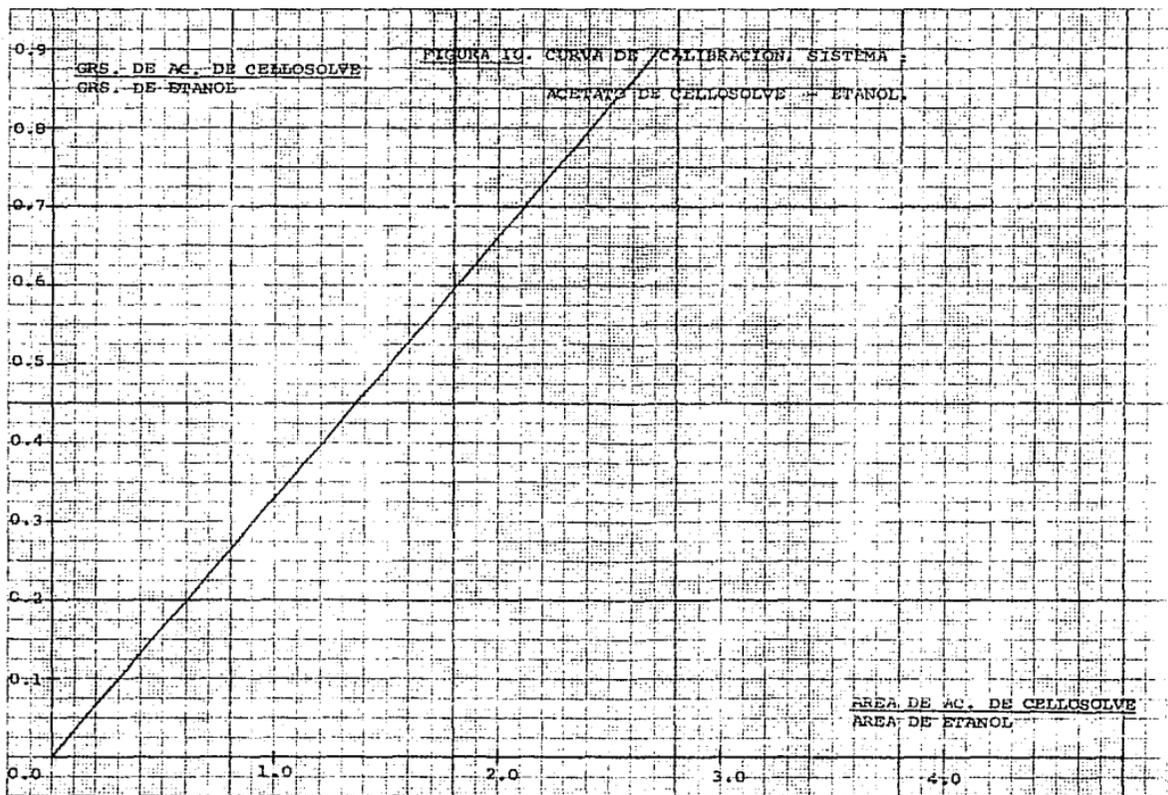
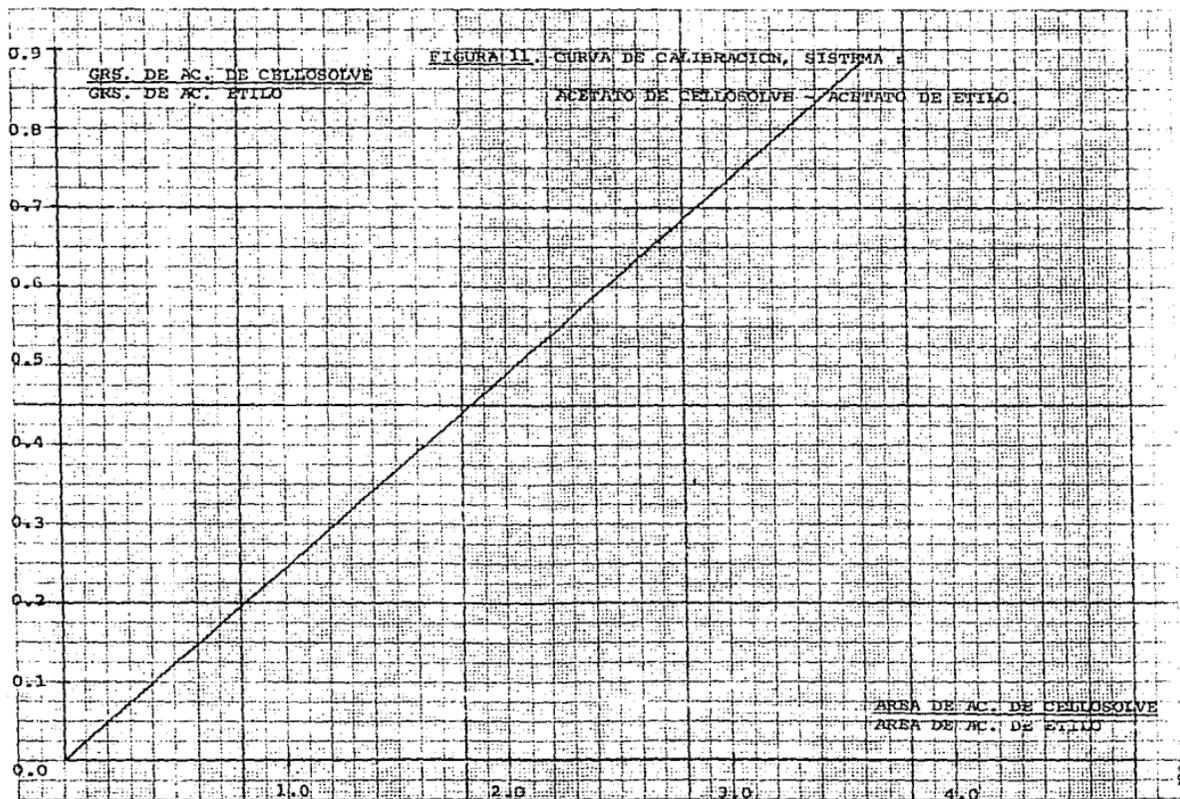


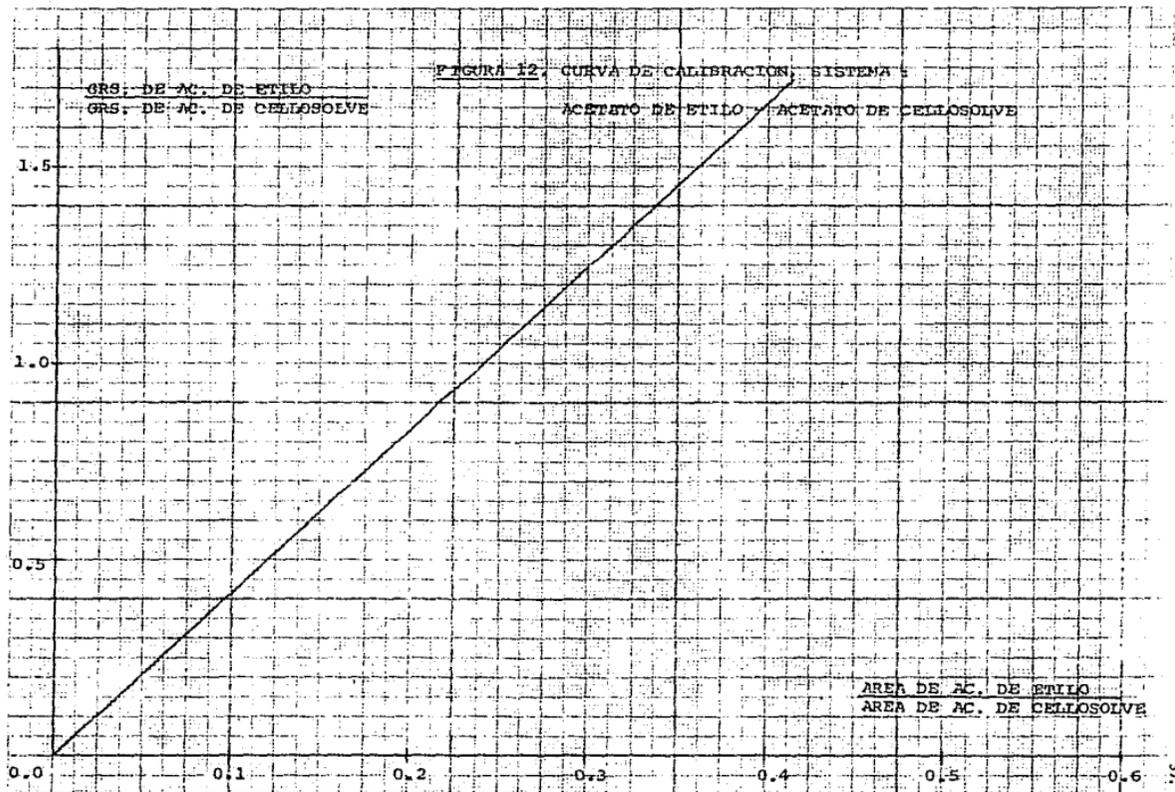
FIGURA 2. CURVA DE CALIBRACION, SISTEMA :

ETANOL - ACETATO DE CELLOSOLVE.









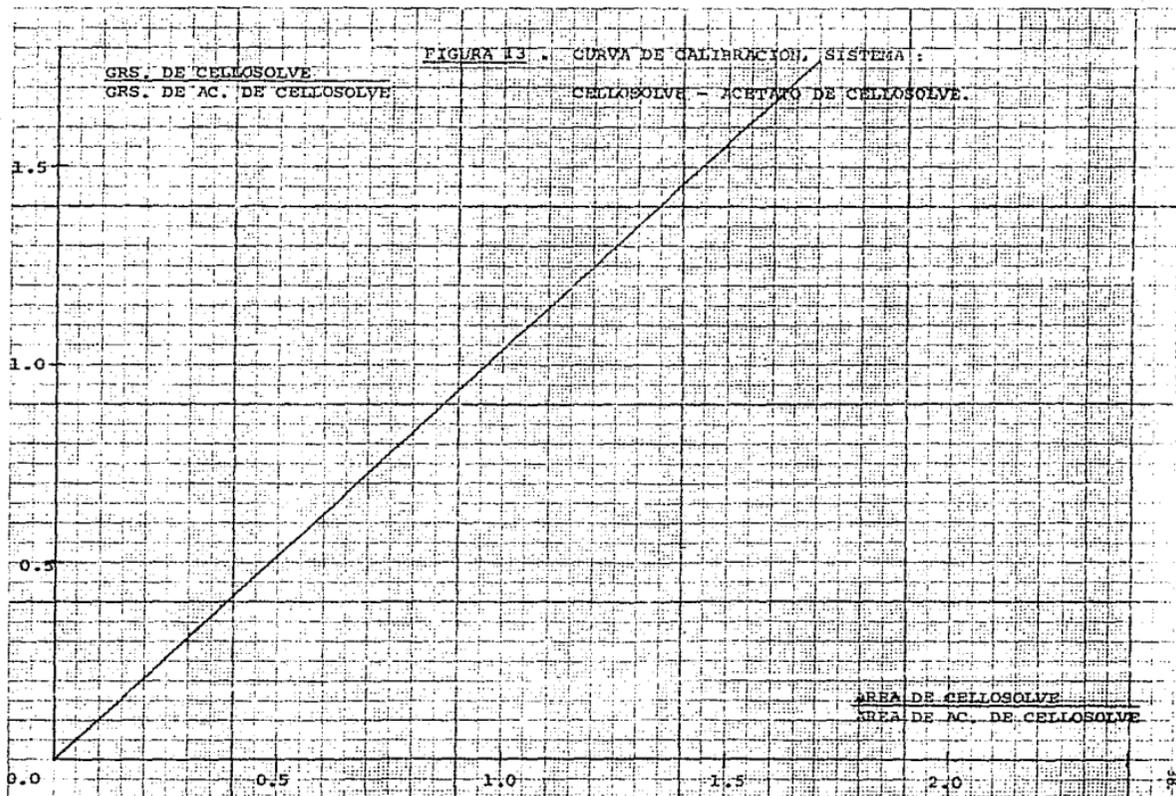


FIGURA 14 . CURVA DE CALIBRACION, SISTEMA :

GRS. DE AC. DE CELLOSOLVE  
GRS. DE CELLOSOLVE

ACETATO DE CELLOSOLVE - CELLOSOLVE .

1.5

1.0

0.5

0.0

0.5

1.0

1.5

2.0

AREA DE AC. DE CELLOSOLVE  
AREA DE CELLOSOLVE

C A P I T U L O   I I I

TECNICA EXPERIMENTAL

La secuencia de pasos a seguir en la experimentación de cada una de las mezclas binarias es la siguiente:

III. 1 OBTENCIÓN D. CURVAS DE CALIBRACION (ver Método de análisis).

III. 2 OBTENCIÓN DE LIQUIDO Y VAPOR EN EQUILIBRIO.

Procedimiento :

- 1) Limpieza del aparato .
- 2) Preparación de la mezcla .
- 3) Carga de la mezcla al aparato .
- 4) Se cierra perfectamente el equipo con fibra de vidrio en la zona de equilibrio (sección de la mezcla en ebullición, hasta antes del condensador).
- 5) Se pone a circular agua de enfriamiento por el condensador.
- 6) Iniciación de agitación.
- 7) Calentamiento inicial de la mezcla a una temperatura baja (10°C).
- 8) Calentamiento de las líneas del sistema de presión .
- 9) Purgar el sistema. Esto se hace de la siguiente manera: Se hace vacío hasta que el manómetro de mercurio marque una diferencia de ramales aproximadamente de 10 cm., se cierra la válvula de salida del sistema, con esto el sistema debe de ser capaz de mantener una presión constante o a lo más variar los ramales del manómetro en un centímetro en 15 minutos. Esto requiere de revisiones continuas y de sellar correctamente todas las uniones del aparato. Las uniones esmeriladas se deben de cubrir con una capa muy fina.
- 10) Purgado el sistema, se hace vacío hasta la presión a la que se desea operar y se proporciona gradualmente calentamiento en el destilador hasta poner la mezcla en ebullición.
- 11) Realizar un registro continuo de presión y temperatura al iniciarse el reflujo.

- 12) Cuando se observe que no hay cambios en la temperatura y en la presión por más de 10 minutos, se muestrean las fases vapor y líquido.
- 13) Se abre el sistema a la atmósfera inmediatamente después de muestrear mediante la válvula de salida.
- 14) Se guardan las muestras en pequeños frascos cerrados y refrigerados.
- 15) Las muestras tomadas se refrigeran ó se analizan directamente.
- 16) Se suspende el calentamiento de la chaqueta del destilador, y se descubre el sistema para que se enfríe con más rapidéz.
- 17) Se continúa con el enfriamiento proporcionado por el condensador hasta que se considere que existe poca evaporación en la mezcla.

### III. 3 ANALISIS DE LAS MUESTRAS EN EL CROMATOGRAFO DE GASES .

#### Procedimiento :

1. Simultáneamente con la carga de la mezcla al aparato, se procede a estabilizar el cromatografo, y esto consiste en:
  - a. Hacer pasar gas helio por la columna.
  - b. Encender el ventilador y calentar la columna, el detector, y el inyector a las temperaturas de operación. Es importante considerar que si continuamente se van a estar analizando muestras en el cromatografo, una buena medida es dejar encendido el calentamiento de detector a una temperatura moderada para facilitar la obtención de las condiciones de operación.
  - c. Después de haber estabilizado las temperaturas del cromatografo, se hace pasar corriente eléctrica por el detector (115 m. a.).
  - d. Encender el registrador y balancear el cero del cromatografo con el del registrador.
  - e. Comprobar que la línea base se mantenga estable por lo menos media hora.

2. Habiendo estabilizado el cromatógrafo, se inyectan las muestras experimentales.
3. Se enciende la velocidad de carta del papel, y así se obtienen los cromatogramas.
4. Se realiza el análisis cuantitativo (medición de áreas), esto se hace mediante el método de triangulación ya explicado.

NOTA: Es importante que las condiciones del cromatógrafo para el análisis sean lo más parecido posible a las condiciones con las que se construyeron las curvas de calibración.

### III. 4 DIFICULTADES Y DEFECTOS DEL APARATO .

Se tienen ciertas dificultades y defectos inherentes al equipo experimental en actividades tales como la limpieza del aparato.

La limpieza del aparato no puede considerarse una labor sencilla dadas las características de construcción del aparato, ya que se tienen sitios en los que es difícil introducir un utensilio de limpieza. Además se debe tener cuidado de no dejar sustancias extrañas en el equipo (grasa, basura, etc.) ya que esto traería como consecuencia la obtención de resultados imprecisos.

Por otro lado, otra de las consideraciones importantes es acerca de la carga de la mezcla al aparato, esta se debe realizar por la jeringa muestreadora de líquido ya que de otra forma habría que destapar el aparato, perdiendo calor en el sistema y se llevaría más tiempo en llegar nuevamente a las condiciones de equilibrio.

En lo que se refiere al enfriamiento del sistema, este es uno de los factores más importantes para alcanzar el equilibrio -

- apresión constante, requiriéndose para esto agua de enfriamiento a bajas temperaturas por lo que es necesario adicionarle un solvente tal como metanol ó etanol para evitar que se congele el agua de enfriamiento.

Otra de las dificultades se presenta al hacer vacío en el sistema, dado que la válvula de ajuste de la bomba de vacío no regula en forma adecuada, por lo que se presentan fluctuaciones en la presión del sistema.

Un defecto de importancia en este aparato de equilibrio líquido-vapor se tiene en los instrumentos de medición de temperatura, ya que los termómetros utilizados son poco exactos dada la graduación gruesa que tienen, sumandose a esto se tienen escalas diferentes( °F, °C) en los termómetros de la fase líquido y vapor, dificultándose la determinación y seguimiento del equilibrio.

Otro defecto de gran influencia en el aparato es la disposición del condensador cuyo condensado cae directamente en la parte en que se muestrea la fase vapor, dando como consecuencia una medida de temperatura menor a la del líquido en ebullición.

En términos generales, se puede concluir que no obstante los defectos y dificultades mencionados, este aparato de equilibrio líquido-vapor es de operación sencilla y rápida, y da una aproximación del comportamiento real del sistema que para uso industrial es buena.

## CAPITULO IV

### BASES TEORICAS

#### IV. I GENERALIDADES SOBRE EQUILIBRIO.

En este capítulo se presentan las relaciones necesarias para el tratamiento termodinámico del equilibrio entre la fase líquida y la fase vapor de un sistema. La temperatura, presión y composición son escogidas como variables que determinan el estado del sistema. Así, la condición general de equilibrio termodinámico en un sistema cerrado a temperatura y presión constantes es tomada como base para derivar todas las relaciones.

#### IV.2. CRITERIOS DE EQUILIBRIO.

"El sistema está en estado de equilibrio sólo si el proceso reversible puede ocurrir en él".

Esta formulación verbal hace posible expresar matemáticamente la condición de equilibrio:

Consideremos un sistema cerrado en el cual una presión constante está actuando como una fuerza externa. En un proceso reversible infinitesimal a temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs de este sistema no cambia; por lo tanto tenemos equilibrio:

$$d_T = 0, d_p = 0, d_G = 0 \quad \dots (0)$$

Donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $P$  es la presión y  $G$  - la energía libre de Gibbs del sistema. Esta formulación de la condición de equilibrio es suficientemente general para todos los casos en los cuales estaremos interesados.

Consideremos un sistema abierto (o fase) que solo puede hacer trabajo volumétrico contra la presión externa. El estado de este sistema depende de la temperatura, presión y de la composición en moles de todos los constituyentes del sistema.

La energía libre de Gibbs es una función de estado y depende de todas las variables las cuales determinan el estado del sistema.

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad \dots\dots(1) \quad 6$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_k} dP$$

$$+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_j \neq 1} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_j \neq 2} dn_2 + \dots$$

$$+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j \neq k} dn_k, \quad \dots\dots(2)$$

Donde  $n_1, n_2, \dots, n_k$  denota las moles de los constituyentes 1, 2,  $\dots$ ,  $k$ .

El significado de los dos primeros términos de la derecha de la ecuación (2) puede apreciarse con las siguientes consideraciones:

Consideramos un proceso reversible infinitesimal en el cual

- ninguna de las cantidades ni la composición del sistema cambian, por lo que;

$$dn_1 = dn_2 = \dots = dn_k = 0 \quad \dots\dots (3)$$

La ecuación (2) entonces tiene la forma:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_k} dP \dots (4)$$

De manera que para este caso, de la primera y segunda leyes de la termodinámica tenemos la relación:  $dG = -S dT + v dP \dots (5)$

Comparando las ecuaciones (4) y (5) es obvio que :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_k} = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_k} = v \dots (6)$$

La derivada parcial  $(\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_j \neq i}$  es llamada el potencial químico del constituyente  $i$  y denotado por  $\mu_i$ .

Combinando las ecuaciones (2) y (6) obtenemos :

$$dG = -S dT + v dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k \dots (7)$$

La ecuación (7) expresa formalmente la dependencia de la energía libre de Gibbs del sistema multicomponente de las variables de estado con la temperatura, presión y composición.

#### IV. 3 EL POTENCIAL QUIMICO .

El potencial químico es una cantidad intensiva, es decir, se mide en cualquier punto del sistema y no depende de la masa de éste. Por lo que tiene un significado básico en la termodinámica de mezclas heterogéneas, de ahí que se presentan en esta sección las relaciones que dan la dependencia del potencial químico

- co sobre la presión, temperatura y composición de la fase considerada. Formalmente uno puede escribir:

$$\mu_i = \mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) \dots \dots (8)$$

$$\begin{aligned} \text{Así: } d\mu_i &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_k} dP \\ &+ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_j \neq 1} dn_1 + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_j \neq 2} dn_2 + \dots \\ &+ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j \neq k} dn_k \dots \dots \dots (9) \end{aligned}$$

El significado de los primeros dos términos del lado de la derecha de la ecuación (9) se fundamentan fácilmente después de llevar acabo las diferenciaciones apropiadas de la relación determinante.

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i} : \\ \frac{\partial \mu_i}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \frac{\partial G}{\partial T} = - \frac{\partial S}{\partial n_i} = - \bar{S}_i, \dots \dots (10) \end{aligned}$$

Donde:  $\bar{S}_i$  denota la entropía molar parcial del constituyente i.  
Similarmente:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \frac{\partial G}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial n_i} = \bar{V}_i, \dots \dots (11)$$

Donde  $V_i$  es el volúmen molar parcial de este constituyente.

La combinación de las ecuaciones (9), (10), y (11) da :

$$d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP + \frac{\partial \mu_i}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial \mu_i}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial \mu_i}{\partial n_k} dn_k \dots (12)$$

#### IV. 4 LA ECUACION DE GIBBS - DUEMÉ .

En esta sección se muestra la derivación de la ecuación fundamental, así como las formas especiales de la ecuación aplicadas a coeficientes de actividad.

Sea  $M$  una propiedad extensiva de una mezcla. Para una fase homogénea,  $M$  es una función de la temperatura, presión, y del número de moles. La diferencial total de  $M$  está dada por:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \sum_i \bar{m}_i dn_i \dots (13)$$

$$\text{donde: } \bar{m}_i \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \dots (14)$$

La propiedad extensiva  $M$  está relacionada con las propiedades molares parciales  $\bar{m}_1, \bar{m}_2, \dots$ , etc. por el teorema de Euler :

$$M = \sum_i \bar{m}_i n_i \dots (15)$$

Diferenciando la ec. (15), tenemos :

$$dM = \sum_j \bar{m}_j dn_j + \sum_j n_j d\bar{m}_j \dots \dots (16)$$

Las ecuaciones (15) y (16) dan como resultado la ecuación general de Gibbs - Duhem:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,n} dP - \sum_j n_j d\bar{m}_j = 0 \dots (17)$$

NOTA: Note que la ecuación (17) aplica a cualquier propiedad extensiva, no solo a la energía libre de Gibbs.

Suponiendo que M es la energía libre de Gibbs G :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S \dots \dots (18)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V \dots \dots (19)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \mu_i \dots \dots (20)$$

donde  $\mu$  es el potencial químico. La ec. (17) se convierte entonces:

$$SdT - VdP + \sum_j n_j d\mu_j = 0 \dots (21)$$

En términos de funciones de exceso para una mol de mezcla, la ec. (21) es:

$$S^E dT - V^E dP + \sum_j x_j d\mu_j^E = 0 \dots \dots (22)$$

El potencial químico de exceso del componente  $i$  está relacionado con el coeficiente de actividad  $\gamma_i$  por:

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad \dots \quad (23)$$

A temperatura y presión constantes, tenemos:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad \dots \quad (24)$$

La regla de fases nos dice que en un sistema binario de dos fases no es posible cambiar la composición de cualquier fase mientras se tenga temperatura y presión constantes. Por eso cuando, en un sistema binario, son usados datos experimentales para calcular los coeficientes de actividad, estos pueden ser isotérmicos ó isobáricos pero no ambos. Como resultado, la ec. (24) no es estrictamente aplicable a coeficientes de actividad para sistemas binarios. Para obtener una ecuación similar, pero menos restrictiva que la ec. (24), consideremos como la ec. (21) puede ser reescrita en términos de los coeficientes de actividad. Se tratará el caso específico de presión constante y temperatura variable.

#### Caso Isobárico, no-isotérmico.

De la ec. (21), sobre una base molar, tenemos:

$$\sum x_i d\mu_i = -S dT \quad \dots \quad (25)$$

donde  $S$  es la entropía por mol de mezcla. Introduciendo el coeficiente de actividad,

$$\frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_i^0}{T} = R \ln \gamma_i x_i \quad \dots \quad (26)$$

donde el sobrescrito "0", establece el estado estándar, donde:

$$a_i = \gamma_i x_i = 1$$

Diferenciando la ec. (26) y reorganizando,

$$d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_i^0}{T}\right) + R d \ln \gamma_i + R d \ln x_i \dots \dots \dots (27)$$

Ahora, utilizamos la ecuación de Gibbs - Helmholtz,

$$d\left(\frac{\mu_i^0}{T}\right) = -\frac{h_i dT}{T^2} \dots \dots \dots (28)$$

y la identidad matemática;

$$d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = \frac{d\mu_i - \frac{\mu_i}{T} dT}{T} \dots \dots \dots (29)$$

Sustituyendo las ecuaciones (28) y (29) en la ec.(27) y resolviendo para  $d\mu_i$ ,

$$d\mu_i = -\frac{h_i dT}{T} + RT d \ln \gamma_i + RT d \ln x_i + \frac{\mu_i}{T} dT \dots (30)$$

Para simplificar este resultado recordemos que:

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{h_i}{T} - \bar{S}_i \dots \dots \dots (31)$$

Sustituyendo las ecuaciones (30) y (31) en (25), y usando las relaciones:

$$S = \sum_i x_i \bar{S}_i \quad \text{y} \quad \sum_i x_i d \ln x_i = 0 ,$$

finalmente obtenemos:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = -\frac{h^E}{RT^2} dT , \dots \dots \dots (32)$$

donde;  $h^E = h - \sum_i x_i h_i^0$  y  $h$  es la entalpía molar de la mezcla. La ecuación (32) es el resultado deseado. Muestra que los coeficientes de actividad de un sistema multicomponente a presión constante están relacionados uno a otro a través de una ecuación diferencial la cual incluye la entalpía de mezclado.

En muchos casos el estado estándar para el componente  $i$  es tomado como líquido puro  $i$  a la temperatura y presión del sistema. En esos casos  $h^E$  es el cambio de entalpía el cual resulta de mezclar los líquidos puros isotérmica e isobáricamente para formar la solución.

## IV. 5 EQUILIBRIO EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS MULTICOMPONENTES .

Consideremos un sistema cerrado con "f" fases en el cual ninguna reacción química ocurre. Cada fase del sistema se compone de "k" constituyentes.

De acuerdo al criterio general (0) ( $dn_i = 0$ ,  $dP = 0$ ,  $dG = 0$ ), este sistema estará en equilibrio si su energía libre de Gibbs no cambia durante un proceso isotérmico - isobárico:

$$dG = dG^I + dG^{II} + \dots + dG^f = 0, \quad (T, P) \quad \dots (33)$$

De acuerdo a la ecuación (7) :

$$\begin{aligned} dG^I &= \mu_1^I dn_1^I + \mu_2^I dn_2^I + \dots + \mu_k^I dn_k^I \\ dG^{II} &= \mu_1^{II} dn_1^{II} + \mu_2^{II} dn_2^{II} + \dots + \mu_k^{II} dn_k^{II} \quad (T, P) \dots (34) \\ &\vdots \\ dG^f &= \mu_1^f dn_1^f + \mu_2^f dn_2^f + \dots + \mu_k^f dn_k^f \end{aligned}$$

Resultando de (33) y (34) que en el caso de equilibrio a temperatura y presión constantes :

$$\begin{aligned} &\mu_1^I dn_1^I + \mu_2^I dn_2^I + \dots + \mu_k^I dn_k^I \\ &+ \mu_1^{II} dn_1^{II} + \mu_2^{II} dn_2^{II} + \dots + \mu_k^{II} dn_k^{II} \quad (T, P) \dots (35) \\ &\vdots \\ &+ \mu_1^f dn_1^f + \mu_2^f dn_2^f + \dots + \mu_k^f dn_k^f = 0 \end{aligned}$$

Si ninguna reacción química ocurre en el sistema, el número total de moles de cualquier constituyente en el sistema será constante :

$$\begin{aligned} dn_1^i + dn_1^j + \dots + dn_1^k &= 0 \\ dn_2^i + dn_2^j + \dots + dn_2^k &= 0 \quad \dots \dots (36) \\ \vdots & \\ dn_k^i + dn_k^j + \dots + dn_k^k &= 0 \end{aligned}$$

Las ecuaciones (35) y (36) se aplican simultáneamente sólo cuando :

$$\begin{aligned} \mu_1^i &= \mu_1^j = \dots = \mu_1^k \\ \mu_2^i &= \mu_2^j = \dots = \mu_2^k \quad \dots \dots (37) \\ \vdots & \\ \mu_k^i &= \mu_k^j = \dots = \mu_k^k \end{aligned}$$

La ecuación, o más bien el sistema de ecuaciones, (37) establece : "Si el sistema considerado está en equilibrio, el potencial químico de cada uno de los constituyentes es el mismo en todas las fases". Este criterio por otra parte tiene la ventaja en comparación de la ecuación (0) de que los potenciales químicos son cantidades intensivas.

## IV. 6 FUGACIDAD .

Las ecuaciones presentadas en la sección anterior son suficientemente generales para ser las bases termodinámicas para el tratamiento de los sistemas con los cuales estaremos interesados . Es posible construir una termodinámica de soluciones no-electrolitas empleando potenciales químicos. Es, en todo caso, práctico, y realmente ventajoso, comparar las propiedades del sistema real que está siendo considerado con las propiedades de uno ideal; para facilitar esta comparación es conveniente introducir nuevas funciones termodinámicas auxiliares, la fugacidad, la actividad y el coeficiente de actividad.

Lewis definió la fugacidad por la ecuación :

$$d\mu_i = RT d \ln f_i , [T] \quad . . . . . (38)$$

donde  $f_i$  denota la fugacidad del componente  $i$  ó :

$$\mu_i = RT \ln f_i + B(T) \quad . . . . . (38-a)$$

donde la constante de integración  $B(T)$  es una función sólo de la temperatura.

De acuerdo a la ecuación (11) :  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \bar{V}_i , \dots (39)$

donde el símbolo  $x$  denota composición constante.

Combinando (11) y (38) tenemos:  $\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \dots (40)$

Para el caso de un gas puro :

$$\bar{V}_i = V_i = Z_i RT/P , \quad \dots \dots \dots (41)$$

donde  $\bar{V}_i$  es el volumen molar parcial del constituyente  $i$  ,  
 $V_i$  denota el volumen molar del gas puro correspondiente y  $Z_i$  es el factor de compresibilidad. Por lo que :

$$d \ln \phi_i = z_i d \ln P, \quad (T) \quad \dots \quad (42)$$

Para un gas ideal  $Z = 1$  y de la ecuación (42) resulta que la fugacidad de un gas ideal es proporcional a su presión.

El valor numérico de la fugacidad no está completamente determinado por la ecuación (38); es así necesario adicionar a esta ecuación la condición de que la fugacidad de un gas ideal es igual a su presión (o en otras palabras establecemos la proporcionalidad constante entre la fugacidad de un gas ideal y la presión igual a la unidad).

Puesto que a bajas presiones el comportamiento de los gases reales se aproxima al de un gas ideal, esta condición puede ser escrita en la forma :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{f}{P} \right) = 1 \quad \dots \quad (43)$$

A altas presiones la presión y la fugacidad de un gas real no son iguales. Podemos considerar a la fugacidad como una presión de equilibrio corregida.

La definición aplica a cualquier estado de agregación de la sustancia (vapor, líquido o sólido). De las ecuaciones (37) y (38-a) se establece que en un sistema el cuál está en equilibrio la fugacidad de cualquier constituyente es la misma en todas las fases. Esto es verdadero puesto que cada constituyente líquido o sólido, sea puro o en una mezcla, tiene una presión de vapor definida; si por esto la fugacidad del constituyente es conocida en la fase vapor, entonces de acuerdo a(37) y (28-a) la fugacidad del constituyente en equilibrio es conocida en la fase líquida o sólida también.

IV. 7 EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR EN SISTEMAS REALES  
(NO - ELECTROLITOS).

Consideremos un sistema real cerrado compuesto de  $f$  fases y  $k$  constituyentes. Si este sistema está en equilibrio, entonces por la ecuación:  $(f_i)_{liq.} = (f_i)_{gas} \dots\dots (44)$

Las fugacidades de un componente  $i$  arbitrario son las mismas en todas las fases:  $(f_i)' = (f_i)'' = \dots = (f_i)^{fi} \dots (45)$

Constituyentes Completamente Miscibles en la Fase Líquida .

Si nos limitamos a considerar a un sistema compuesto de una fase vapor y una fase líquida, en función de las ecuaciones (6) y (8) podemos escribir:

$$(f_i)' = (f_i)'' = a_i f_i^0 = \gamma_i x_i f_i^0, (\tau) \dots (46)$$

La ecuación (46) es la base para la caracterización del equilibrio entre una fase líquida y una fase vapor en sistemas reales teniendo constituyentes completamente miscibles.

Para bajas presiones (de aproximadamente una atmosfera) es frecuentemente posible expresar el comportamiento de la fase vapor por las relaciones simples que son válidas para los gases ideales, que es, por la ecuación de estado de un gas ideal y por la ley de Dalton, y directamente se sustituye la presión de vapor del constituyente puro a la temperatura del sistema por la fugacidad de este constituyente en el estado estándar del líquido puro.

En este caso la ecuación (46) puede ser modificada a :

$$P_i = \gamma_i P = \gamma_i x_i P^{\circ} \quad \dots \dots (47)$$

Donde  $P$  es la presión total del sistema,  $P_i$  es la presión parcial del constituyente  $i$  en la fase vapor y  $P_i^{\circ}$  es la presión de vapor del constituyente puro  $i$  a la temperatura del sistema.

La ecuación (47) es análoga a la ecuación de Raoult (48),

$$P_i = x_i P_i^{\circ} \quad \dots \dots (48)$$

la cuál es válida para soluciones ideales; formalmente ellas difieren sólo en que la ecuación (47) contiene un factor de corrección, es decir el coeficiente de actividad,  $\gamma_i$ . Si conocemos la presión total en el sistema, la presión de vapor de los componentes puros y los coeficientes de actividad apropiados, podemos fácilmente calcular la composición de la fase vapor la cuál está en equilibrio con una fase líquida de una composición dada. Así vemos que la determinación de la dependencia de los coeficientes de actividad sobre las variables de estado y particularmente sobre la composición de la fase líquida es el problema principal en la caracterización del equilibrio líquido - vapor.

#### IV. 8 ECUACIONES DE VAN LAAR PARA SISTEMAS BINARIOS, TERNARIOS, Y CUATERNARIOS.

En el procedimiento usual los datos experimentales son combinados con relaciones empíricas y semi-empíricas las cuales deben estar en conformidad con la ecuación de Gibbs - Duhem, ecuación (24). Tales relaciones son por ejemplo la de Margules, Wilson, Scatchard - Hamer, y van Laar.

Wohl combinó las ecuaciones más importantes de este género en una forma global, empleó la energía libre de Gibbs  $\Delta G^E$  y la expresó como una función de la composición. Diferenciando esta función con respecto a las moles de los constituyentes individuales, él obtuvo relaciones convenientes para expresar la dependencia de los coeficientes de actividad de esos componentes con la composición de la solución. Tal combinación tiene diferentes ventajas. Por ejemplo, por que en la derivación de esas ecuaciones partimos de una relación particular, la de Wohl, para que después de introducir constantes, realizar simplificaciones y hacer suposiciones obtengamos las diferentes relaciones (van Laar, Scatchard and Hamer, Wilson, Margules).

En este trabajo la ecuación empleada es la de van Laar. La derivación de las ecuaciones de van Laar sugiere que sean empleadas para soluciones relativamente simples, preferiblemente para líquido no-polares, pero empíricamente se ha fundamentado que esas ecuaciones frecuentemente son capaces de representar coeficientes de actividad de mezclas más complejas. Las ecuaciones de van Laar son ampliamente usadas en la literatura química; se han convertido en populares en el trabajo aplicado debido a su flexibilidad -

- así como también por su relativa simplicidad matemática en comparación con muchas otras ecuaciones que han sido propuestas.

Las expresiones de van Laar son las siguientes: (Ver Apéndice 8)

Para un SISTEMA BINARIO, la expresión de Wohl es:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{2 a_{12} x_1 x_2 q_1 q_2}{(x_1 q_1 + x_2 q_2)} \dots \dots \dots (49)$$

Las ecuaciones de van Laar del sistema binario son: (Ver Apéndice 8)

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{x_1}{x_2} \frac{A_{12}}{A_{21}}\right)^2} \dots \dots \dots (50)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{x_2}{x_1} \frac{A_{21}}{A_{12}}\right)^2} \dots \dots \dots (51)$$

Para un SISTEMA TERNARIO, la energía de Gibbs molar de exceso según el método de Wohl es :

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{2 q_2 a_{12} x_1 x_2 + 2 q_3 a_{13} x_1 x_3 + 2 \frac{q_2 q_3}{q_1} a_{23} x_2 x_3}{x_1 + \frac{q_2}{q_1} x_2 + \frac{q_3}{q_1} x_3} \dots \dots (52)$$

Para simplificar la notación:  $A_{12} = 2 q_1 a_{12}$        $A_{21} = 2 q_2 a_{12}$

$A_{13} = 2 q_1 a_{13}$        $A_{31} = 2 q_3 a_{13}$

$A_{23} = 2 q_2 a_{23}$        $A_{32} = 2 q_3 a_{23}$

Las ecuaciones de van Laar para el sistema ternario son:

Para el componente 1 :

$$\ln \delta_1 = \frac{x_2^2 A_{12} \left(\frac{A_{21}}{A_{12}}\right)^2 + x_3^2 A_{13} \left(\frac{A_{31}}{A_{13}}\right)^2 + x_2 x_3 \frac{A_{21}}{A_{12}} \frac{A_{31}}{A_{13}} (A_{12} + A_{13} - A_{32}) \frac{A_{21}}{A_{31}}}{\left(x_1 + x_2 \frac{A_{21}}{A_{12}} + x_3 \frac{A_{31}}{A_{13}}\right)^2} \dots \dots (53)$$

Las expresiones para  $\delta_2$  y  $\delta_3$  son de la misma forma.

Para obtener  $\delta_2$  : Reemplazar : 1 con 2  
2 con 3  
3 con 1

$$\ln \delta_2 = \frac{x_3^2 A_{23} \left(\frac{A_{32}}{A_{23}}\right)^2 + x_1^2 A_{21} \left(\frac{A_{12}}{A_{21}}\right)^2 + x_3 x_1 \frac{A_{32}}{A_{23}} \frac{A_{12}}{A_{21}} (A_{23} + A_{21} - A_{13}) \frac{A_{32}}{A_{12}}}{\left(x_2 + x_3 \frac{A_{32}}{A_{23}} + x_1 \frac{A_{12}}{A_{21}}\right)^2} \dots \dots (54)$$

Para obtener  $\delta_3$  : Reemplazar : 1 con 3  
2 con 1  
3 con 2

$$\ln \delta_3 = \frac{x_1^2 A_{31} \left(\frac{A_{13}}{A_{31}}\right)^2 + x_2^2 A_{32} \left(\frac{A_{23}}{A_{32}}\right)^2 + x_1 x_2 \frac{A_{13}}{A_{31}} \frac{A_{23}}{A_{32}} (A_{31} + A_{32} - A_{21}) \frac{A_{13}}{A_{23}}}{\left(x_3 + x_1 \frac{A_{13}}{A_{31}} + x_2 \frac{A_{23}}{A_{32}}\right)^2} \dots \dots (55)$$

Para un SISTEMA CUATERNARIO, la energía de Gibbs molar de exceso según el método de Wohl es:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{2 q_2 a_{12} x_1 x_2 + 2 q_3 a_{13} x_1 x_3 + 2 q_4 a_{14} x_1 x_4 +}{x_1 + \frac{q_2}{q_1} x_2 + \frac{q_3}{q_1} x_3 + \frac{q_4}{q_1} x_4} + \frac{2 \frac{q_2 q_3}{q_1} a_{23} x_2 x_3 + 2 \frac{q_2 q_4}{q_1} a_{24} x_2 x_4 + 2 \frac{q_3 q_4}{q_1} a_{34} x_3 x_4}{\dots \dots (56)}$$

$$\begin{array}{ll}
 \text{Para simplificar: } A'_{12} = 2 q_1 a_{12} & A'_{21} = 2 q_2 a_{12} \\
 A'_{13} = 2 q_1 a_{13} & A'_{31} = 2 q_3 a_{13} \\
 A'_{14} = 2 q_1 a_{14} & A'_{41} = 2 q_4 a_{14} \\
 A'_{23} = 2 q_2 a_{23} & A'_{32} = 2 q_3 a_{23} \\
 A'_{24} = 2 q_2 a_{24} & A'_{42} = 2 q_4 a_{24} \\
 A'_{34} = 2 q_3 a_{34} & A'_{43} = 2 q_4 a_{34}
 \end{array}$$

Para MEZCLAS CUATERNARIAS, el modelo de van Laar es:

Para el componente 1 :

$$\ln \delta_1 = \frac{x_2^2 A_{12} \left(\frac{A_{21}}{A_{12}}\right)^2 + x_3^2 A_{13} \left(\frac{A_{31}}{A_{13}}\right)^2 + x_4^2 A_{14} \left(\frac{A_{41}}{A_{14}}\right)^2 + x_2 x_3 \frac{A_{21}}{A_{12}} \frac{A_{31}}{A_{13}}}{\left(x_1 + x_2 \frac{A_{21}}{A_{12}} + x_3 \frac{A_{31}}{A_{13}} + x_4 \frac{A_{41}}{A_{14}}\right)^2}$$

$$\frac{\left(A_{12} + A_{13} - A_{32} \frac{A_{13}}{A_{31}}\right) + x_2 x_4 \frac{A_{21}}{A_{12}} \frac{A_{41}}{A_{14}} \left(A_{12} + A_{14} - A_{42} \frac{A_{14}}{A_{41}}\right) +}{x_3 x_4 \frac{A_{31}}{A_{13}} \frac{A_{41}}{A_{14}} \left(A_{13} + A_{14} - A_{43} \frac{A_{14}}{A_{41}}\right)}$$

.....(57)

Para obtener  $\delta_2$  : Reemplazar los subíndices: 1 con 2  
 2 con 3  
 3 con 4  
 4 con 1

Para obtener  $\delta_3$  : Reemplazar los subíndices: 1 con 3  
 2 con 4  
 3 con 1  
 4 con 2

Para obtener  $\delta_4$  : Reemplazar los subíndices: 1 con 4  
 2 con 1  
 3 con 2  
 4 con 3

#### IV. 9 CONSISTENCIA TERMODINAMICA PARA DATOS EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO.

La ecuación de Gibbs - Duhem (32) interrelaciona los coeficientes de actividad de todos los componentes en una mezcla. Por lo que si los datos son correctos entonces satisfacerán a la ecuación de Gibbs - Duhem, si no, entonces los datos no pueden ser correctos. Si obedecen la ecuación de Gibbs - Duhem, entonces los datos son probablemente, aunque no necesariamente, correctos; es concebible que cierta cantidad de datos incorrectos puedan fortuitamente satisfacer la ecuación de Gibbs - Duhem, pero esto no es común. Desafortunadamente, existen muchos datos de equilibrio de fase en la literatura química los cuales no satisfacen la ecuación de Gibbs - Duhem y por consiguiente deben ser incorrectos.

En lo que concierne a determinar la consistencia termodinámica de datos experimentales, se tienen dos métodos; la Prueba Integral, y la Prueba Diferencial. A continuación se presenta el desarrollo teórico de cada método.

Recordando la expresión de Gibbs - Duhem (32), para el caso específico Isobárico, no-isotérmico, tenemos :

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = - \frac{h^v}{R T^2} dT \quad \dots \dots (32)$$

Prueba Integral (Áreas) .

Para propósitos cuantitativos es muy fácil de aplicar esta prueba.

Aplicando la expresión (32) a sistemas binarios, y considerando al término de la derecha como despreciable, tenemos:

$$x_1 \ln \delta_1 + x_2 \ln \delta_2 = 0 \quad \dots\dots (58)$$

Rearreglando,

$$x_1 \frac{d \ln \delta_1}{d x_1} + x_2 \frac{d \ln \delta_2}{d x_1} = 0 \quad \dots\dots (59)$$

ó, también :

$$\left[ \frac{d}{d x_1} (x_1 \ln \delta_1) - \ln \delta_1 \frac{d x_1}{d x_1} \right] + \left[ \frac{d}{d x_1} (x_2 \ln \delta_2) - \ln \delta_2 \frac{d x_2}{d x_1} \right] = 0 \quad \dots\dots (60)$$

Si,  $dx_2/dx_1 = -1$  reordenando :

$$\frac{d}{d x_1} (x_1 \ln \delta_1 + x_2 \ln \delta_2) = \ln \delta_1 - \ln \delta_2 \quad \dots\dots (61)$$

Integrando en el intervalo de 0 a 1,

$$\int_0^1 \ln \frac{\delta_1}{\delta_2} d x_1 = (x_1 \ln \delta_1 + x_2 \ln \delta_2) \Big|_{x_1=1} - (x_1 \ln \delta_1 + x_2 \ln \delta_2) \Big|_{x_1=0} = 0$$

$$= \ln \delta_1 - \ln \delta_2 = 0 \quad \dots\dots (62)$$

Para el caso común cuando  $\delta_i \rightarrow 1$  y  $x_i \rightarrow 1$ , tenemos:

$$\int_0^1 \ln \frac{\delta_1}{\delta_2} d x_1 = 0 \quad \dots\dots (63)$$

La ecuación (63) es la llamada prueba de áreas de datos de equilibrio de fase. Un gráfico de  $\ln(\delta_1/\delta_2)$  vs.  $X_1$  es preparado; un gráfico típico de este tipo se muestra en la FIG. IV.1. De manera que la integral del lado izquierdo de la ec. (63) está dada por el área bajo la curva como se muestra en la figura, los requerimientos de consistencia termodinámica son satisfechos cuando el área es cero, es decir, si el área por arriba del eje de las abscisas "X" es igual al área que está por debajo de este eje, la suma de estas áreas es cero. Esas áreas son fácilmente medibles con exactitud mediante un planímetro, esto hace que la prueba de áreas sea fácil de llevar a cabo.

#### Prueba Diferencial (Pendientes).

Considerando la ecuación de Gibbs - Duhem :

$$X_1 \frac{d \ln \delta_1}{d X_1} + X_2 \frac{d \ln \delta_2}{d X_1} = 0 \quad \dots \dots (59)$$

Si tenemos que;  $dX_2 = -dX_1$ , podemos obtener:

$$X_1 \frac{d \ln \delta_1}{d X_1} = X_2 \frac{d \ln \delta_2}{d X_2} \quad \dots \dots (64)$$

En esta prueba se ensayan directamente los datos sobre la ec. (64); que es un gráfico de  $\ln \delta_1$  vs.  $X_1$  y  $\ln \delta_2$  vs.  $X_2$  donde las pendientes son medidas para una composición dada, (como se muestra en la figura IV.2) esas pendientes son sustituidas en la ec. (64) para varias composiciones para ver si cumplen con la ecuación de Gibbs - Duhem. Si satisfacen la ecuación (64) se considera que los datos pueden ser termodinámicamente consistentes, aunque no necesariamente, como ya se ha mencio-

-nado.

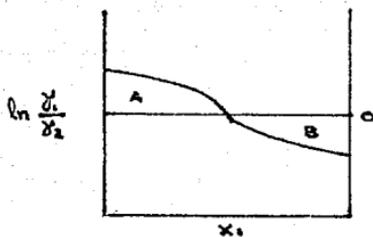


FIG. P (1) DIAGRAMA  $\ln \frac{\delta_1}{\delta_2}$  vs.  $X_1$   
PRUEBA INTEGRAL .

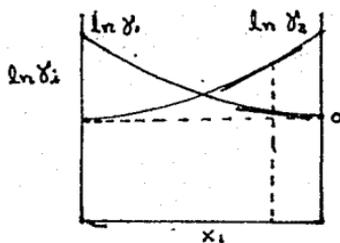


FIG. P (2) DIAGRAMA  $\ln \delta_1$  vs.  $X_1$   
PRUEBA DIFERENCIAL.

C A P I T U L O    V

R E S U L T A D O S

A continuación se muestran gráficas y tablas de resultados experimentales de equilibrio líquido-vapor para mezclas binarias, ternarias y cuaternarias.

Dado que únicamente se experimentó con cuatro de las posibles combinaciones de las mezclas binarias del sistema cuaternario (Etanol-Acetato de Etilo, Etanol-Acetato de Cellosolve, Acetato de Etilo-Acetato de Cellosolve, Cellosolve-Acetato de Cellosolve), para las dos restantes (Etanol-Cellosolve, Acetato de Etilo-Cellosolve) se presentan datos de la bibliografía.

Así también, se muestran los resultados obtenidos del manejo del modelo termodinámico ternario, así como para el cuaternario.

Cabe mencionar que para las mezclas binarias experimentales se requirió de un tratamiento anterior de resultados experimentales directos (áreas de cromatogramas para cada componente en las dos fases, temperatura y presión correspondientes), este tratamiento consiste básicamente en calcular primeramente las relaciones de áreas de cromatogramas, para finalmente con ayuda de las curvas de calibración determinar las fracciones molares para cada componente en ambas fases.

Un cálculo detallado partiendo de resultados experimentales directos se muestra en el capítulo siguiente.

## EQUILIBRIO LIQUIDO- VAPOR DE SISTEMAS BINARIOS

TABLA 1.1 DATOS EXPERIMENTALES DIRECTOS DE EQUILIBRIO  
LIQUIDO - VAPOR.

SISTEMA : ETANOL(1) - ACETATO DE ETILO(2)

PRESION CTE. = 508.027 mm Hg .

TEMPERATURA (° C)	FASE LIQUIDA $x_1$	FASE VAPOR $y_1$
63.8	0.0779	0.1180
62.5	0.1954	0.2560
62.0	0.2875	0.3120
61.5	0.4352	0.4492
62.0	0.5121	0.4727
63.2	0.7053	0.6240
64.0	0.8047	0.6860
66.1	0.9017	0.8090

SIMBOLOGIA EN EL DIAGRAMA " T-x-y " :

LIQUIDO (  $\theta$  )

VAPOR ( x )

TABLA 1.2 DATOS EXPERIMENTALES CORRELACIONADOS CON EL  
MODELO DE VAN LAAR.

SISTEMA : ETANOL(1) - ACETATO DE ETILO(2)

PRESION CTE. = 508.027 mm Hg .

TEMPERATURA (° C)	FASE LIQUIDA $X_1$	FASE VAPOR $Y_1$
63.7	0.0779	0.1268
62.4	0.1954	0.2520
61.9	0.2875	0.3232
61.8	0.4352	0.4171
62.0	0.5121	0.4634
63.1	0.7053	0.5963
64.2	0.8047	0.6890
65.8	0.9017	0.8129

SIMBOLOGIA EN EL DIAGRAMA " T-x-y " :

LIQUIDO y VAPOR ( ——— ) .

TAHLA 1.3 DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR DE REFERENCIA  
BIBLIOGRAFICA.

SISTEMA: ETANOL(1) - ACETATO DE ETILO(2)

CONSTANTES DE VAN LAAR:  $A_{12} = 0.8571$

$A_{21} = 0.8101$

PRESION CTE. = 508.027 mm Hg .

TEMPERATURA (°C)	FASE LIQUIDA $X_1$	FASE VAPOR $Y_1$
63.56	0.0779	0.1300
62.20	0.1954	0.2567
61.73	0.2875	0.3275
61.58	0.4352	0.4194
61.72	0.5121	0.4642
62.79	0.7053	0.5922
63.92	0.8047	0.6827
65.65	0.9017	0.8065

SIMBOLOGIA EN EL DIAGRAMA " T-x-y " :

LIQUIDO Y VAPOR ( ----- ) .

TABLA 1.4 COMPARACION DE DATOS DE TABLAS 1.1, 1.2, 1.3 .

Comparación de las composiciones en la fase vapor, así como de temperaturas entre los valores experimentales directos, los datos experimentales correlacionados con el modelo de van Laar (I), y los datos de referencia bibliográfica (II).

SISTEMA : ETANOL(1) - ACETATO DE ETILO(2) .

PRESION CTE. = 508.027 mm Hg .

COMPARACION CON DATOS:

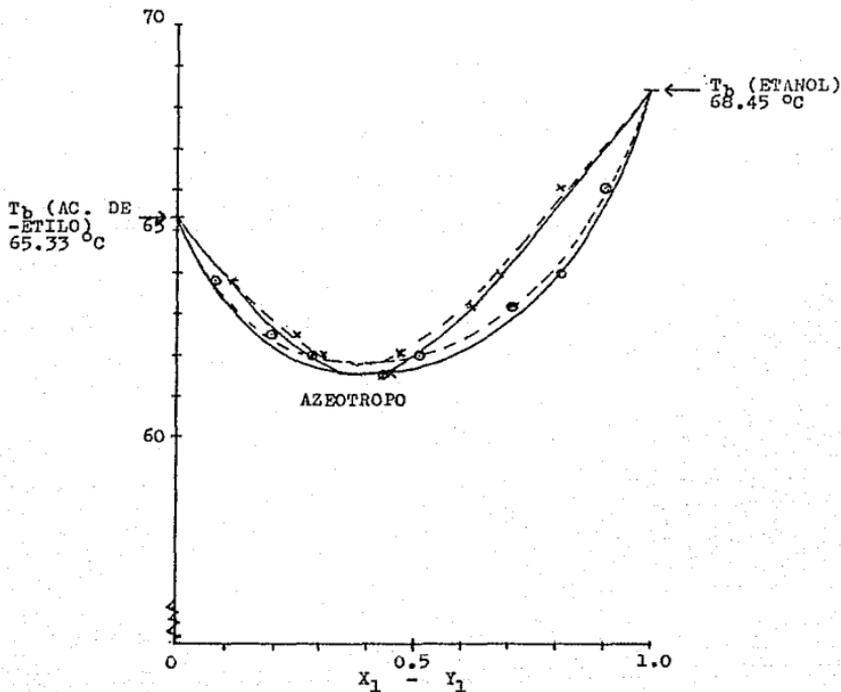
T, exp. ( °C)	CORRELACIONADOS		DE REFERENCIA BIBLIO.	
	$(Y_1^{exp} - Y_1^{cal})$ I	$(T^{exp} - T^{cal})$ I	$(Y_1^{exp} - Y_1^{ref})$ II	$(T^{exp} - T^{ref})$ II
63.8	- 0.008	0.140	- 0.012	0.242
62.5	0.004	0.114	- 0.001	0.301
62.0	- 0.011	0.052	- 0.015	0.273
61.5	0.083	- 0.333	0.081	- 0.079
62.0	- 0.041	0.010	- 0.041	0.277
63.2	0.027	0.120	0.032	0.406
64.0	- 0.003	- 0.191	0.003	0.079
66.1	- 0.004	0.244	0.002	0.445

ERROR TIPOICO:	0.034	0.179	0.035	0.290
DESVIACION MAXIMA :	0.083	0.333	0.081	0.445

$$\text{ERROR TIPOICO} = \sqrt{\sum(Y, \text{exp.} - Y, \text{cal.})^2 / n}$$

FIGURA 1.1 DIAGRAMAS " T - X<sub>1</sub> - Y<sub>1</sub> " DEL AZEOTROPO :  
ETANOL(1) - ACETATO DE ETILO(2) .

T(°C) PRESION CTE. = 508.027 mm Hg .



SIMBOLOGIA : ( ⊙ , × ) DATOS EXPERIMENTALES DIRECTOS .  
 ----- DATOS CORRELACIONADOS CON EL MODELO-  
 DE VAN LAAR.  
 \_\_\_\_\_ DATOS DE REFERENCIA BIBLIOGRAFICA .

TABLA 2.1 DATOS EXPERIMENTALES DIRECTOS DE EQUILIBRIO  
LIQUIDO - VAPOR.

SISTEMA : ETANOL(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2)

PRESION CTE. = 508.027 mm Hg .

TEMPERATURA ( ° C)	FASE LIQUIDA $x_1$	FASE VAPOR $y_1$
133.5	0.0386	0.2300
114.0	0.0809	0.7514
97.3	0.1986	0.8423
87.7	0.3505	0.9183
78.0	0.5890	0.9686
75.8	0.6485	0.9744
73.0	0.7815	0.9885
71.0	0.9126	0.9940

SIMBOLOGIA EN EL DIAGRAMA " t-x-y " :

LIQUIDO (  $\theta$  ) , VAPOR ( x ) .

TABLA 2.2 DATOS EXPERIMENTALES CORRELACIONADOS CON EL  
 MODELO DE VAN LAAR.

SISTEMA : ETANOL(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2)

PRESION C.TE. = 508.027 mm Hg .

TEMPERATURA (°C)	FASE LIQUIDA $x_1$	FASE VAPOR $y_1$
126.48	0.0386	0.3603
116.46	0.0809	0.5548
100.00	0.1986	0.7825
88.28	0.3505	0.8887
77.76	0.5890	0.9538
75.94	0.6486	0.9629
72.62	0.7815	0.9785
70.07	0.9126	0.9906

CONSTANTES DEL MODELO TERMODINAMICO DE VAN LAAR :

$$A_{12} = 0.188638$$

$$A_{21} = 0.729012$$

SIMBOLOGIA EN EL DIAGRAMA " T-x-y " : LIQUIDO Y VAPOR ( \_\_\_\_\_ ).

TABLA 2.3 COMPARACION DE DATOS DE TABLAS 2.1 Y 2.2 .

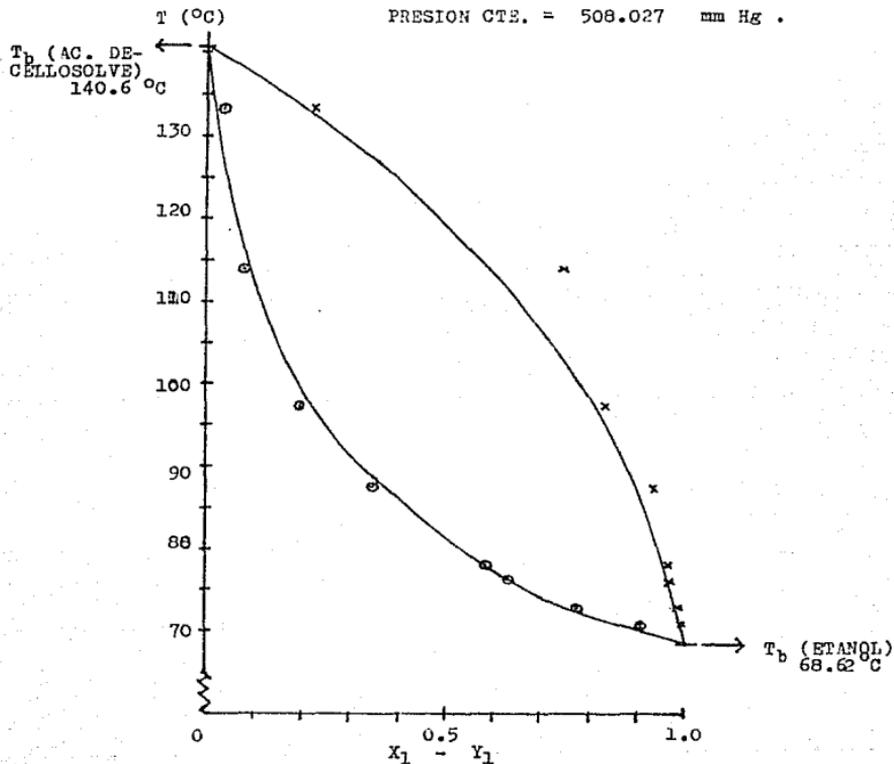
Comparación de las composiciones en la fase vapor, así como de temperaturas; entre los valores experimentales directos y los resultados experimentales correlacionados con el modelo de van Laar (I).

SISTEMA : ETANOL(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2) .

PRESION CTE. = 508.027 mm Hg .

T, exp. (°C)	X <sub>1,exp.</sub>	Y <sub>1,exp.</sub>	(Y <sub>1<sup>exp.</sup></sub> - Y <sub>1<sup>cal.</sup></sub> ) I	(T <sup>exp.</sup> - T <sup>cal.</sup> ) I
133.5	0.0386	0.2300	- 0.1303	7.021
114.0	0.0809	0.7514	0.1966	- 2.459
97.3	0.1986	0.8423	0.0597	- 2.703
87.7	0.3505	0.9183	0.0295	- 0.579
78.0	0.5890	0.9686	0.0147	0.236
75.8	0.6485	0.9744	0.0115	- 0.140
73.0	0.7815	0.9885	0.0100	0.380
71.0	0.9126	0.9940	0.0034	0.930
ERROR TÍPICO:			0.0869	2.829
DESVIACION MAXIMA :			0.1966	7.021

FIGURA 2.1 DIAGRAMAS " T - X<sub>1</sub> - Y<sub>1</sub> " DEL SISTEMA :  
 ETANOL(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2).



SIMBOLOGIA : ( o , x )

DATOS EXPERIMENTALES DIRECTOS .

—————  
 DATOS EXPERIMENTALES CORRELACIONADOS  
 CON EL MODELO DE VAN LAAR.

Tabla 3.1 DATOS EXPERIMENTALES DIRECTOS DE EQUILIBRIO  
LIQUIDO - VAPOR.

SISTEMA : ACETATO DE ETILO(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2)

PRESION CTE. = 508.027 mm Hg .

TEMPERATURA (°C)	FASE LIQUIDA $X_1$	FASE VAPOR $Y_1$
133.0	0.0339	0.4650
119.0	0.1310	0.5800
105.0	0.2334	0.6675
93.0	0.3929	0.9627
89.5	0.4159	0.9605
83.5	0.4792	0.9770
79.0	0.6064	0.9834

SIMBOLOGIA EN EL DIAGRAMA " T-x-y " :

LIQUIDO ( G ) , VAPOR ( X ) .

Tabla 3.2 DATOS EXPERIMENTALES CORRELACIONADOS CON EL MODELO DE VAN LAAR.

SISTEMA : ACETATO DE ETILO(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2)

PRESION CTE. = 508.027 mm Hg .

TEMPERATURA (°C)	FASE LIQUIDA $X_1$	FASE VAPOR $Y_1$
134.1	0.0339	0.1954
118.1	0.1310	0.5589
105.4	0.2335	0.7517
91.4	0.3929	0.8877
89.8	0.4159	0.8991
85.8	0.4792	0.9247
79.08	0.6064	0.9584
72.7	0.7622	0.9818
69.0	0.8708	0.9918

CONSTANTES DEL MODELO TERMODINAMICO DE VAN LAAR :

$$A_{12} = - 0.268283$$

$$A_{21} = - 0.105379$$

SIMBOLOGIA EN EL DIAGRAMA "T-x-y" : LIQUIDO Y VAPOR ( \_\_\_\_\_ ).

TAHLA 3.3 COMPARACION DE DATOS DE TABLAS 3.1 Y 3.2 .

Comparación de las composiciones en la fase vapor, así como de temperaturas; entre los valores experimentales directos y los resultados experimentales correlacionados con el modelo - de van Laar (I).

SISTEMA : ACETATO DE ETILO(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2) .

PRESION CTE. = 508.027 mm Hg .

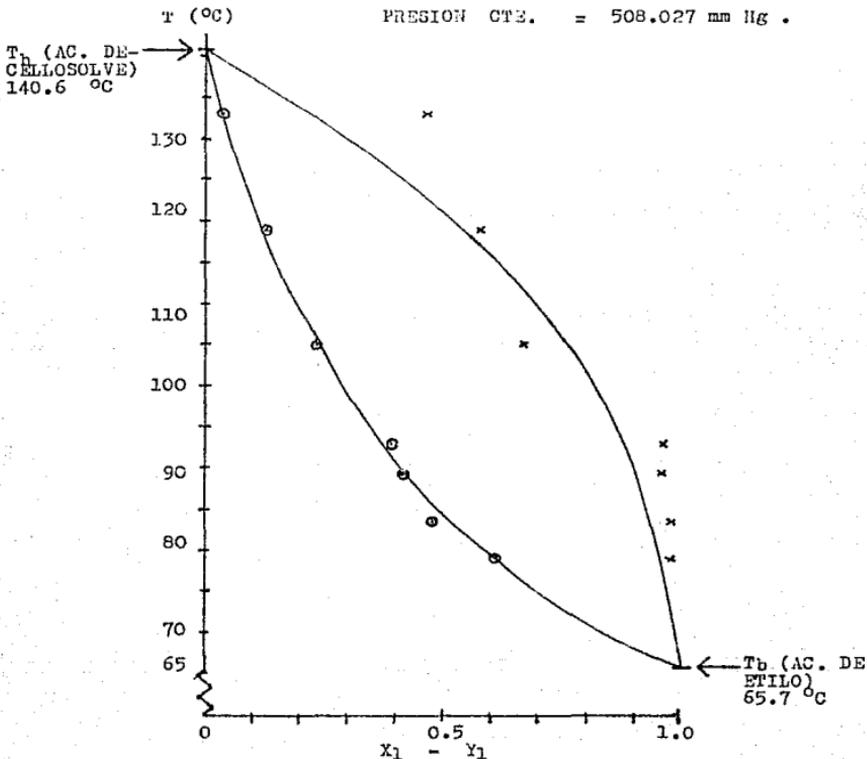
T, exp. (°C)	X <sub>1, exp.</sub>	Y <sub>1, exp.</sub>	(Y <sub>1</sub> <sup>exp.</sup> - Y <sub>1</sub> <sup>cal.</sup> ) I	(T <sup>exp.</sup> - T <sup>cal.</sup> ) I
133.0	0.0339	0.4650	0.2695	- 1.091
119.0	0.1310	0.5800	0.0210	0.861
105.0	0.2334	0.5675	- 0.0842	- 0.395
93.0	0.3929	0.9627	0.0750	1.606
89.5	0.4159	0.9605	0.0613	- 0.289
83.5	0.4792	0.9770	0.0522	- 2.268
79.0	0.6064	0.9834	0.0249	- 0.079
ERROR TIPICO:			0.1152	1.189
DESVIACION MAXIMA :			0.2695	2.268

ESTA TESTS NO DEBE  
SALIR DE LA  
BIBLIOTECA

79.

FIGURA 3.1 DIAGRAMAS " T - X<sub>1</sub> - Y<sub>1</sub> " DEL SISTEMA :  
ACETATO DE ETILO(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2).

PRESION CTE. = 508.027 mm Hg .



SIMBOLOGIA : ( ○ , x ) DATOS EXPERIMENTALES DIRECTOS .

————— DATOS EXPERIMENTALES CORRELACIONADOS  
CON EL MODELO DE VAN LAAR.

TABLA 4.1 DATOS EXPERIMENTALES DIRECTOS DE EQUILIBRIO  
LIQUIDO - VAPOR.

SISTEMA : CELLOSOLVE(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2)

PRESION CTE. = 508.027 mm Hg .

TEMPERATURA (°C)	FASE LIQUIDA $X_1$	FASE VAPOR $Y_1$
134.1	0.1700	0.2414
134.0	0.1755	0.2489
132.5	0.2630	0.3595
130.9	0.3647	0.4742
132.1	0.2875	0.3883
129.0	0.4982	0.6079
131.2	0.3452	0.4532
130.8	0.3716	0.4816
127.0	0.6558	0.7471
128.6	0.5285	0.6362

SIMBOLOGIA EN EL DIAGRAMA "T-x-y" :

LIQUIDO ( O )

VAPOR ( X )

TABLA 4.2 DATOS EXPERIMENTALES CORRELACIONADOS CON EL MODELO DE VAN LAAR.

SISTEMA : CELLOSOLVE(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2)

PRESION CTE. = 508.027 mm Hg .

TEMPERATURA (°C)	FASE LIQUIDA $X_1$	FASE VAPOR $Y_1$
135.2	0.1099	0.1548
132.5	0.2641	0.3609
131.1	0.3487	0.4571
129.8	0.4431	0.5549
129.3	0.4791	0.5898
128.5	0.5374	0.6443
127.7	0.5966	0.6969
126.3	0.7148	0.7949
125.2	0.8135	0.8703
124.2	0.9043	0.9354

CONSTANTES DEL MODELO TERMODINAMICO DE VAN LAAR :

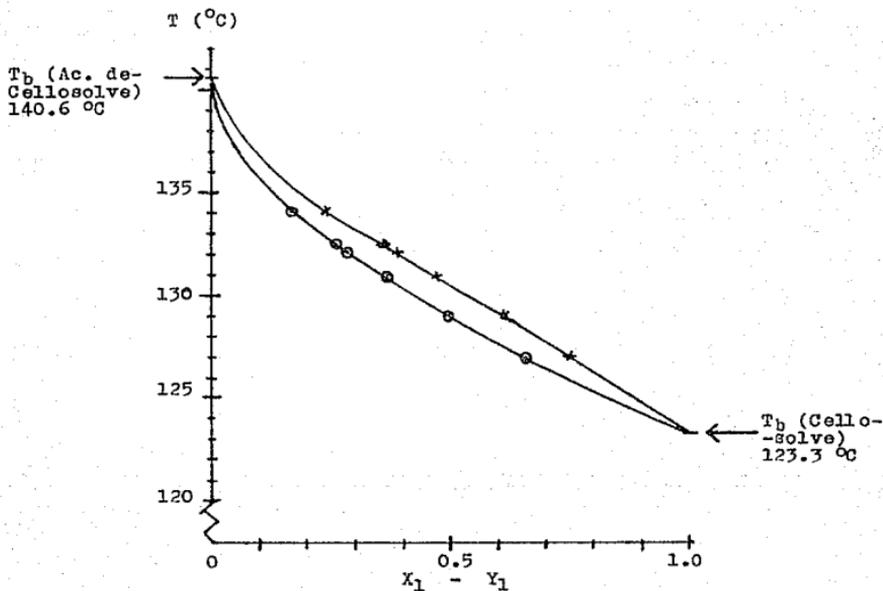
$$A_{12} = - 7.801734$$

$$A_{21} = 0.082585$$

SIMBOLOGIA EN EL DIAGRAMA "t-x-y" : LIQUIDO Y VAPOR ( \_\_\_\_\_ ).

FIGURA 4.1      DIAGRAMAS " T - X<sub>1</sub> - Y<sub>1</sub> " DEL SISTEMA:  
 CELOSOLVE(1) - ACETATO DE CELOSOLVE(2).

PRESION CTD. = 508.027 mm Hg .



SIMBOLOGIA :      (  $\odot$  ,  $\times$  )      DATOS EXPERIMENTALES DIRECTOS.  
 \_\_\_\_\_      DATOS EXPERIMENTALES CORRELACIONADOS CON EL MODEL DE VAN LAAR .

TABLA B.1 CONSTANTES DEL MODELO DE VAN LAAR OBTENIDAS DE CADA UNA DE LAS MEZCLAS BINARIAS DEL SISTEMA - CUATERNARIO: ACETATO DE ETILO(1) - ETANOL(2) - CELLOSOLVE(3) - ACETATO DE CELLOSOLVE(4).

PARAMETROS :

SISTEMA BINARIO:

$A_{12} = 0.8101$	ACETATO DE ETILO(1) - ETANOL(2).
$A_{21} = 0.8771$	
$A_{23} = -4.6766$	ETANOL(2) - CELLOSOLVE(3).
$A_{32} = -10.6953$	
$A_{34} = -7.8017$	CELLOSOLVE(3) - ACETATO DE CELLOSOLVE(4)
$A_{43} = 0.0825$	
$A_{13} = 0.7483$	ACETATO DE ETILO(1) - CELLOSOLVE(3).
$A_{31} = 0.1377$	
$A_{14} = -0.2682$	ACETATO DE ETILO(1) - ACETATO DE CELLO-
$A_{41} = -0.1055$	SOLVE(4).
$A_{24} = 0.1886$	ETANOL(2) - ACETATO DE CELLOSOLVE(4).
$A_{42} = 0.7290$	

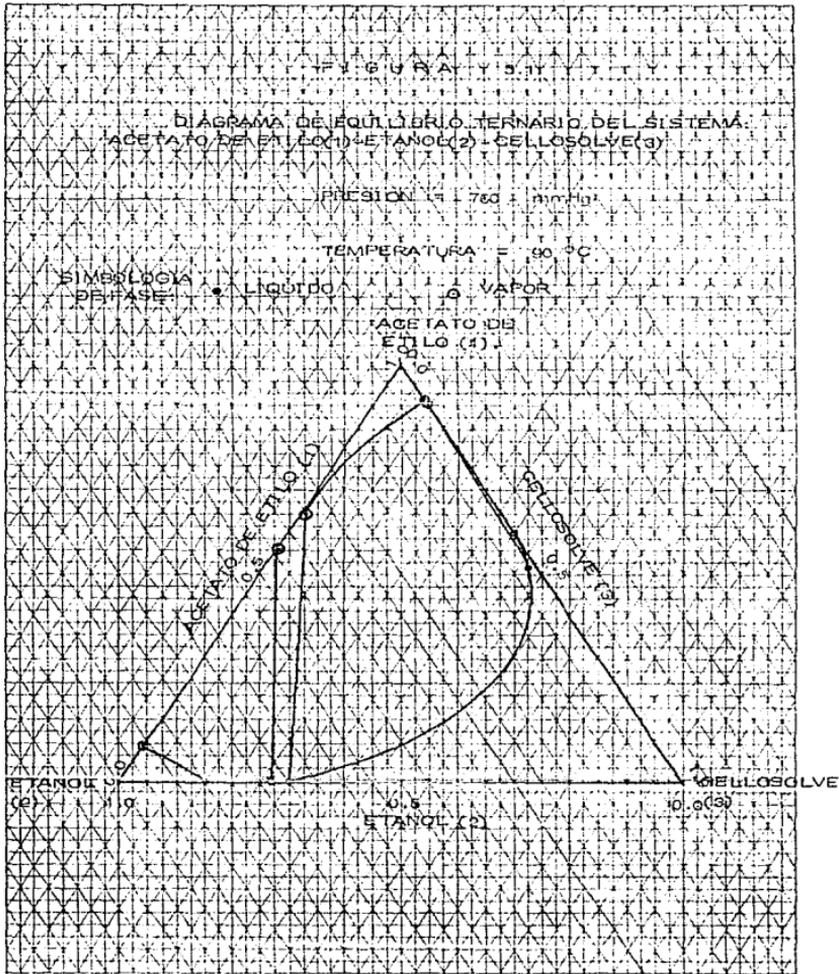
**EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR DE SISTEMAS TERNARIOS**

TABLA 5.1 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA TERNARIO:  
 ACETATO DE ETILO(1)-ETANOL(2)-CELLOSOLVE(3) .

PRESION CTE. = 760.0 mm Hg .

TEMPERATURA CTE. = 90 °C

FASE LIQUIDA:			FASE VAPOR :		
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$
0.6000	0.0010	0.3990	0.9200	0.0001	0.0820
0.5160	0.0100	0.4740	0.9120	0.0007	0.0950
0.0050	0.7000	0.2950	0.6420	0.3543	0.0033
0.0071	0.7300	0.2630	0.5610	0.4380	0.0019
0.0051	0.8500	0.1449	0.0850	0.9167	0.0001



IEN-ETNIC

TABLA 5.2 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA TERNARIO:  
 ACETATO DE ETILO(1)-ETANOL(2)-CELLOSOLVE(3) .

PRESION CTE. = 760.0 mm Hg .

TEMPERATURA CTE. = 100 °C .

FASE LIQUIDA:			FASE VAPOR:		
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>
0.0131	0.0100	0.9770	0.7365	0.222 x 10 <sup>3</sup>	0.2710
0.3870	0.0001	0.6128	0.8131	0.570 x 10 <sup>5</sup>	0.1852
0.3740	0.0010	0.6250	0.8099	0.55 x 10 <sup>4</sup>	0.1882
0.2930	0.0050	0.7020	0.7900	0.21 x 10 <sup>3</sup>	0.2070
0.2360	0.0065	0.7575	0.7770	0.24 x 10 <sup>3</sup>	0.2200
0.0030	0.7100	0.2870	0.4640	0.5377	0.437 x 10 <sup>2</sup>

F. G. L. R. I. A. S. B.

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA  
ACETATO DE ETILO (1) - ETANOL (2) - CELLOSOLVE (3)

PRESION = 760 mmHg

TEMPERATURA = 100°C

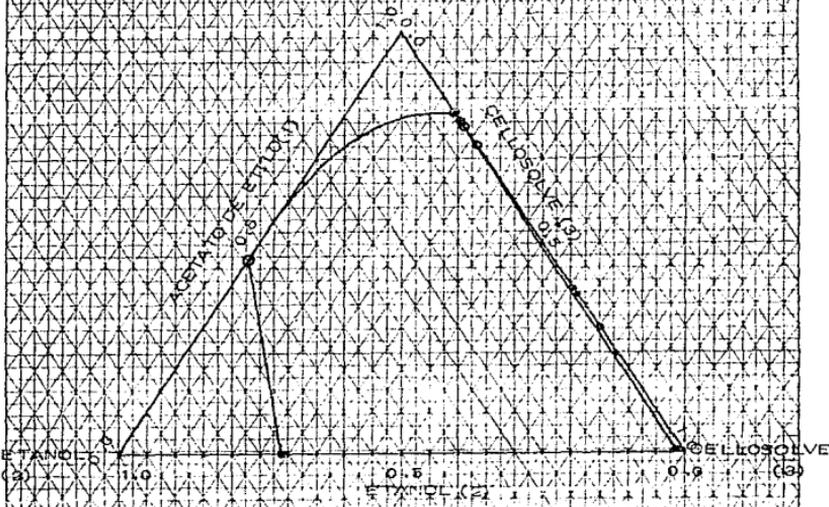
SIMBOLOGIA  
DE FASES

• LIQUIDO ○ VAPOR

ACETATO DE  
ETILO (1)

ETANOL (2)

CELLOSOLVE (3)



ISOMETRIC

TABLA 6.1 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA TERNARIO:  
 ACETATO DE ETILO(1)-CELLOSOLVE(2)-ACETATO DE-  
 CELLOSOLVE(3).

PRESION CTE. = 760.0 mm Hg .

TEMPERATURA CTE. = 90 °C .

FASE LIQUIDA:			FASE VAPOR:		
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
0.6270	0.1000	0.2730	0.9390	0.0210	0.0370
0.6190	0.2000	0.1810	0.9320	0.0420	0.0240
0.6110	0.3000	0.0890	0.9240	0.0620	0.0120
0.6080	0.3500	0.0420	0.9210	0.0720	0.0056
0.6440	0.0100	0.3460	0.9610	0.0020	0.0350
0.6230	0.1500	0.2270	0.9350	0.0310	0.0310



TABLA 6.2 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA TERNARIO:  
 ACETATO DE ETILO(1)-CELLOSOLVE(2)-ACETATO DE -  
 CELLOSOLVE(3).

PRESION CTE. = 760.0 mm Hg .

TEMPERATURA CTE. = 140 °C .

FASE LIQUIDA:			FASE VAPOR:		
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>
0.0500	0.1000	0.8500	0.2320	0.1460	0.6190
0.0400	0.2000	0.7600	0.1870	0.2650	0.5480
0.0300	0.3000	0.6700	0.1440	0.3750	0.4810
0.0200	0.4000	0.5800	0.0990	0.4840	0.4160
0.0100	0.5000	0.4900	0.0560	0.5960	0.3500
0.0010	0.6000	0.3990	0.0060	0.7090	0.2850
0.0450	0.1500	0.8050	0.2120	0.2070	0.5820
0.0340	0.2500	0.7160	0.1660	0.3210	0.5140
0.0240	0.3500	0.6260	0.1220	0.4300	0.4490
0.0140	0.4500	0.5360	0.0750	0.5390	0.3840
0.0050	0.5500	0.4450	0.0290	0.6520	0.3180

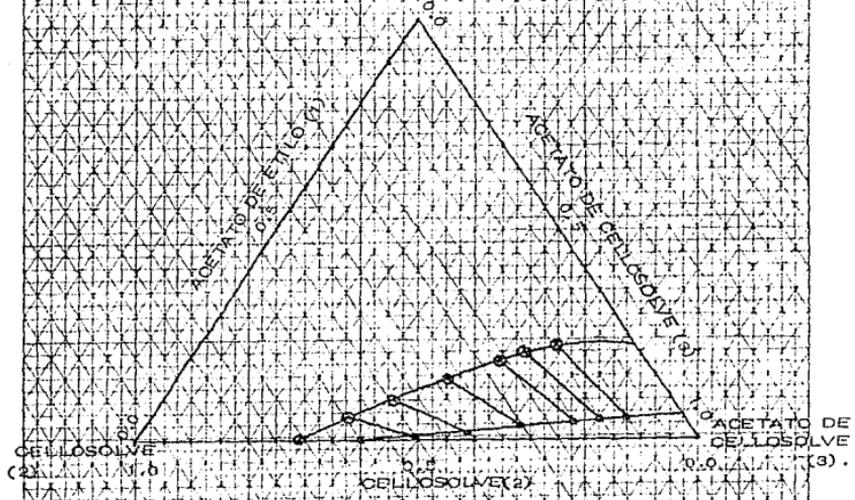
FIGURA 108  
 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA:  
 AC. DE ETILICO (1)-CELLOSOLVE(2)-AC. DE CELLOSOLVE(3)

PRESION = 760 mmHg

TEMPERATURA = 40 °C

SUBCOOLIDA LIQUIDO VAPOR

ACETATO DE ETILICO (1)



ISOTHERMIC

TABLA 7.1 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA TERNARIO:  
 ACETATO DE ETILO(1)-ETANOL(2)-ACETATO DE -  
 CELLOSOLVE(3).

PRESION CTE. = 760.0 mm Hg .

TEMPERATURA CTE. = 76.4 °C .

FASE LIQUIDA:			FASE VAPOR:		
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$
0.3500	0.5000	0.1500	0.4223	0.5700	0.0075
0.6920	0.2000	0.1080	0.6951	0.2970	0.0061
0.8360	0.1000	0.0640	0.8223	0.1720	0.0037
0.5660	0.3000	0.1340	0.5920	0.3990	0.0074
0.4510	0.4000	0.1490	0.5010	0.4890	0.0079
0.2610	0.6000	0.1390	0.3480	0.6440	0.0066
0.1870	0.7000	0.1130	0.2790	0.7140	0.0051
0.1280	0.8000	0.0720	0.2160	0.7790	0.0031
0.0800	0.9000	0.0200	0.1520	0.8440	0.0008
0.3980	0.4500	0.1520	0.4590	0.5300	0.0079

FIGURA 7.1

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA :

AC. DE ETILO(1)-ETANOL(2)-AC. DE CELLOSOLVE(3)

PRESION. = 760 mmHg

TEMPERATURA = 76.4°C

SIMBOLOGIA  
DE FASE:

● LIQUIDO

○ VAPORES

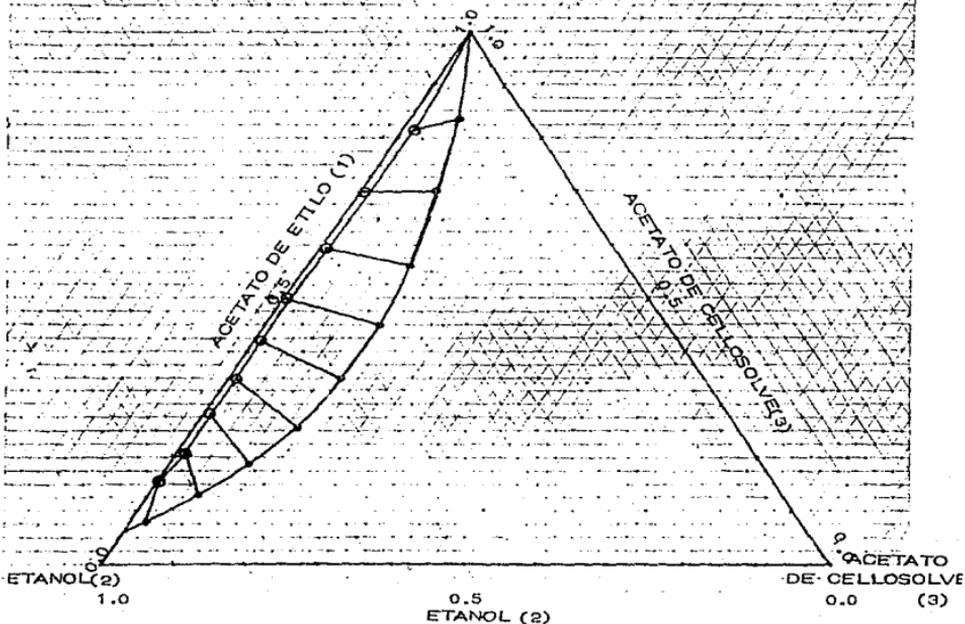
ACETATO DE  
ETILO.(1)

TABLA 7.2 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA TERNARIO:  
 ACETATO DE ETILO(1)-ETANOL(2)-ACETATO DE -  
 CELOSOLVENE(3).

PRESION CTE. = 760.0 mm Hg .

TEMPERATURA CTE. = 105.0 °C .

FASE LIQUIDA:

FASE VAPOR:

$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$
0.2550	0.1000	0.6450	0.5270	0.3390	0.1330
0.1090	0.2000	0.6910	0.2130	0.6410	0.1440
0.0330	0.2500	0.7170	0.0630	0.7810	0.1530
0.3780	0.0100	0.6120	0.8350	0.0350	0.1270
0.3900	0.0010	0.6090	0.8690	0.0030	0.1270
0.3710	0.0150	0.6140	0.8160	0.0530	0.1280
0.3240	0.0500	0.6260	0.6930	0.1750	0.1300
0.1830	0.1500	0.6670	0.3670	0.4940	0.1380
0.0010	0.2730	0.7260	0.0020	0.8430	0.1580

FIGURA 7.2

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TERNARIO DEL SISTEMA:  
 AC. DE ETILO(1)-ETANOL(2)-AC. DE CELLOSOLVE(3).

PRESION = 760 mmHg

TEMPERATURA = 105 °C

SIMBOLOGIA  
 DE FASE:

● LIQUIDO

○ VAPOR

ACETATO DE  
 ETILO(1)

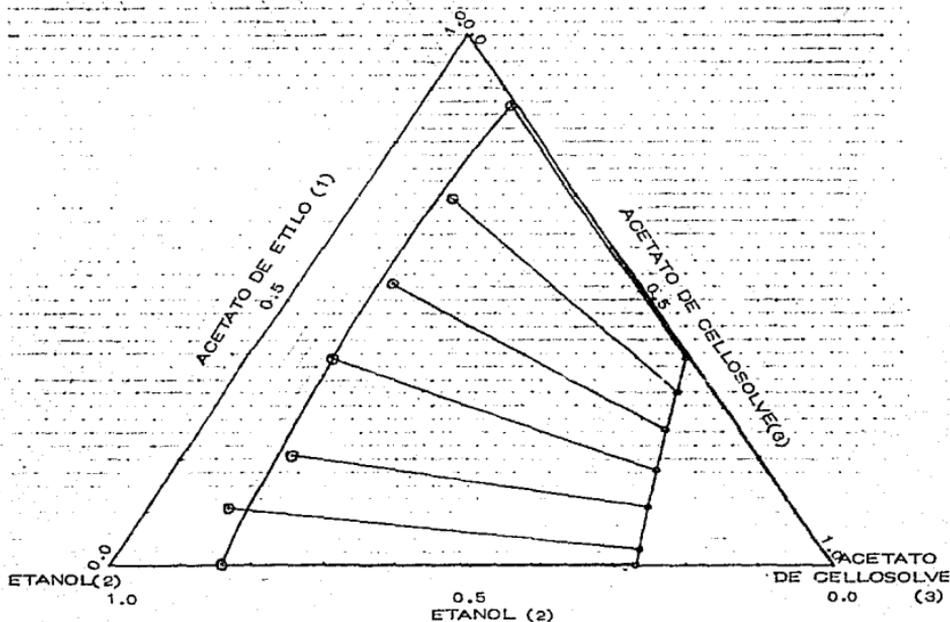


TABLA 8.1 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA TERNARIO:  
ETANOL(1)-CELLOSOLVE(2)-ACETATO DE CELLOSOLVE(3).

PRESION CTE. = 760.0 mm Hg .

TEMPERATURA CTE. = 90 °C .

FASE LIQUIDA:			FASE VAPOR:		
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$
0.8400	0.1000	0.0600	0.9915	$2.50 \times 10^5$	$7.84 \times 10^3$
0.6970	0.0500	0.2530	0.9650	$3.46 \times 10^6$	$3.30 \times 10^2$
0.8700	0.1300	0.0010	0.9990	$6.30 \times 10^5$	$1.309 \times 10^4$
0.5840	0.0050	0.4110	0.9900	$3.04 \times 10^8$	$7.87 \times 10^3$
0.5700	0.0100	0.4210	0.9500	$9.16 \times 10^8$	$4.95 \times 10^2$
0.5420	0.0010	0.4570	0.9410	$4.36 \times 10^9$	$5.69 \times 10^2$
0.5390	0.0001	0.4610	0.9400	$4.01 \times 10^{10}$	$5.83 \times 10^2$



Tabla 8.2 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA TERNARIO:  
ETANOL(1)-CELLOSOLVE(2)-ACETATO DE CELLOSOLVE(3).

PRESION CTE. = 760.0 mm Hg .

TEMPERATURA CTE. = 140 °C .

FASE LIQUIDA:

FASE VAPOR:

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
0.0390	0.1000	0.8610	0.2625	0.1102	0.6254
0.0490	0.2000	0.7510	0.2348	0.2254	0.5400
0.0620	0.3000	0.6380	0.2035	0.3380	0.4570
0.0910	0.4000	0.5090	0.1929	0.4412	0.3642
0.0410	0.0010	0.9580	0.3740	$0.38 \times 10^{-7}$	0.6300
0.0440	0.1500	0.8060	0.2500	0.1670	0.5810
0.0540	0.2500	0.6960	0.2150	0.2830	0.4990
0.0710	0.3500	0.5790	0.1890	0.3930	0.4140



**EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR DE SISTEMA CUATERNARIO**

T A B L A 9.1

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA CUATERNARIO :  
 ACETATO DE ETILO(1)-ETANOL(2)-CELLOSOLVE(3)-ACETATO DE CELLOSOLVE(4).

P (mmHg)	T (°C)	FASE LIQUIDA				FASE VAPOR			
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>
760.0	47.9	0.100	0.100	0.500	0.300	0.981	0.004	0.010	0.005
760.0	69.2	0.050	0.050	0.600	0.300	0.940	0.003	0.041	0.015
760.0	78.2	0.200	0.600	0.050	0.150	0.447	0.541	0.001	0.012
760.0	92.6	0.150	0.330	0.050	0.470	0.368	0.559	0.002	0.071
760.0	122.3	0.050	0.050	0.300	0.600	0.482	0.096	0.166	0.256
760.0	101.4	0.100	0.160	0.160	0.560	0.583	0.260	0.019	0.117
760.0	86.1	0.300	0.200	0.130	0.370	0.755	0.190	0.013	0.042
760.0	92.8	0.200	0.230	0.100	0.470	0.593	0.326	0.009	0.071
760.0	78.8	0.500	0.290	0.030	0.180	0.641	0.342	0.002	0.015
760.0	82.4	0.400	0.250	0.080	0.270	0.712	0.254	0.007	0.028
760.0	93.1	0.200	0.270	0.050	0.480	0.448	0.474	0.004	0.074
760.0	98.4	0.100	0.330	0.010	0.560	0.203	0.797	0.001	0.11 × 10 <sup>-8</sup>

## C A P I T U L O      V I

### CALCULOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

En este capítulo se detalla el tratamiento aplicado a los resultados experimentales directos para la obtención de fracciones mol, así como la correlación de estos resultados para hacer un ajuste y obtener las constantes del modelo termodinámico de van-Laar para mezclas binarias. Posteriormente se discute la precisión y exactitud de los resultados, y finalmente se analiza la consistencia termodinámica de éstos.

## VI.1 TRATAMIENTO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES DIRECTOS .

### I. Obtención de resultados de equilibrio líquido-vapor.

Se ejemplifica el tratamiento considerando dos corridas experimentales de la mezcla binaria: ETANOL(1) - ACETATO DE ETILO(2).

Las relaciones de áreas determinadas de los cromatogramas por el método de triangulación se muestran a continuación:

EXPERIMENTO:		$\frac{\text{AREA DE AC. DE ETILO}}{\text{AREA DE ETANOL}}$	$\frac{\text{AREA DE ETANOL}}{\text{AREA DE AC. DE ETILO}}$
No.	FASE:		
1	Líquida	1.4500	
	Vapor	1.7341	
2	Líquida		0.3184
	Vapor		0.4109

El paso a seguir es obtener sus relaciones en peso mediante el uso de las curvas de calibración (Figs. 7 y 8).

EXPERIMENTO:		<u>W AC. DE ETILO</u>	<u>W ETANOL</u>
No.	FASE	W ETANOL	W AC. DE ETILO
1	LIQUIDA	1.822	
	VAPOR	2.133	
2	LIQUIDA		0.2110
	VAPOR		0.2723

Para obtener la fracción mol por componente se realizaron los cálculos con el siguiente algoritmo:

EJEMPLO (EXPERIMENTO No. 1) :

Partimos eligiendo un punto que ajuste exactamente en el gráfico de las curvas de calibración. Así, obtenemos:

$$\frac{W \text{ AC. DE ETILO}}{W \text{ ETANOL}} = \frac{0.5875 \text{ grs.}}{0.5182 \text{ grs.}} = 1.1337$$

Haciendo una relación del punto anterior con el que deseamos - conocer su fracción mol, tenemos:

$$\frac{W \text{ Ac. de Etilo}}{W \text{ Etanol}} = 1.1337 \quad \longrightarrow \quad 0.5875 \text{ grs. de Ac. de Etilo}$$

$$1.8220 \quad \longrightarrow \quad X \text{ (grs. de Ac. de Etilo)}$$

GRS. MOL DE ACETATO DE ETILO:

$$X = (1.822 \times 0.5875) / 1.1337 = 0.9442 \text{ grs. de Ac. de Etilo}$$

GRAMOS MOL

$$\text{AC. ETILO} = 0.9442 / P.M. = 0.9442 / 88.11 = 0.0107 \text{ gmol de Ac. de E.}$$

GRS. MOL DE ETANOL:

Partiendo de:

$$\frac{W \text{ grs. Ac. de Etilo}}{W \text{ grs. Etanol}} = A ; \quad W \text{ grs. Etanol} = \frac{W \text{ grs. Ac. de Etilo}}{A}$$

Así; W grs. Etanol = 0.9442 grs. de Ac. de Etilo/1.822  
 = 0.5182 grs. de Etanol.

GRAMOS MOL  
 ETANOL = 0.5182/P.M. = 0.5182/46.07 = 0.0112 g/mol de Etanol

$\sum$  g/mol = g/mol AC. DE ETILO + g/mol ETANOL = 0.0107 + 0.0113  
 = 0.0219

FRACCIONES MOL :

X(AC. DE ETILO) = 0.4879

X(ETANOL) =  $\frac{0.5121}{1.0000}$

Así es como se obtienen las fracciones mol experimentales para cada una de las mezclas binarias. Los resultados para los dos - experimentos considerados se muestran a continuación:

ACETATO DE ETILO(1) - ETANOL(2)

EXP. No.	T(°C)	LIQUIDO:		VAPOR:	
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
1	62.0	0.5121	0.4879	0.4727	0.5273
2	62.0	0.2875	0.7125	0.3120	0.6880

NOTA: Nótese que se tienen diferentes composiciones para la misma temperatura, esto es debido al azeótropo de ebullición mínima que muestra esta mezcla.

2. Obtención de constantes del modelo termodinámico de van Laar para coeficientes de actividad en mezclas binarias.

Las expresiones utilizadas para ajustar las constantes del modelo de van Laar para coeficientes de actividad de mezclas binarias, son las expresiones (50) y (51) del capítulo IV - (BASES TEORICAS).

La correlación de resultados experimentales para hacer un ajuste y obtener las constantes del modelo termodinámico de van Laar para coeficientes de actividad, se detalla plenamente en el APENDICE 6 . Así también, aparece el programa de computadora utilizado.

## VI.2 PRECISION .

Para evaluar la precisión de los resultados que arroja el aparato de equilibrio líquido-vapor, se llevaron a cabo dos experimentos similares y se compararon los parámetros; temperatura y composición en la fase vapor para la mezcla binaria: ETANOL(1)-ACETATO DE CELLOSOLVE(2).

Los resultados para los dos experimentos se muestran a continuación:

## RESULTADOS EXPERIMENTALES SIMILARES:

EXP. No.	P (mm Hg)	T (°C)	X <sub>1</sub> (ETANOL)	X <sub>2</sub> (Ac. de C.)	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	VOLATILIDAD REL. $\alpha_{12}$
1	516.024	79.8	0.5689	0.4310	0.9851	0.0149	49.975
2	516.024	79.7	0.5537	0.4462	0.9854	0.0146	54.403

## PRECISION EN COMPOSICION .

La precisión relativa de los experimentos se estima dividiendo la mitad del rango de las  $\alpha$ 's entre el valor promedio de ellas, así:

$$\text{Rango de las } \alpha\text{'s} : 49.975 \text{ a } 54.403$$

$$54.403 - 49.975 = 4.428$$

$$\text{Mitad del rango de las } \alpha\text{'s} ; 4.428/2 = 2.214$$

$$\text{Precisión Estimada} = \frac{\text{Mitad del rango de } \alpha\text{'s}}{\text{Promedio}} = \frac{2.214}{52.189}$$

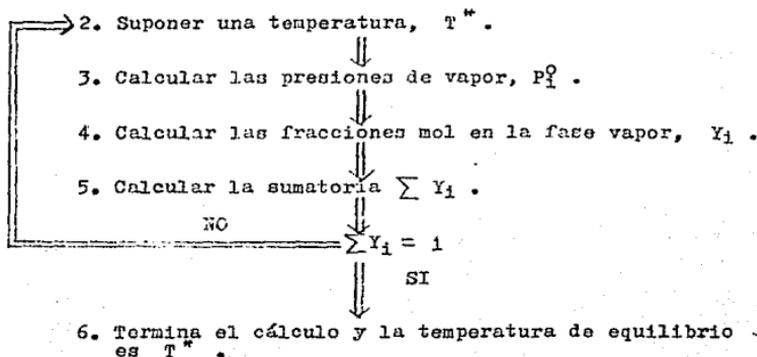
$$= 0.0424 = 4.24 \% \text{ de error}$$

$$\text{PRECISION ESTIMADA DE COMPOSICIONES} = \pm 4.24 \%$$

## VI.3 EXACTITUD .

La evaluación de la exactitud se realizó comparando los resultados obtenidos de la experimentación directa a presión constante ( $P_v = 508.027$  mmHg) de la mezcla binaria: ETANOL(1) - ACETATO DE ETILO (2), con los datos reportados en la bibliografía. Dado que estos datos bibliográficos están reportados a una presión diferente a la de los resultados experimentales, se presentó la necesidad de ajustarlos a la presión de experimentación, mediante el uso de las constantes de van Laar reportadas (REF. 21). El algoritmo se indica a continuación:

1. Dadas las constantes del modelo de van Laar y la presión deseada, así como la composición en la fase líquida  $x_1$ . Calcular los coeficientes de actividad,  $\gamma_i$ .



Las expresiones para el cálculo de coeficientes de actividad en base al modelo de van Laar, son las ecuaciones 50 y 51 del capítulo IV de BASES TEORICAS. Y las constantes utilizadas son las siguientes:

$$A_{12} = 0.8571$$

$$A_{21} = 0.8101$$

siendo; ETANOL(1) y ACETATO DE ETILO(2). La expresión para el cálculo de la presión de vapor es la de Antoine, y se muestra en el apéndice(3).

Para el cálculo de la fracción mol en la fase vapor se utilizó la ecuación (47) del capítulo IV de BASES TEORICAS:

$$P_i = Y_i P = \phi_i^L X_i P_i^O \quad \dots \quad (47)$$

De donde; 
$$Y_i = \frac{X_i P_i^O \phi_i^L}{P_T}$$

Una vez que se tienen los resultados experimentales y los datos bibliográficos a las mismas condiciones de presión, éstos se comparan en forma esquemática en un diagrama T-x-y. Este diagrama muestra una discrepancia en temperatura de un grado ( $^{\circ}\text{C}$ ) de un diagrama a otro, es decir, los resultados experimentales se encuentran un grado ( $^{\circ}\text{C}$ ) por arriba de los datos de referencia bibliográfica.

Se hizo un análisis sobre esta situación, y se encontró una falla en el termómetro el cuál indica temperaturas un grado arriba de lo normal (ver Apéndice 3, sobre prueba de instrumentos de medición).

Dada la situación anterior, se procedió a disminuir en un grado a los resultados experimentales de temperatura. Una observación más sobre el diagrama " T-x-y " nos conduce a descubrir -

- que las fracciones mol en la fase líquida concuerdan con las de la referencia bibliográfica, no siendo así en la fase vapor ya que se encuentran por arriba en comparación con las de referencia. La interpretación que se dió a este hecho, es que el aparato de equilibrio líquido - vapor no actúa como una etapa teórica sino como dos etapas, y la forma como se cuantificó esto (en una forma aproximada) se muestra en la figura IV.3.

Dado el análisis anterior, se concluye que considerando la falla en el termómetro y la operación de dos etapas teóricas del aparato de equilibrio líquido - vapor, se tiene un porcentaje de error típico mínimo estimado en volatilidades relativas que es del orden de  $\pm 0.35\%$  de error, lo cual nos conduce a establecer que los resultados arrojados por éste aparato son muy aproximados a los que existen en la bibliografía.

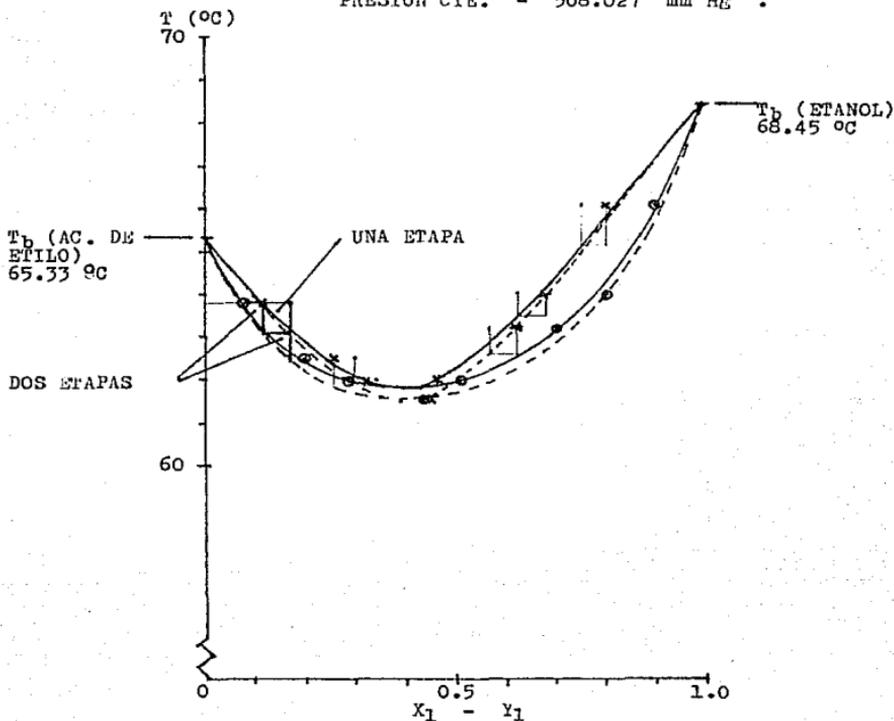
FIGURA IV.1

DESVIACIONES EXPERIMENTALES EN EL DIAGRAMA

" T - X - Y " PARA EL SISTEMA :

ETANOL(1) - ACETATO DE ETILO(2)

PRESION CTE. = 508.027 mm Hg .



SIMBOLOGIA : LIQ. (  $\odot$  ), VAPOR (  $\cdot$  ) RESULTADOS EXPERIMENTALES DIRECTOS.

LIQ. (  $\odot$  ), VAPOR (  $\times$  ) RESULTADOS EXPERIMENTALES DIRECTOS DISMINUIDOS EN UNA ETAPA.

( - - - ) DATOS DE REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

VI.4 CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE LOS RESULTADOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR, PARA MEZCLAS BINARIAS .

a. PRUEBA DE CONSISTENCIA INTEGRAL .

Dado que los resultados experimentales de equilibrio líquido-vapor cubren casi todo el rango de composición y dado que la prueba integral es de fácil aplicación, se escogió como prueba de consistencia inicial. Esta prueba se aplicó a los resultados experimentales directos obtenidos para los cuatro sistemas binarios y se muestran en las siguientes tablas y figuras.

Analizando la FIGURA IV.4, se puede observar que la prueba integral para el sistema: ETANOL(1)-ACETATO DE ETILO(2), fué satisfactoria ya que el área por arriba del eje de las abscisas - ("X") es prácticamente igual al área por debajo del eje, por lo que se cumple con la ecuación de Gibbs-Duhem (ec. 63). No siendo así para las otras tres mezclas binarias, ya que en éstas no se aprecia una tendencia uniforme de los puntos (FIGS. VI.5, VI.6).

No obstante, se trazó una curva dando por resultado una diferencia muy amplia de áreas y en el último de los casos ni siquiera cruzó la línea el eje de las abscisas (FIG. VI.7). Una explicación a esta inconsistencia de resultados experimentales es la consideración que se hizo para la ecuación (32) al despreciar el término de la derecha, es decir, se utilizó la expresión (63) :

$$\int_0^1 \ln \frac{\delta_1}{\delta_2} dx_1 = 0 \quad \text{--- --- --- (63)}$$

Y no la integración de la expresión (32) completa:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{h^E}{RT^2} d\tau \quad \dots \quad (32)$$

El hecho de haber despreciado el término de la derecha fué - por no contar con datos de entalpía de exceso para cada mezcla binaria.

#### CONCLUSIONES:

La prueba integral fué satisfactoria para el sistema binario: ETANOL (1)-AC. DE ETIL O (2), por lo que es muy posible que este sistema sea termodinámicamente consistente. Por lo que toca a los sistemas: AC. DE ETILO (1) - AC. DE CELLOSOLVE (2), ETANOL (1) - AC. DE CELLOSOLVE (2) y CELLOSOLVE (1) - AC. DE CELLOSOLVE (2), la prueba de consistencia integral no fué satisfactoria. Para estos sistemas cabe hacer la mención de que son mezclas cuyos componentes tienen puntos de ebullición muy distantes, además de ser químicamente diferentes y si aunado a esto no se considera en la prueba la entalpía de exceso de la ec. (32), es difícil tomar una determinación de consistencia de estos sistemas mediante esta prueba.

TABLA IV.1 CONSISTENCIA TERMODINAMICA DEL SISTEMA:  
 ETANOL(1)-AC. DE ETILO(2). PRUEBA INTEGRAL.

$T$ (°C)	$X_1$ (ETANOL)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\ln \gamma_1 / \gamma_2$
63.8	0.0779	1.8481	1.0105	0.6037
62.5	0.1954	1.6929	1.0240	0.5027
62.0	0.2875	1.4336	1.0890	0.2749
61.5	0.4352	1.5536	1.0156	0.4250
62.0	0.5121	1.2194	1.2189	0.0004
63.2	0.7053	1.1087	1.3775	-0.2171
64.0	0.8047	1.0315	1.6866	-0.4916
66.1	0.9017	0.9914	1.8901	-0.6451

FIGURA IV.2 PRUEBA INTEGRAL DEL SISTEMA.  
 ETANOL(1) - ACETATO DE ETILO(2).

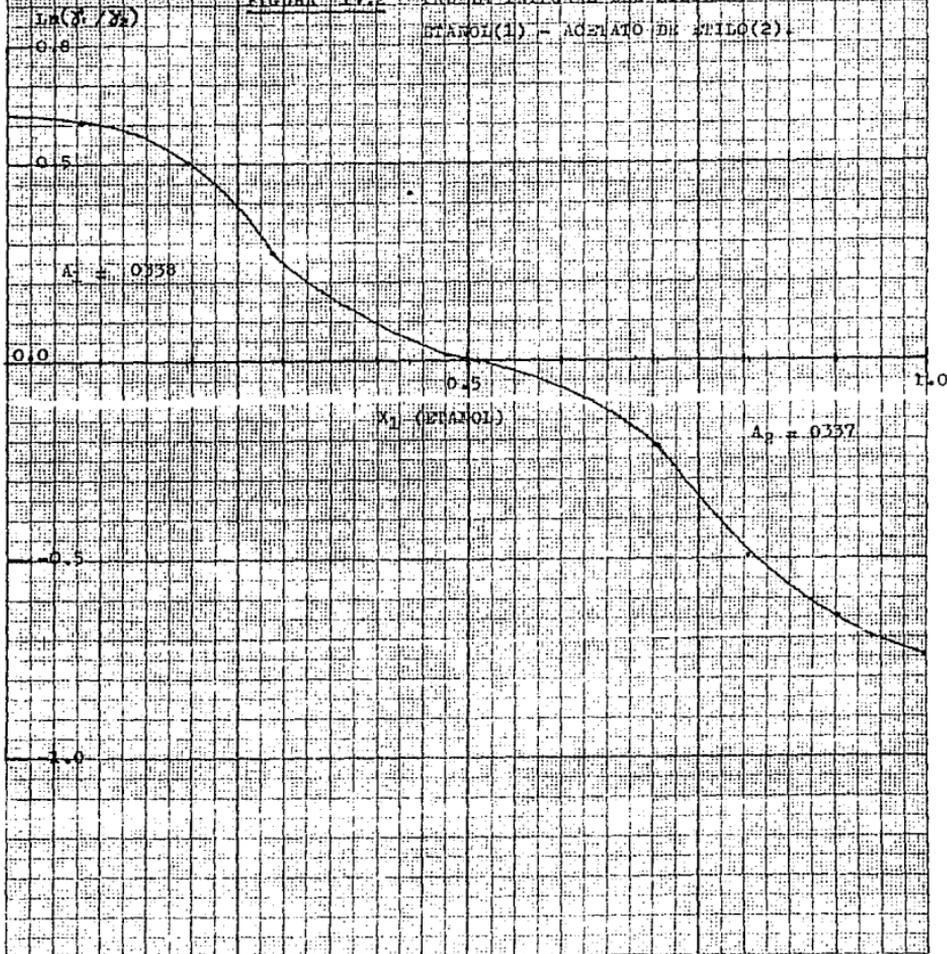


TABLA IV.2 CONSISTENCIA TERMODINAMICA DEL SISTEMA:  
 ACETATO DE ETILO(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2).

## PRUEBA INTEGRAL .

$T$ (°C)	$X_1$ (ETANOL)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\ln \gamma_1 / \gamma_2$
133.0	0.0339	1.9472	0.6857	1.0436
119.0	0.1310	0.8826	0.9186	-0.0399
105.0	0.2334	0.8245	1.3316	-0.4793
93.0	0.3929	0.9952	0.2984	1.2043
89.5	0.4159	1.0418	0.3791	1.0108
83.5	0.4792	1.1073	0.3199	1.2414
79.0	0.6064	1.0174	0.3740	1.0007
72.5	0.7622	-	50.7339	-

FIGURA IV.3 PRUEBA INTEGRAL DEL SISTEMA:  
 ACETATO DE ETILO(1)-ACETATO DE CELLOSOLVE(2).

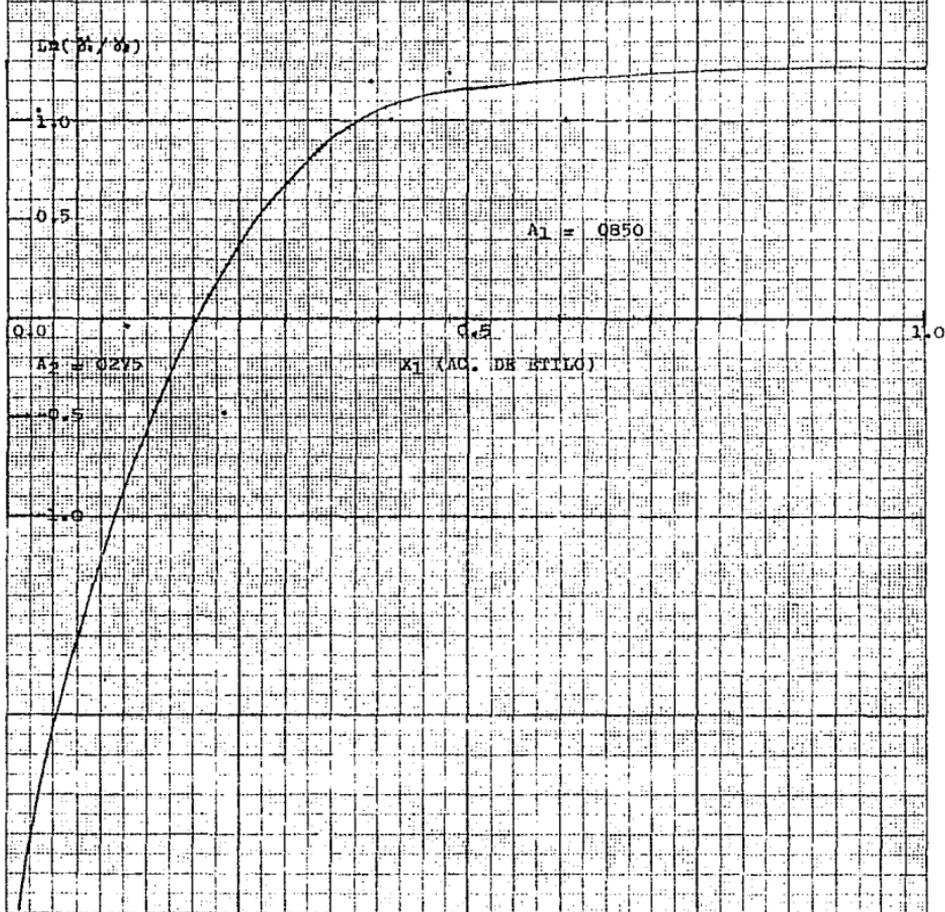


TABLA IV.3 CONSISTENCIA TERMODINAMICA DEL SISTEMA:  
ETANOL(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2).

## PRUEBA INTEGRAL .

<u>T</u> <u>(°C)</u>	<u>X<sub>1</sub></u> <u>(ETANOL)</u>	<u>δ<sub>1</sub></u>	<u>δ<sub>2</sub></u>	<u>Ln δ<sub>1</sub>/δ<sub>2</sub></u>
133.5	0.0386	0.6271	0.9775	-0.4439
114.0	0.0809	1.7537	0.6063	1.0621
97.3	0.1986	1.3972	0.8065	0.5495
87.7	0.3505	1.2209	0.7605	0.4733
78.0	0.5890	1.1123	0.7095	0.4496
75.8	0.6485	1.1096	0.7497	0.3920
73.0	0.7815	1.0465	0.6197	0.5240
71.0	0.9126	0.9787	0.8917	0.0931

FIGURA IV.4 PRUEBA INTEGRAL DEL SISTEMA:  
 ETANOL(1) - ACETATO DE CELECSOLV(2).

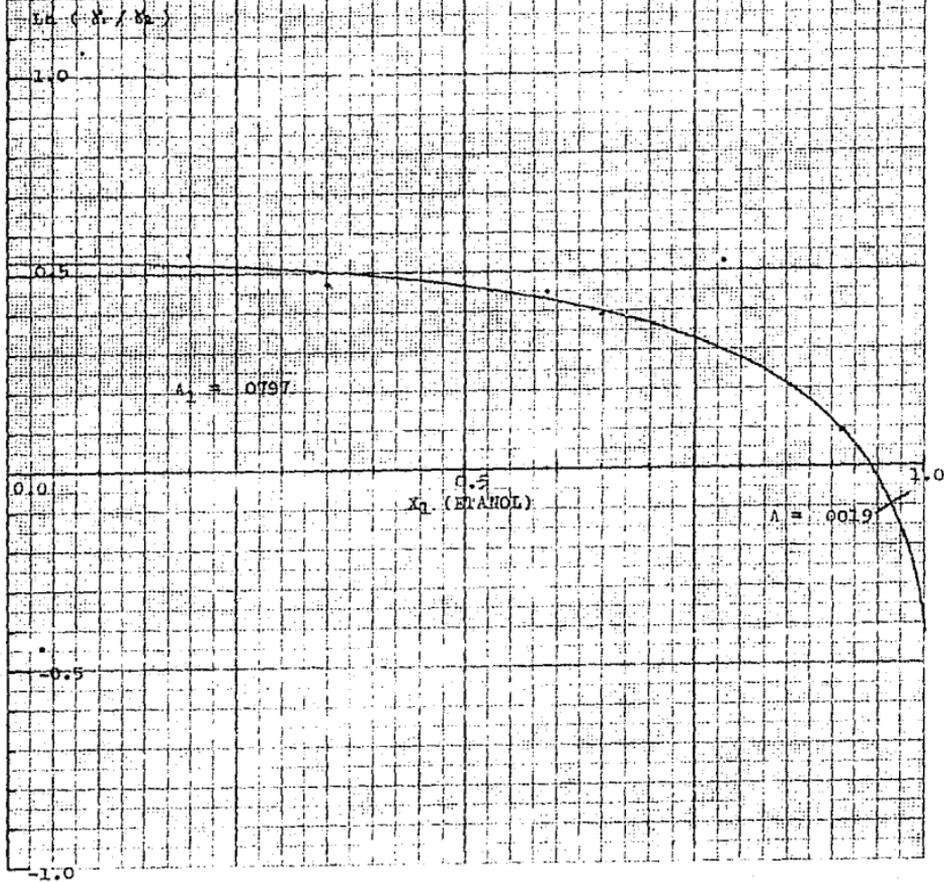


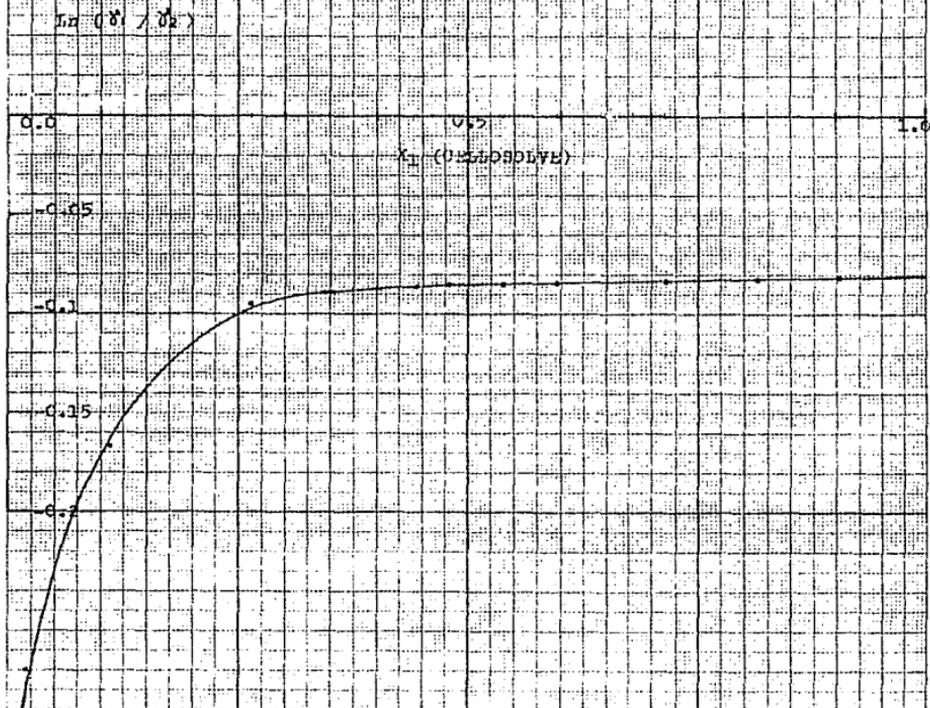
TABLA IV.4

CONSISTENCIA TERMODINAMICA DEL SISTEMA:  
 CELOSOLVE(1) - ACETATO DE CELOSOLVE(2).

PRUEBA INTEGRAL .

$T$ (°C)	$X_1$ (CELOSOLVE)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\ln \gamma_1/\gamma_2$
135.2	0.1099	0.9337	1.1038	-0.1673
132.5	0.2641	0.9928	1.0916	-0.0949
131.1	0.3487	0.9968	1.0897	-0.0891
129.8	0.4431	0.9985	1.0885	-0.0862
129.3	0.4791	0.9989	1.0882	-0.0856
128.5	0.5374	0.9993	1.0877	-0.0847
127.7	0.5965	0.9996	1.0874	-0.0842
126.3	0.7148	0.9998	1.0863	-0.0834
125.2	0.8135	0.9999	1.0867	-0.0832
124.2	0.9043	0.9999	1.0861	-0.0826

FIGURA IV.5 PRUEBA INTEGRAL DEL SISTEMA:  
CELLOSOLVE(1)-ACETATO DE CELLOSOLVE(2).



b. PRUEBA DE CONSISTENCIA DIFERENCIAL.

Esta prueba es de poco uso práctico dadas las dificultades que se tienen para medir las pendientes con suficiente exactitud, por lo que se considera como una medición gruesa de consistencia termodinámica.

Para satisfacer esta prueba se requiere que se cumpla la expresión (59 ó 64 - BASES TEORICAS CAP.IV).

El procedimiento a seguir en esta prueba es graficar las curvas ( $\ln \delta_1$  vs.  $X_1$ ) y ( $\ln \delta_2$  vs.  $X_1$ ) para así medir la pendiente para cada curva en un punto dado, posteriormente estas pendientes son sustituidas en las expresiones ya mencionadas.

A continuación se analiza la consistencia diferencial para las tres mezclas binarias cuya prueba integral fue negativa.

Para el caso del sistema:

ACETATO DE ETILO(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2): (FIGURA IV.6).

Se observa que se tienen puntos muy dispersos para la curva ( $\ln \delta_2$  vs.  $X_1$ ) por lo que ésta se trazó de acuerdo a la tendencia común a este tipo de gráficos. Las pendientes obtenidas son:

$$\text{Para; } X_1 = 0.25$$

$$\frac{d \ln \delta_1}{d X_1} = 1.666 \quad \text{y} \quad \frac{d \ln \delta_2}{d X_1} = - 1.594$$

Sustituyendo en la ec. (59), se obtiene el valor:  $- 0.779 \neq 0$

De manera que esta prueba NO ES SATISFACTORIA para el sistema:  
AC. DE ETILO(1) - AC. DE CELLOSOLVE(2).

Para el caso del sistema:

ETANOL(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2); (FIGURA IV.7).

En esta figura se aprecia que para la curva ( $\ln \delta_2$  vs.  $X_1$ ) es difícil de precisar la tendencia por lo que la curva se trazó de acuerdo a la tendencia común de este tipo de gráficos. Las pendientes obtenidas para este sistema son:

Para;  $X_1 = 0.5$

$$\frac{d \ln \delta_1}{d X_1} = -0.4087 \quad \text{y} \quad \frac{d \ln \delta_2}{d X_1} = 0.4061$$

Sustituyendo en la ecuación (59); se obtiene un valor insignificante:  $-0.001 = 0$

Por lo tanto esta prueba ES SATISFACTORIA para el sistema:

ETANOL(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2).

Para el caso del sistema:

CELLOSOLVE(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2); (FIGURA IV.8).

Para este sistema se eligió un punto en el que se considera se representa la tendencia de las curvas. Las pendientes obtenidas son: Para;  $X_1 = 0.3075$

$$\frac{d \ln \delta_1}{d X_1} = 0.105 \quad \text{y} \quad \frac{d \ln \delta_2}{d X_1} = -0.0212$$

Sustituyendo en la ecuación (59), se obtiene el valor:  $0.0176 \neq 0$

En este caso el valor es muy aproximado a cero, y se puede creer que esta prueba es SATISFACTORIA para el sistema: CELLOSOLVE(1)-ACETATO DE CELLOSOLVE(2).

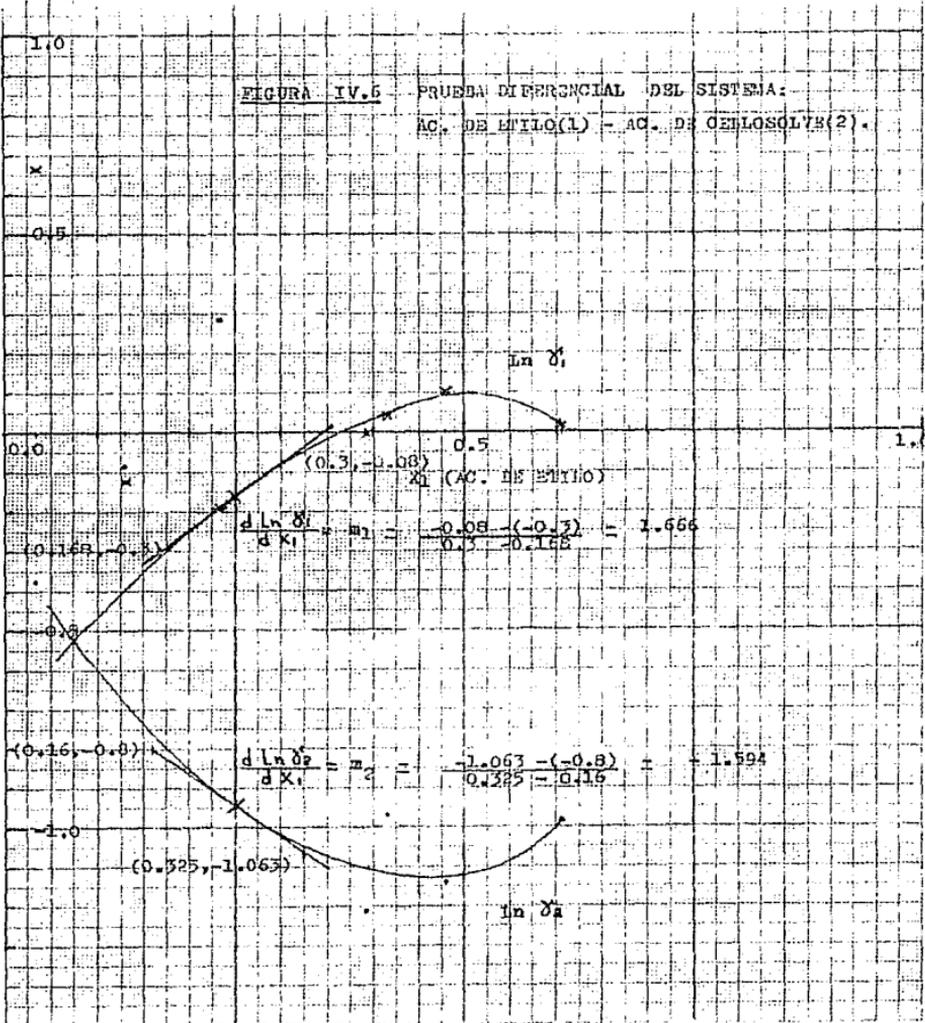
TABLA IV.5 CONSISTENCIA TERMODINAMICA DEL SISTEMA:  
 ACETATO DE ETILO(1)-ACETATO DE CELLOSOLVE(2).

## PRUEBA DIFERENCIAL .

<u>T</u> <u>(°C)</u>	<u>X<sub>1</sub></u> <u>(AC. DE ETILO)</u>	<u>Ln <math>\gamma_1</math></u>	<u>Ln <math>\gamma_2</math></u>
133.0	0.0339	0.6664	-0.3772
119.0	0.1310	-0.1248	-0.0848
105.0	0.2334	-0.1929	0.2864
93.0	0.3929	-0.0048	-1.2091
89.5	0.4159	0.0409	-0.9699
83.5	0.4792	0.1019	-1.1394
79.0	0.6064	0.0172	-0.9834
72.5	0.7622	-16.1100	3.9120
69.5	0.8708	-16.1100	4.6000

FIGURA IV.6

PRUEBA DIFERENCIAL DEL SISTEMA:  
 AC. DE ETILO(1) - AC. DE CEBLOSOLYB(2).



TAHLA IV.6 CONSISTENCIA TERMODINAMICA DEL SISTEMA:  
ETANOL(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2).

## PRUEBA DIFERENCIAL .

$T$ (°C)	$x_1$ (ETANOL)	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$
133.5	0.0386	-0.4666	-0.0227
114.0	0.0809	0.5617	-0.5004
97.3	0.1986	0.3345	-0.2151
87.7	0.3505	0.1996	-0.2738
78.0	0.5890	0.1064	-0.3432
75.8	0.6485	0.1040	-0.2880
73.0	0.7815	0.0455	-0.4785
71.0	0.9126	-0.0215	-0.1146

FIGURA IV.7 PRUEBA DIFERENCIAL DEL SISTEMA:

ETANOL(1) - ACETATO DE CELOSOLVE(2).

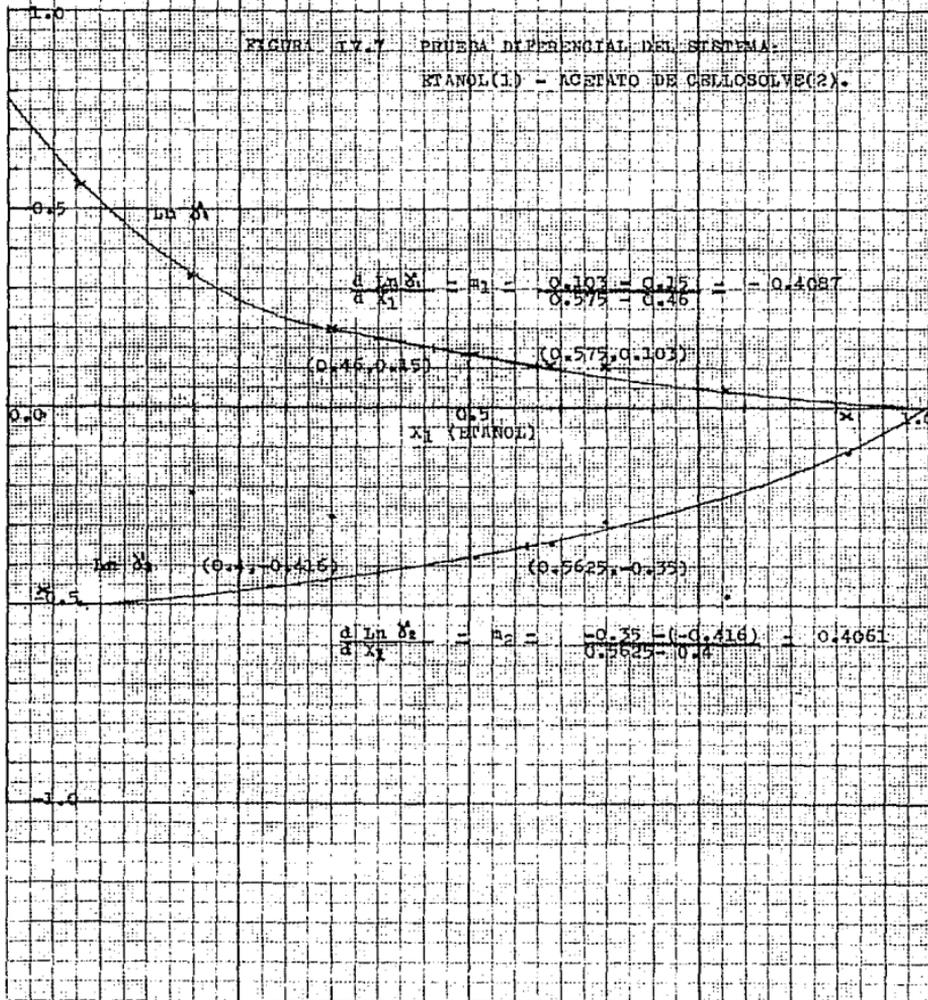
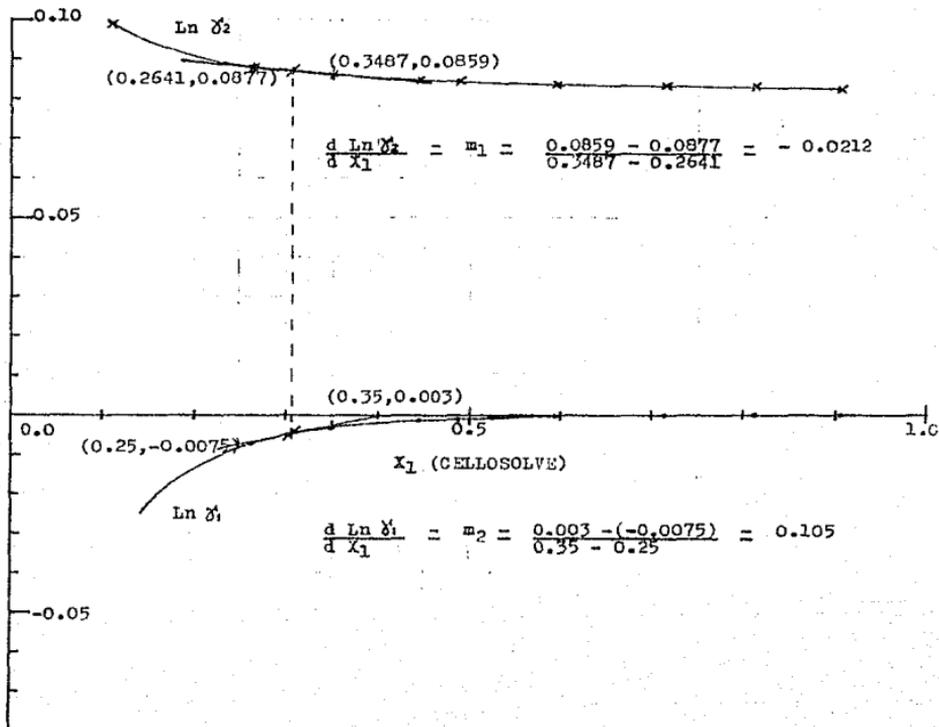


TABLA IV.7 CONSISTENCIA TERMODINAMICA DEL SISTEMA:  
 CELLOSOLVE(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2).

PRUEBA DIFERENCIAL .

$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$X_1$ (CELLOSOLVE)	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$
135.2	0.1099	-0.0685	0.0988
132.5	0.2641	-0.0072	0.0877
131.1	0.3487	-0.0032	0.0859
129.8	0.4431	-0.0014	0.0848
129.3	0.4791	-0.0011	0.0845
128.5	0.5374	-0.0007	0.0841
127.7	0.5966	-0.0004	0.0838
126.3	0.7148	-0.0001	0.0833
125.2	0.8135	-0.00005	0.0831
124.2	0.9043	-0.00001	0.0826

FIGURA IV.8 PRUEBA DIFERENCIAL DEL SISTEMA:  
CELLOSOLVE(1) - ACETATO DE CELLOSOLVE(2).



**CONCLUSIONES:**

Se concluye de esta prueba diferencial que es difícil la medición de las pendientes con suficiente exactitud y mas aún cuando se tienen datos tan dispersos (como los de estas mezclas binarias) que no siguen una tendencia definida; dadas las circunstancias se establece lo siguiente: Ya que esta prueba fué satisfactoria para un sistema (ETANOL(1)-ACETATO DE CELLOSOLVE(2)), y posiblemente satisfactoria para otro (CELLOSOLVE(1)-ACETATO DE CELLOSOLVE(2)), es muy posible que estos dos sistemas sean termodinámicamente consistentes.

## CONCLUSIONES GENERALES DE CONSISTENCIA TERMODINAMICA .

Los resultados obtenidos en las pruebas de consistencia son los siguientes:

## a. PRUEBA DE CONSISTENCIA INTEGRAL.

SISTEMA :	RESULTADO:
ETANOL(1)-AC. DE ETILO(2)	SATISFACTORIO.
AC. DE ETILO(1)-AC. DE CELLOSOLVE(2)	No -SATISFACTORIO.
ETANOL(1)-AC. DE CELLOSOLVE(2)	No -SATISFACTORIO.
CELLOSOLVE(1)-AC. DE CELLOSOLVE(2)	No -SATISFACTORIO.

## b. PRUEBA DE CONSISTENCIA DIFERENCIAL.

SISTEMA:	RESULTADO:
ACETATO DE ETILO (1)-AC. DE CELLOSOLVE(2)	No -SATISFACTORIO.
ETANOL(1)-ACETATO DE CELLOSOLVE(2)	SATISFACTORIO.
CELLOSOLVE(1)-AC. DE CELLOSOLVE(2)	SATISFACTORIO.

En base a la información anterior se puede concluir lo siguiente: Dado que para algunas mezclas binarias las pruebas son satisfactorias y que en los cálculos se omitió la entalpía de exceso, esta información obtenida experimentalmente es confiable como una primera aproximación (considerando que no existe información en la bibliografía).

## **CAPITULO VII**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## VII. 1 CONCLUSIONES.

DE ACUERDO AL PRIMERO DE LOS OBJETIVOS MARCADOS EN ESTA TESIS SE PUEDE CONCLUIR QUE ESTE TRABAJO PROPORCIONA INFORMACIÓN SOBRE LAS SEIS MEZCLAS BINARIAS DEL SISTEMA CUATERNARIO: AC. DE ETILO (1) -ETANOL(2) - CELLOSOLVE(3) - AC. DE CELLOSOLVE(4). TRES DE LAS MEZCLAS BINARIAS, FUERON ENCONTRADAS EN LA BIBLIOGRAFÍA, Y SE EXPERIMENTÓ CON CUATRO MEZCLAS BINARIAS, CONSIDERANDO UNA COMO MARCO DE REFERENCIA. PARA COMPLEMENTAR ESTE ESTUDIO SE PROPORCIONA EL COMPORTAMIENTO DE LOS SISTEMAS TERNARIOS, ASÍ COMO EL DEL CUATERNARIO. DE MANERA QUE SE TIENE YA LA SUFICIENTE INFORMACIÓN PARA PODER DISEÑAR EL SISTEMA DE SEPARACIÓN QUE ES UNA PARTE INTEGRAL DE UN PROCESO DE TRANSERIFICACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE ACETATO DEL ÉTER ETILICO - DEL ÉTILINGLICOL (AC. DE CELLOSOLVE),

CON REFERENCIA AL SEGUNDO DE LOS OBJETIVOS SOBRE LA CONFIABILIDAD DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS MEDIANTE EL APARATO DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR, SE REALIZARON PRUEBAS -- COMO LA DE PRECISIÓN Y SE ENCONTRÓ UN ERROR DE 4.24%, ES DECIR, EXISTE UNA BUENA REPRODUCCIÓN DE EXPERIMENTO. OTRA DE LAS PRUEBAS APLICADAS FUÉ LA DE "EXACTITUD" EN LA CUAL SE COMPARARON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LOS REPORTADOS EN LA BIBLIOGRAFÍA PARA UNA MEZCLA BINARIA. EN ESTA PRUEBA SE -- DETECTARON LOS ERRORES DEL APARATO EXPERIMENTAL SIGUIENTES:

1. ERROR EN UN APARATO DE MEDICIÓN DE TEMPERATURA; REPORTA-  
BA TEMPERATURAS UN GRADO ( $^{\circ}\text{C}$ ) MÁS ALTAS.
2. EL APARATO DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR ACTUA COMO DOS --  
ETAPAS TEÓRICAS APROXIMADAMENTE Y NO COMO UNA. ES DECIR  
DA MÁS SEPARACIÓN DE COMPONENTES, ESTO DEBIDO AL MAYOR -  
CONTACTO QUE SE TIENE ENTRE LAS DOS FASES (LÍQUIDO QUE -  
BAJA Y VAPOR QUE SUBE) A TRAVÉS DE LA DISPOSICIÓN DEL -  
EQUIPO DISEÑADO.
3. SE TIENE UNA TEMPERATURA DIFERENTE A LA DEL LÍQUIDO EN -  
LA PARTE QUE SE MUESTRA LA FASE VAPOR, ESTO ES DEBIDO -  
AL SUBENFRIAMIENTO DEL VAPOR CONDENSADO QUE CAE DIRECTA-  
MENTE EN LA SECCIÓN DE MUESTREO.

UNA PRUEBA MÁS QUE SE REALIZÓ FUÉ LA DE CONSISTENCIA TERMODI-  
NÁMICA, EN LA QUE PARA DOS MEZCLAS FUÉ SATISFACTORIA, Y PARA  
LAS OTRAS DOS NO. UNO DE LOS MOTIVOS DE ESTA FALTA DE CONSIS-  
TENCIA SE DEBIÓ A LA OMISIÓN DE CONSIDERACIONES DEL COMPORTA-  
MIENTO REAL DE LAS MEZCLAS AL DESPRECIAR EL TÉRMINO DE LA IN-  
TEGRAL DE LA ENTALPIA EN EXCESO EN LA PRUEBA DE CONSISTENCIA  
INTEGRAL. CABE SEÑALAR COMO OTRO FACTOR INFLUYENTE QUE SEGÚN  
E, HÁLA (REF. 2) EN ESTE TIPO DE APARATOS DE EQUILIBRIO LÍQUI-  
DO-VAPOR NORMALMENTE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES NO SON COM-  
PLETAMENTE CONSISTENTES Y QUE EXISTEN APARATOS DE MÉTODO DE -  
CIRCULACIÓN SUMAMENTE COMPLICADOS, LOS CUALES SÍ REPORTAN RE-  
SULTADOS CONSISTENTES.

UN ANÁLISIS DE LOS PUNTOS MENCIONADOS ANTERIORMENTE CONDUCE A CONCLUIR QUE EL APARATO DE EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR DINÁMI- CO UTILIZADO TIENE VENTAJAS COMO; SER MUY SIMPLE TANTO EN SU CONSTRUCCIÓN COMO EN SU OPERACIÓN, ADEMÁS DE PODER OPERAR A PRESIONES BAJAS. COMO DESVENTAJAS TENEMOS LOS ERRORES DE - CONSTRUCCIÓN DEL APARATO MENCIONADAS ANTERIORMENTE, ASÍ COMO LA FALTA DE UNA CONSISTENCIA COMPLETA DE RESULTADOS EXPERI- MENTALES.

ES IMPORTANTE MENCIONAR LA INCAPACIDAD DEL APARATO PARA MEDIR EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MEZCLAS MUY VOLÁTILES O PARA - AQUELLAS MUY PESADAS. PARA LAS MUY VOLÁTILES SE TIENEN PRO- BLEMAS SI SE DESEA TRABAJAR A BAJAS PRESIONES (DIFICULTAD AL HACER EL VACIO), ASÍ COMO EN EL MUESTREO. PARA LAS MEZCLAS DE ALTO PUNTO DE EBULLICIÓN, SE TIENEN PROBLEMAS DE FUGAS EN EL SISTEMA, ASÍ COMO DE PÉRDIDAS DE CALOR.

POR LO ANTERIOR SE RECOMIENDA REALIZAR CAMBIOS EN EL DISEÑO DEL APARATO, LOS CUALES SE MUESTRAN EN LA SECCIÓN SIGUIENTE.

## VII.2 RECOMENDACIONES.

1. EN CUANTO AL ANÁLISIS Y PROCESAMIENTO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES, EN EL CAPÍTULO ANTERIOR (VI) SE HACE UNA DESCRIPCIÓN EXTENSA SOBRE ESTE PUNTO, Y SE RECOMIENDA - SE CONSIDERE DADO QUE NOS MUESTRA UN PROCEDIMIENTO DE - PROCESAMIENTO DE INFORMACIÓN EXPERIMENTAL CON AYUDA DE LA COMPUTADORA LO CUAL AGILIZA SU TRATAMIENTO E INCREMENTA SU EXACTITUD.

2. RESPECTO AL APARATO DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR, EN EL CAPÍTULO ANTERIOR SE HACE REFERENCIA SOBRE LA --- UTILIZACIÓN DE EQUIPO DE MEDICIÓN DE PARÁMETROS MÁS -- EXACTOS, ASÍ COMO EN LOS DE ANÁLISIS DE MUESTRAS EXPERI MENTALES (CROMATÓGRAFO DE GASES) QUE REALICEN CON MAYOR RAPIDÉZ LA DE TERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LAS COMPOSICIONES EN EQUILIBRIO. ASÍ TAMBIÉN SE PLANTEA UN DISEÑO DEL APARATO DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR EL CUAL PUEDE - SER CONSTRUIDO UTILIZANDO LAS PARTES DEL APARATO CON EL QUE SE REALIZÓ ESTA TESIS. EL OBJETIVO DE ESTE DISEÑO FUÉ EL DE ELIMINAR LOS ERRORES COMETIDOS CON EL APARATO ACTUAL.

CABE MENCIONAR QUE ESTE DISEÑO SE PROPUSO TRATANDO DE - UTILIZAR LAS PARTES DEL APARATO ACTUAL, YA QUE SI SE -- DESEA CONSTRUIR UN APARATO NUEVO SE RECOMIENDA VER LA - REF. 2, DE HALA, DONDE SE ANALIZAN DIFERENTES TIPOS DE

APARATOS DE DESTILACIÓN DE LOS CUALES SE HAN OBTENIDO BUENOS RESULTADOS. FINALMENTE ES IMPORTANTE MENCIONAR QUE EN EL LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ ESTA TESIS, SE TIENE FUNCIONANDO UN APARATO DE DESTILACIÓN DE HALA EL CUAL ES DE RÁPIDA Y SENCILLA OPERACIÓN.

### 3. RESPECTO AL MÉTODO EXPERIMENTAL.

ADEMÁS DE SEGUIR MINUCIOSAMENTE PASO A PASO LA TÉCNICA EXPERIMENTAL, SE RECOMIENDA TENER CUIDADO EN EL MANEJO DE LOS SOLVENTES, TANTO EN EL ASPECTO DE SEGURIDAD PERSONAL, ASÍ COMO PARA EVITAR ERRORES, REFRIGERANDO LAS MUESTRAS RESULTADO DE LA EXPERIMENTACIÓN PARA EVITAR QUE SE VOLATILICEN.

FINALMENTE CONSIDERANDO UN ENFOQUE GENERAL ES IMPORTANTE RESALTAR QUE LA DIFICULTAD PARA LA OBTENCIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR QUE SON TAN NECESARIOS EN LA INDUSTRIA, ESTRIBA ESENCIALMENTE EN EL GRAN TIEMPO QUE SE REQUIERE PARA SU OBTENCIÓN, Y EN LA CONFIABILIDAD DE ESTOS. LAS MEDIDAS CONSIDERADAS ANTERIORMENTE COMO RECOMENDACIONES, ESTÁN ENFOCADAS PRÁCTICAMENTE A AGILIZAR EN GRAN PARTE ESTOS DOS PUNTOS CLAVE.

VII.3 PROPOSICIONES EN CUANTO A MODIFICACIONES PARA EL MEJORAMIENTO :

- (1) DEL ANALISIS Y PROCESAMIENTO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.
- (2) DEL APARATO DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.
- (3) DEL METODO EXPERIMENTAL.

(1) PROPOSICIONES EN CUANTO AL ANALISIS Y PROCESAMIENTO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Se recomienda seguir el siguiente procedimiento para el proceso de resultados experimentales. Algunas de las etapas estan implementadas en esta tesis, pero con un proceso muy lento, por lo que se recomiendan las siguientes etapas que agilizan el procesamiento.

- ETAPA 1. Análisis de consistencia termodinámica mediante el uso de un programa de computadora. NO ESTA IMPLEMENTADA. (Para su estudio ver - Ref. 16).
- ETAPA 2. Análisis sobre el modelo termodinámico que tiene más afinidad con el comportamiento de los resultados experimentales.  
Esto se realiza mediante un programa de computadora que tiene integrados varios de los modelos termodinámicos. Así también, este programa proporciona las constantes de los modelos termodinámicos, y corrige la no-idealidad en la fase vapor.  
(No se tiene esta tesis, aunque este programa ya existe en una tesis que seguramente existe en SNEP-ZARAGOZA)
- ETAPA 3. La obtención de equilibrio líquido-vapor por procesos iterativos agilizados mediante un programa de convergencia como por ejemplo el NEWTON. NO ESTA IMPLEMENTADA .
- ETAPA 4. El diseño del sistema de separación mediante el-

-uso de un simulador que emplee para el cálculo - del equilibrio de la fase líquida el modelo termodinámico obtenido de resultados experimentales. (PARCIALMENTE IMPLEMENTADA. Se tienen aún problemas de convergencia para sistemas binarios).

Como se observa estas etapas son posibles de implementar en un corto tiempo, y su aplicación reeditaría rapidéz y eficiencia en el análisis.

(2) MODIFICACIONES EN CUANTO AL APARATO DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR .

- a) Respecto al equipo de medición de parámetros, se recomienda cambiar el termómetro de vidrio por un termopar el cuál da medidas mucho más exactas. En cuanto a la presión, es preciso acondicionar el manómetro de mercurio con escalas más visibles (presión de equilibrio líquido-vapor). En cuanto a la presión externa (la atmósfera) ésta se debe medir en un barómetro en el momento del experimento.
- b) Con referencia al sistema de muestreo, éste se podría mejorar si se realizara por inyección automática directa - del destilador al cromatógrafo de análisis, dado que se manejan solventes volátiles.
- c) Dado que el aparato trabaja a bajas presiones, se recomienda un sistema de vacío que cuente con una válvula que regule el flujo lo más precisamente posible.
- d) En cuanto al análisis, se recomienda tener cuidado de que el cromatógrafo y el registrador estén conectados a una fuente de poder de voltaje constante para evitar fluctuaciones en la corriente que traerían como consecuencia errores en el análisis.
- e) Una recomendación también importante, es la de contar con un equipo de análisis más rápido y eficiente. Dado que es una de las partes de la experimentación en la que con el sistema actual de análisis se está llevando un 65% del tiempo de experimentación. Considero que si se usara un cromatógrafo programable con integrador, este consumo de tiempo se reduciría demasiado.

- f) En cuanto al diseño, para evitar que el aparato actúe como dos platos teóricos, y también evitar las diferencias de temperatura de la fase vapor a la fase líquida, se recomienda el siguiente diseño implementado con el equipo actual (ver FIG. V.1). Este rediseño se fundamentó en una modificación realizada por Othmer (Ref. 2), cuyos elementos principales son:
- f.1 Los vapores en equilibrio son muestreados lo más próximo a la fase líquida, así también se prevé la condensación en el tubo muestreador dado que los vapores constantemente fluyendo a su alrededor lo impiden.
  - f.2 La temperatura se mide en un punto muy cercano en el que coexisten líquido y vapor.
  - f.3 Para el rediseño se recomienda un buen aislamiento térmico que evite la condensación de vapores dentro del sistema, incluso se pueden usar resistencias eléctricas alrededor del sistema.

La FIG. V.2, muestra una disposición más para el muestreo en la fase vapor. En esta segunda versión se recomienda equipo más pequeño ya que así se tiene menor probabilidad de pérdidas de calor en el sistema.

Es conveniente señalar que estas recomendaciones son considerando el aparato ya existente, pero si se tiene en mente la construcción de uno nuevo, E. Hála (Ref. 2) presenta una gama de diferentes tipos de aparatos de destilación cuya construcción es sencilla y proporcionan resultados consistentes.

FIGURA V.1

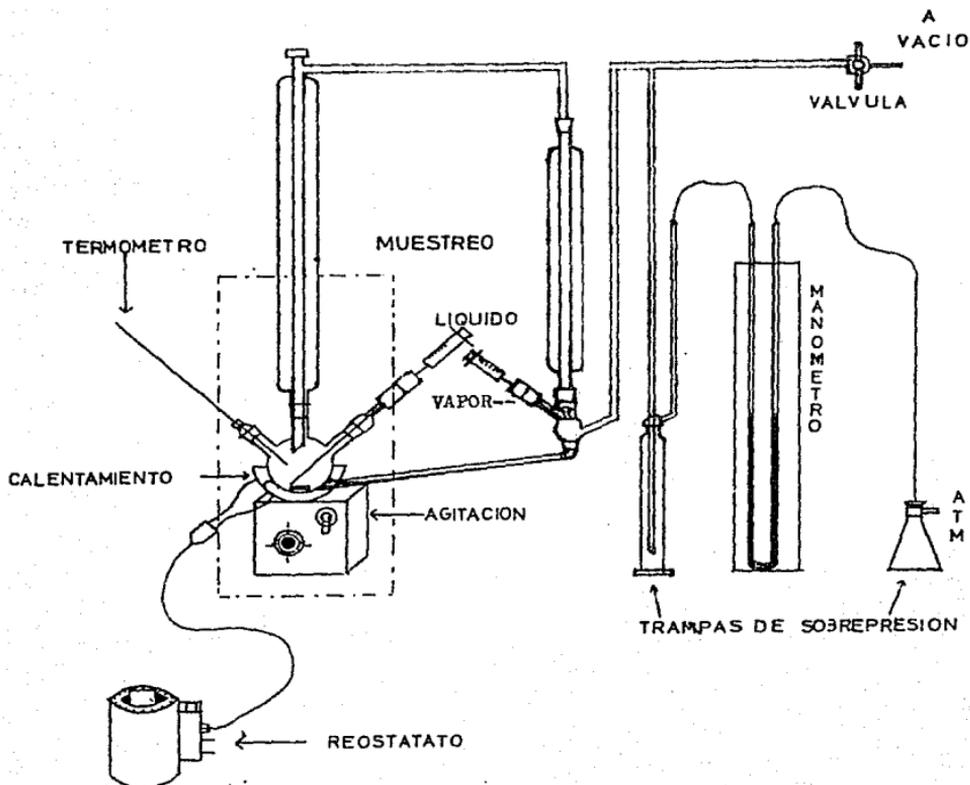
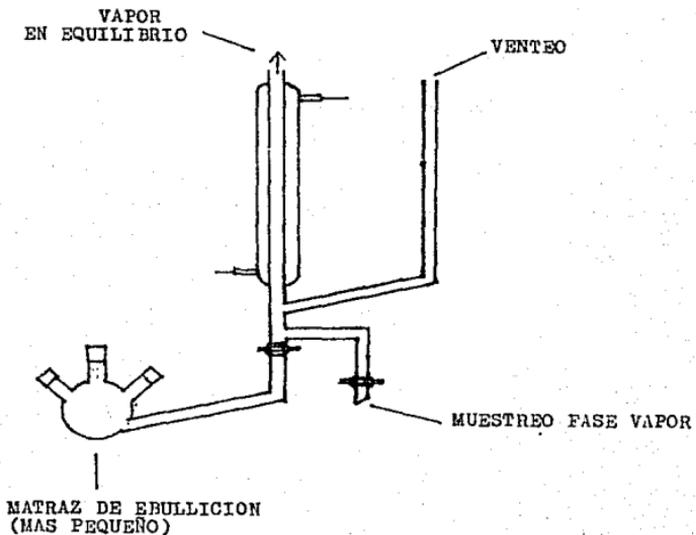
REDISEÑO DEL APARATO DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR IMPLEMENTADO.  
----- AISLAMIENTO

FIGURA V.2      VERSION DOS PARA EL MUESTREO DE LA FASE VAPOR.



(3) RECOMENDACIONES EN CUANTO AL METODO EXPERIMENTAL .

Con respecto al método experimental se tienen algunos puntos que son de especial interés. Uno de ellos es con referencia al manejo de los solventes en estudio, tanto en la preparación de mezclas como en el almacenamiento de las muestras resultantes de la experimentación, éstas deberán refrigerarse y manejarse en frascos refrigerados.

Otro punto importante es que se lleven acabo todos y cada uno de los pasos de la técnica experimental.

Finalmente, otro factor al que se le ha dado poca importancia, es la pureza de los reactivos con que se trabaja. Antes de experimentar se debe realizar una prueba de pureza a los reactivos en el cromatógrafo de gases (ver APENDICE 1 ).

Dada la experiencia adquirida en la elaboración de este trabajo , considero pertinentes las recomendaciones anteriores, ya que de esta forma se superarán las deficiencias que se tuvieron en el desarrollo de esta tesis.

## APENDICES

A P E N D I C E 1.

## DETERMINACION DE IMPUREZAS EN SUBSTANCIAS.

ES PRECISO ENFATIZAR QUE TODO ANÁLISIS EXPERIMENTAL DEBE INFORMAR PRECISAMENTE ACERCA DE LA PUREZA DE LAS SUBSTANCIAS - CON LAS CUALES SE TRABAJA. YA QUE SI UNA SUBSTANCIA CONTIENE IMPUREZAS, SU PUNTO DE EBULLICIÓN CAMBIARÁ DURANTE EL CURSO DE LA DESTILACIÓN.

EN ESTE TRABAJO DOS DE LOS REACTIVOS (ETANOL Y ACETATO DE -- ETILO) QUE SE MANEJARON ERAN DE GRADO ANALÍTICO, AÚN ASÍ SE INYECTARON AL CROMATÓGRAFO CON UNA ATENUACIÓN DE 32, Y EN EL CROMATOGRAMA (FIG. 1) NO SE OBSERVÓ RASTROS DE IMPUREZAS, - POR LO QUE SE CONSIDERÓ SATISFACTORIA ESTA PRUEBA.

EN EL CASO DEL CELLOSOLVE (ETERMONOETÍLICO DEL ETILENGLICOL), SE OBTUVO DEL DTO. DE PRODUCTOS QUÍMICOS DE UNIÓN CARBIDE, - SE ANALIZÓ EN EL CROMATÓGRAFO Y EL CROMATOGRAMA (FIG. 2) -- MUESTRA UNA IMPUREZA CONSIDERABLE DEL 7.23% EN PESO. EL -- TIEMPO QUE TARDA EN SALIR, EL PICO DE LA IMPUREZA ES DE 19 MIN. 5 SEG. EN COMPARACIÓN CON LOS 7 MIN. 24 SEG. EN QUE SALE EL CELLOSOLVE, POR LA DIFERENCIA DE TIEMPO Y EL TIPO DE PICO EN LA IMPUREZA SE ESTABLECE QUE ES UNA SUBSTANCIA PESADA DE PUNTO DE EBULLICIÓN MAYOR QUE EL DEL CELLOSOLVE.

PARA EL ACETATO DE CELLOSOLVE, TAMBIÉN OBTENIDO DE UNIÓN CARBIDE SE ANALIZÓ UNA MUESTRA DE ESTE SOLVENTE EN EL CROMATÓGRAFO, Y EL CROMATOGRAMA (FIG. 3) MUESTRA UNA PEQUEÑA IMPUREZA DE 1.34% EN PESO. EL TIEMPO EN QUE SALIÓ EL PICO FUÉ DE 2 MIN. 55 SEG. QUE EN COMPARACIÓN CON EL DEL AC. DE CELLOSOLVE 9 MIN. 45 SEG. Y DADA LA FORMA DEL PICO SE TIENE UNA --- SUBSTANCIA LIGERA DE MENOR PUNTO DE EBULLICIÓN QUE EL AC. DE CELLOSOLVE.

LOS CROMATOGRAMAS PARA LOS DOS ÚLTIMOS SOLVENTES SE LLEVARON A CABO A UNA ATENUACIÓN DE 4 Y A IGUALES CONDICIONES DE OPERACIÓN TANTO SOLVENTES COMO IMPUREZAS.

## DETERMINACION DE IMPUREZAS EN ACETATO DE ETILO (1) Y ETANOL (2)

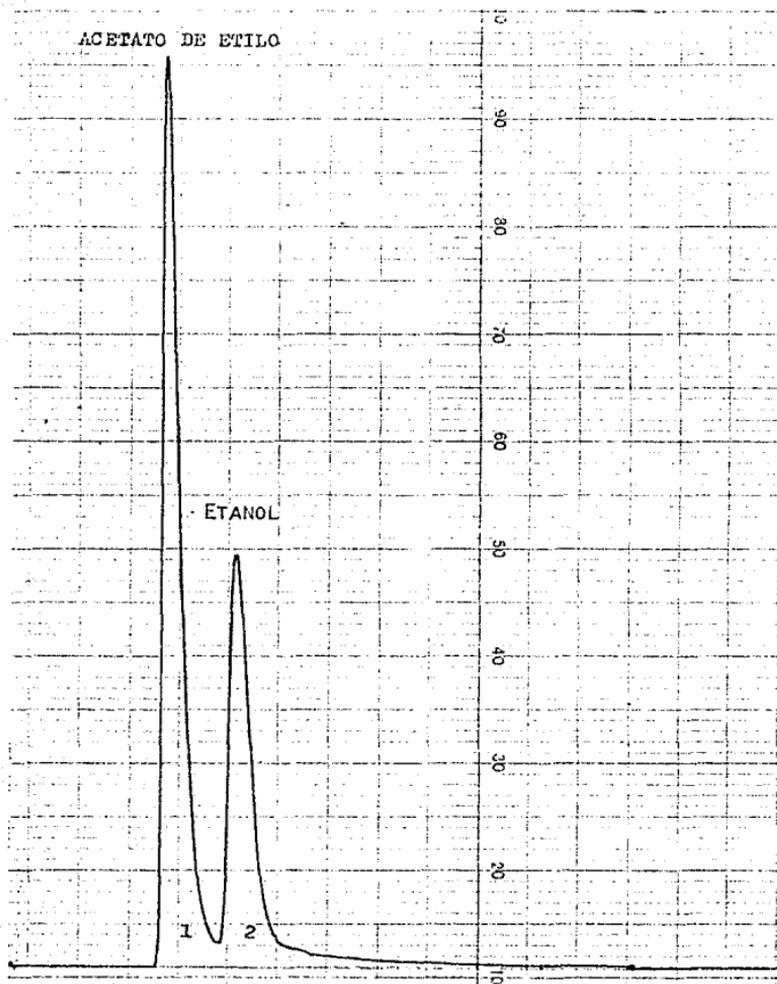
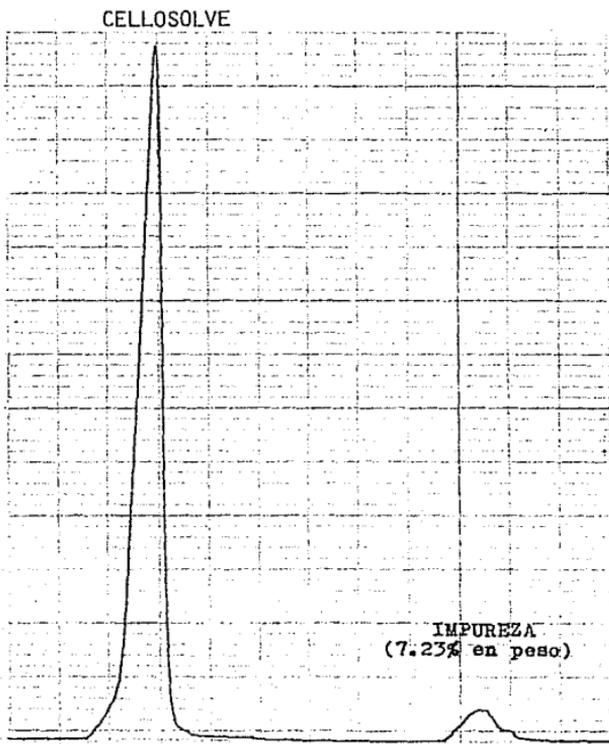
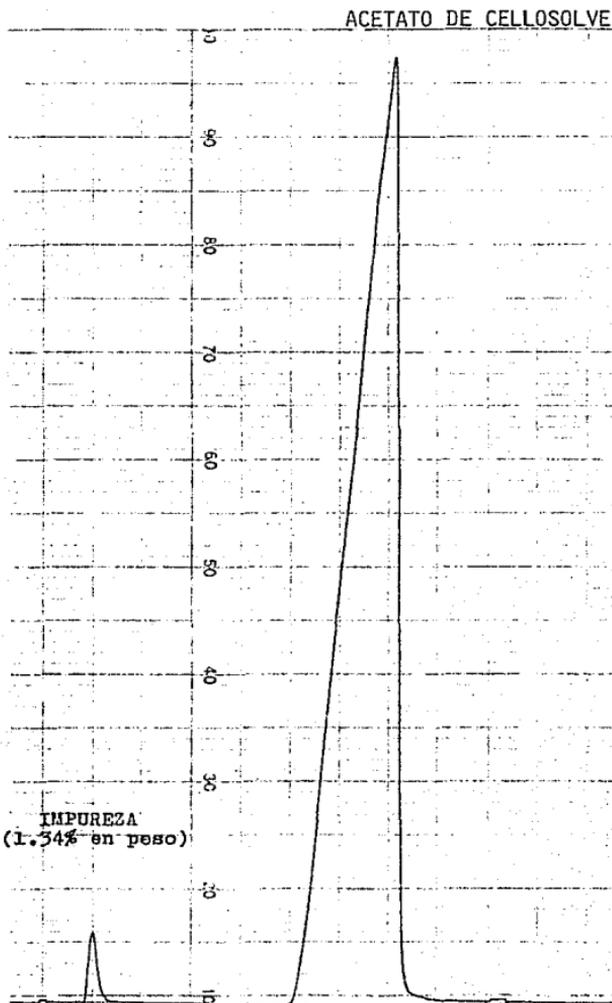


FIGURA 2

## DETERMINACION DE IMPUREZAS EN CELLOSOLVE



DETERMINACION DE IMPUREZAS EN EL ACETATO DE CELLOSOLVE



APENDICE 2.

## CROMATOGRAMAS EXPERIMENTALES.

EL MÉTODO DE ANÁLISIS DE MUESTRAS EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR FUÉ EL DE CROMATOGRAFÍA DE GASES. A CONTINUACIÓN SE MUESTRAN ALGUNOS DE LOS CROMATOGRAMAS EXPERIMENTALES, LOS CUALES SE CONSIDERARON PROTOTIPO PARA ESQUEMATIZAR CADA PRUEBA, A MANERA DE NO SER REPETITIVOS.

LOS CROMATOGRAMAS SON DE PRUEBAS PARA SISTEMAS BINARIOS.

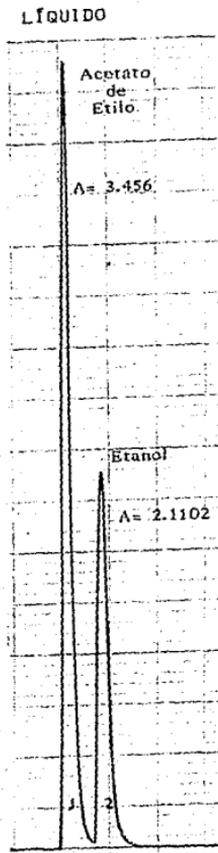
LAS CONDICIONES DE ANÁLISIS SE MUESTRAN EN CADA CROMATOGRAMA.

FIGURA No. 1

CROMAT OGRAMAS EXPERIMENTALES DE LIQUIDO Y VAPOR DEL SISTEMA:

ACETATO DE ETILO (1)-ETANOL (2)

MUESTRA: M-1



CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO:

TCOL. = 84°C

TDET. = 155°C

INY. = 160°C

CORRIENTE = 116 M.A.  
INYECCION = 1.9  $\mu$ L  
ATENUACION = 32

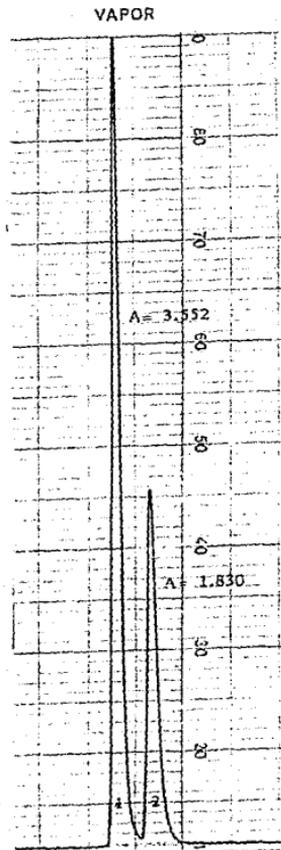


FIGURA 2

CROMAT OGRAMAS EXPERIMENTALES DE LIQUIDO Y VAPOR DEL SISTEMA:  
 ACETATO DE ETILO (1)- ETANOL (2).

MUESTRA: M-2



CONDICIONES DE OPERACION  
 DEL CROMATOGRÁFO:

T<sub>COL.</sub> = 83°C

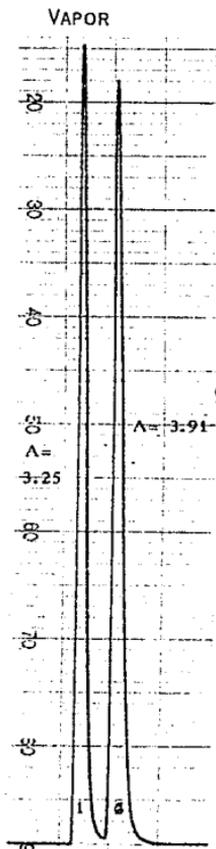
T<sub>DET.</sub> = 155°C

T<sub>INY.</sub> = 161°C

CORRIENTE = 115 M.A.

INYECCIÓN = 1.9 μl.

ATENUACIÓN = 32



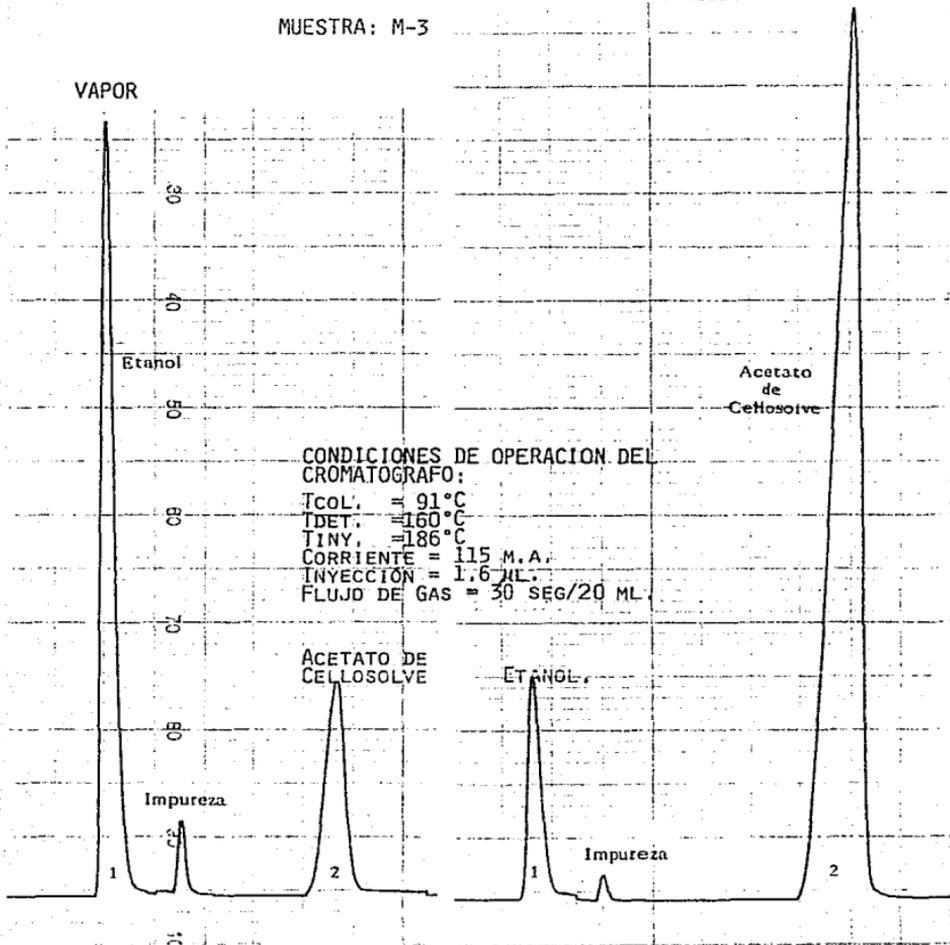
CROMATOGRAMAS EXPERIMENTALES DE LIQUIDO Y VAPOR DEL SISTEMA:

ETANOL (1)- ACETATO DE CELLOSOLVE (2)

LIQUIDO

MUESTRA: M-3

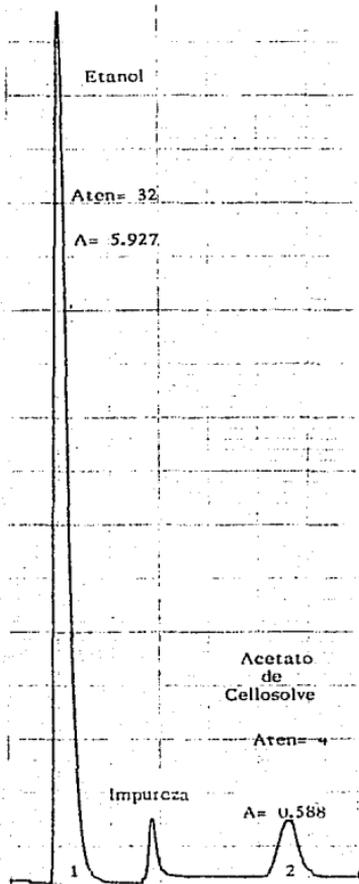
VAPOR



CROMATOGRAMAS EXPERIMENTALES DE LIQUIDO Y VAPOR DEL SISTEMA:  
 ETANOL (1)- ACETATO DE CELLOSOLVE (2).  
 MUESTRA: M-4

VAPOR

CONDICIONES DE OPERACION DEL  
 CROMATOGRAFO:  
 TCOL. = 88°C  
 TDET. = 156°C  
 TINY. = 176°C  
 CORRIENTE = 118 M.A.  
 INYECCION = 2 µL.



LIQUIDO

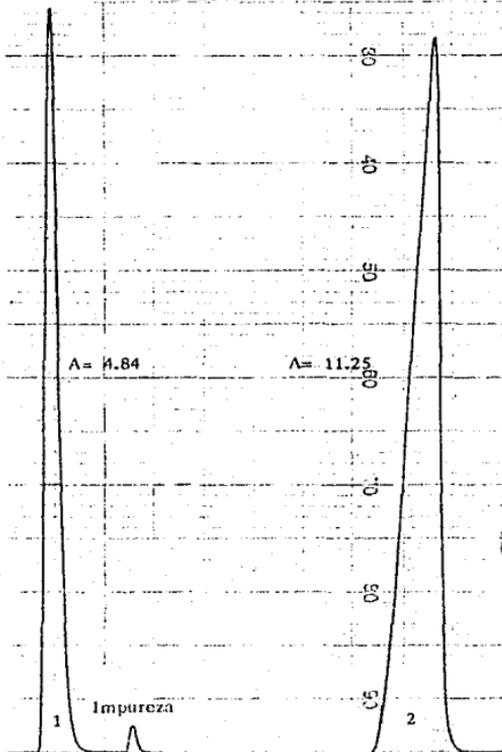


FIGURA 5

151.

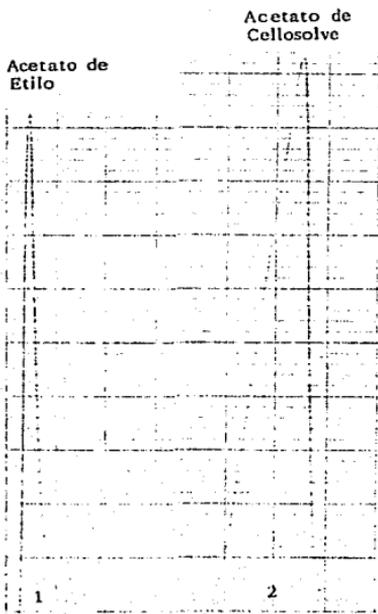
CROMATOGRAMAS EXPERIMENTALES DE LIQUIDO Y VAPOR DEL SISTEMA:  
ACETATO DE ETILO (1)-ACETATO DE CELLOSOLVE (2)

CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL  
CROMATÓGRAFO:

TCOL. = 86°C  
TDET. = 160°C  
TINY. = 166°C  
CORRIENTE = 116 M.A.

MUESTRA: M-5

LIQUIDO



VAPOR

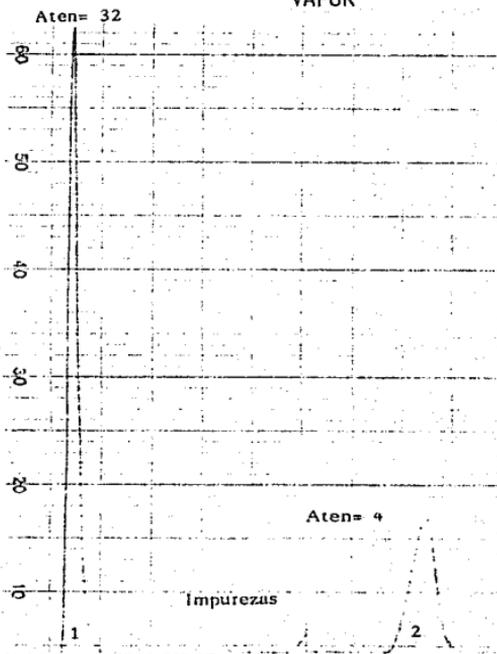


FIGURA 6

CROMATOGRAMAS EXPERIMENTALES DE LIQUIDO Y VAPOR DEL SISTEMA:  
 ACETATO DE ETILO (1)-ACETATO DE CELLOSOLVE (2)

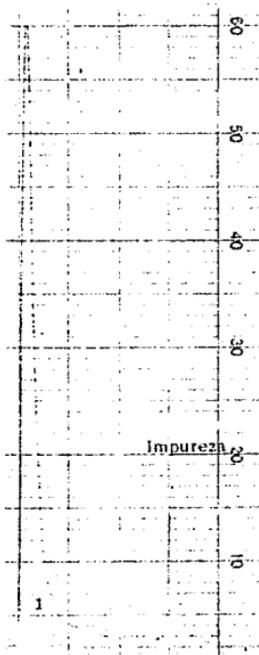
LIQUIDO

Aten- 4-

MUESTRA M:-6

VAPOR

Acetato de Etilo



CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO:

TCOL. = 86°C  
 IDET = 156°C  
 TINY = 161°C  
 CORRIENTE = 117 M.A.  
 INYECCION = 2.3 µL.

Acetato de Cellosolve

Impureza

Aten- 32-



FIGURA 7  
CROMATOGRAMAS EXPERIMENTALES DE LIQUIDO Y VAPOR DEL SISTEMA:  
CELLOSOLVE-ACETATO DE CELLOSOLVE (2)  
MUESTRA: M-7

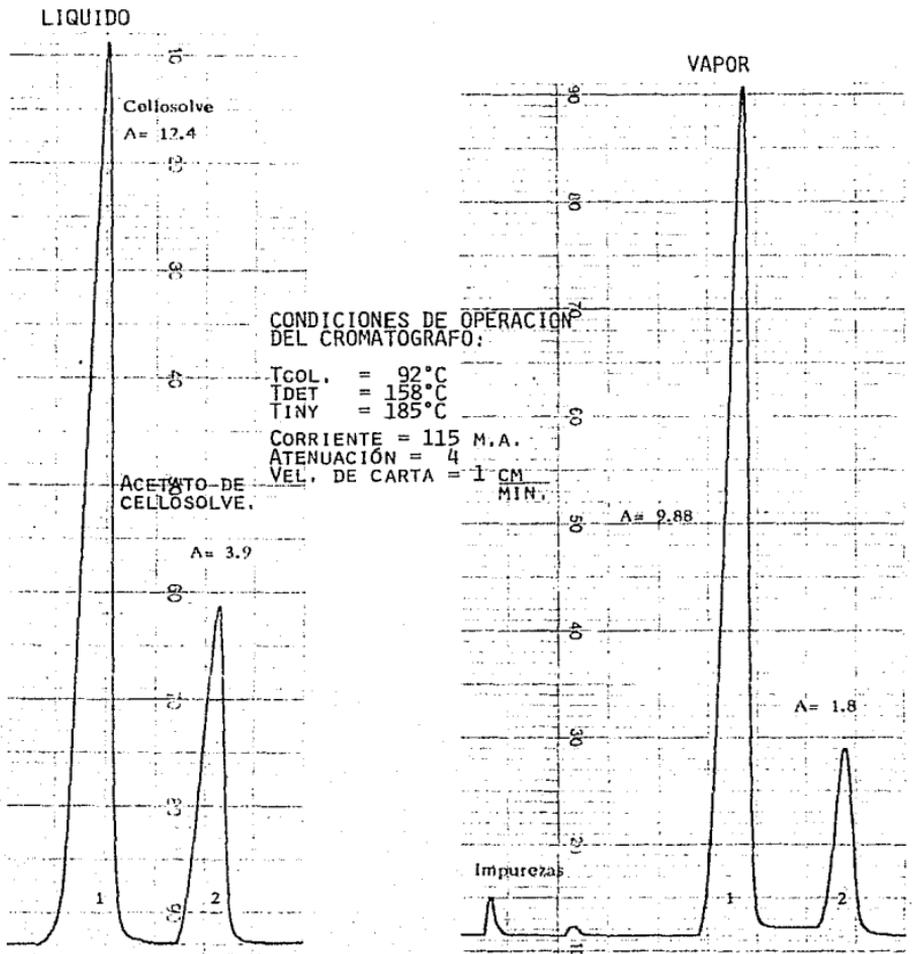
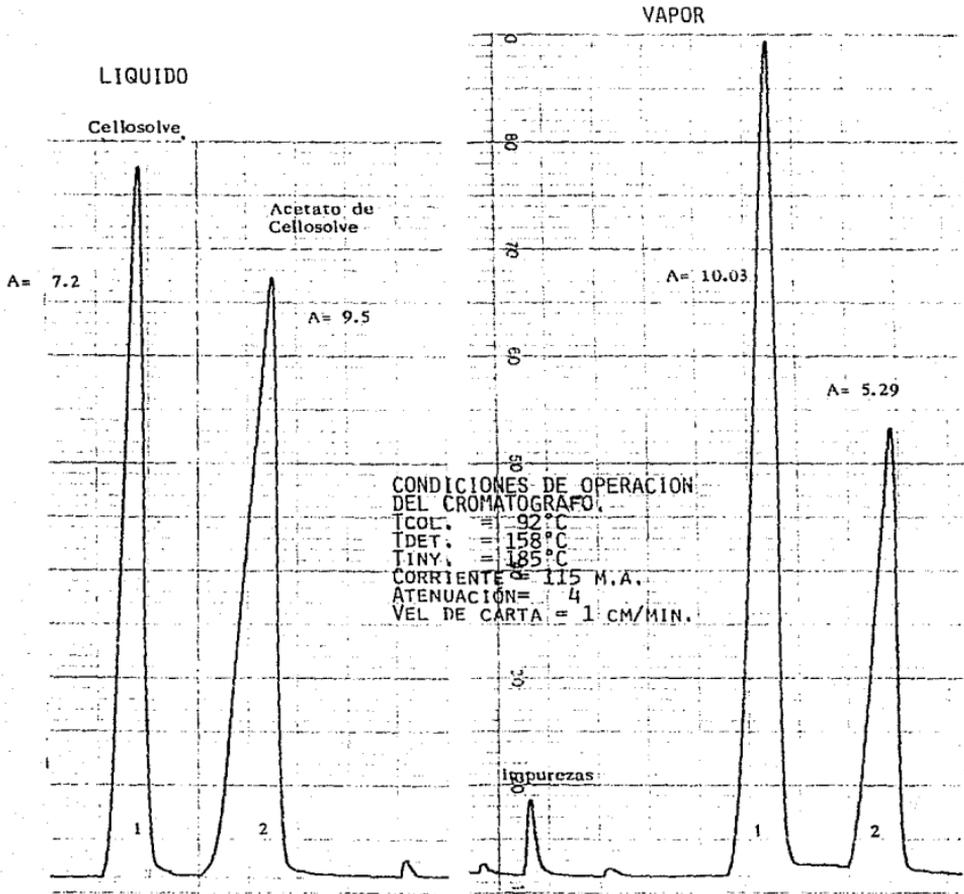


FIGURA 8  
CROMATOGRAMAS EXPERIMENTALES DE LIQUIDO Y VAPOR DEL SISTEMA:  
CELLOSOLVE (1) - ACETATO DE CELLOSOLVE (2)  
MUESTRA: M-8



### APENDICE 3.

#### INSTRUMENTOS DE MEDICION: TEMPERATURA Y PRESION.

##### 1. TEMPERATURA.

LA TEMPERATURA ES UNA DE LAS VARIABLES TERMODINÁMICAS MÁS IMPORTANTES; SU MEDICIÓN SUFICIENTEMENTE PRECISA Y CORRECTA ES UN FACTOR DECISIVO EN EL TRABAJO EXPERIMENTAL EN EL CAMPO DE EQUILIBRIO FÍSICO.

EL TIPO DE MEDIDOR DE TEMPERATURA UTILIZADO EN ESTE TRABAJO FUÉ EL TERMÓMETRO DE MERCURIO. LAS MEDICIONES DE TEMPERATURA CON ESTE INSTRUMENTO ESTÁN SUJETAS A TODO TIPO DE ERRORES, EN TAL MEDIDA QUE EL TERMÓMETRO UTILIZADO EN LA FASE LÍQUIDA DE UN ERROR DE 0.7 GRADOS (°C) (MÁS ARRIBA) EN HIELO Y DE 1°C MAS CON AGUA EN EBULLICIÓN. DADO QUE ESTE ERROR SE DESCUBRIÓ AL FINALIZAR LA EXPERIMENTACIÓN, NO SE TUVO LA OPORTUNIDAD DE CAMBIAR ESTE TERMOMETRO. POR LO QUE EN RECOMENDACIONES SE MENCIONA QUE ESTE TIPO DE EQUIPO DEBE SER REVISADO ANTES DE USARSE.

##### 2. PRESIÓN.

LA MEDICIÓN Y MANTENIMIENTO DE PRESIÓN CONSTANTE ES UNA DE LAS TAREAS FUNDAMENTALES EN TODOS LOS MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR.

EL TIPO DE MEDIDOR UTILIZADO EN ESTE TRABAJO ES UN MANÓMETRO DE RAMALES DE VIDRIO EN U ABIERTO. ESTE TIPO DE MANÓMETRO DE MERCURIO SE RECOMIENDA A BAJAS PRESIONES EN UN RANGO DE 300 A 1000 MM Hg; LA DESVENTAJA ES QUE SE DEBE MEDIR SIMULTANEAMENTE LA PRESIÓN ATMOSFÉRICA, AUNQUE SU VARIACIÓN ES POCA. EN ESTE TRABAJO LAS MEDICIONES DE PRESIÓN ATMOSFÉRICA SE REALIZABAN EN UN BARÓMETRO QUE SE ENCUENTRA EN EL DTO. DE QUÍMICA ANALÍTICA DE FACULTAD DE QUÍMICA.

APENDICE 4.

ECUACION DE PRESION DE VAPOR.

LA EXPRESIÓN UTILIZADA EN EL CÁLCULO DE PRESIONES DE VAPOR DE LAS SUBSTANCIAS MANEJADAS EN ESTE TRABAJO ES LA DE ANTOINE:

$$\text{LOG } P_i^{\circ} = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad \text{--- ( 1 )}$$

DONDE: A, B, C. : CONSTANTES

T: TEMPERATURA, °C

P<sub>i</sub><sup>°</sup> : PRESIÓN DE VAPOR, MM H<sub>2</sub>O.

LAS CONSTANTES PARA LOS REACTIVOS SON:

<u>SUBSTANCIA</u>	<u>A<sub>i</sub></u>	<u>B<sub>i</sub></u>	<u>C<sub>i</sub></u>	
AC. DE ETILO	7.10179	1,244.951	217.881	REF (21)
ETANOL	8.11220	1,592.864	226.184	
CELLOSOLVE	9.103	2,653.70	291.54	REF (33)
AC. DE CELLO SOLVE	5.9237	871.0	130.09	

APENDICE 5.

## LITERATURA SOBRE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE LOS SISTEMAS EN ESTUDIO.

DESPUÉS DE UNA BÚSQUEDA INTENSIVA DE MATERIAL SOBRE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS Y EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN EL CHEMICAL ABSTRACTS DESDE EL AÑO 1959 HASTA 1983 QUE SE ENCUENTRA EN LA BIBLIOTECA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES (F.Q.-UNAM), SE ENCONTRÓ MUY Poca INFORMACIÓN ÚTIL ACCESIBLE Y ÉSTA SE MUESTRA EN LAS REFERENCIAS (REF.25-32).

ASÍ TAMBIÉN SE ENCONTRÓ EL ARTÍCULO, "EQUILIBRIO IN THE SYSTEMS ETHANOL-WATER, ETHANOL-CELLOSOLVE, AND CELLOSOLVE-WATER", (REF.20), EN EL QUE SE REPORTA INFORMACIÓN NO UTILIZABLE DADO QUE PRESENTA PRESIÓN TOTAL Y FRACCIONES MOL EN AMBAS FASES SIN PONER TEMPERATURA.

OTRO DE LOS TROPIESOS QUE SE PRESENTÓ EN LA BÚSQUEDA DE LITERATURA FUÉ AL REVISAR EL LIBRO "VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM — DATA" DE HALA (REF.14), EN EL QUE SU ÍNDICE PROPORCIONA UNA REFERENCIA (REF. 23) SOBRE EL EQUILIBRIO CELLOSOLVE-ETHYLENE GLYCOL ACETATO MONOETHYL ETHER (PÁG. 420, REF, 625). LA CUAL SE MANDÓ TRAER EN COPIAS POR MEDIO DEL "CICH" Y AL TENER EL DOCUMENTO, ÉSTE MOSTRABA EQUILIBRIOS SOBRE SISTEMAS PARECIDOS (MONOMETILES) PERO NO EL ESPECIFICADO EN LA REFERENCIA.

FINALMENTE LA LITERATURA UTILIZADA FUÉ SOBRE LOS SISTEMAS:  
ETANOL-CELLOSOLVE (REF.19), ACETATO DE ETILO-CELLOSOLVE - -  
(REF.22) Y ACETATO DE ETILO-ETANOL (REF.21).

APENDICE 6.

PROGRAMA DE COMPUTADORA PARA EL AJUSTE DE LAS CONSTANTES DEL MODELO TERMODINAMICO DE VAN LAAR PARA MEZCLAS BINARIAS.

EL AJUSTE SE REALIZA MEDIANTE EL USO DE UNA SUBRRUTINA - - - (GAUS) ITERATIVA DE MINIMOS CUADRADOS NO-LINEAL, LA CUAL MANEJA LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y MINIMIZA LOS VALORES: -  $\sum (PCALC. - PEXP)^2$ . LA EXPRESIÓN UTILIZADA PARA EL CALCULO DE LA PRESIÓN ES:

$$PCALC. = x_1 P_1^o \delta_1 + x_2 P_2^o \delta_2 \text{ - - - - - (1)}$$

DONDE; PCALC: PRESIÓN TOTAL CALCULADA, MMHG.

ESTE PROGRAMA ESTÁ EN LENGUAJE FORTRAN IV, Y CALCULA LOS VALORES DE LAS CONSTANTES  $A_{12}$  Y  $A_{21}$  DEL MODELO TERMODINÁMICO - VAN LAAR PARA MEZCLAS BINARIAS CON LAS EXPRESIONES (50) Y (51) DEL CAPÍTULO DE BASES TEÓRICAS:

$$\text{LN } \delta_1 = \frac{A_{12}}{(1 + \frac{x_1}{x_2} \frac{A_{12}}{A_{21}})^2} \text{ - - - - - (50)}$$

$$\text{LN } \delta_2 = \frac{A_{21}}{(1 + \frac{x_2}{x_1} \frac{A_{21}}{A_{12}})^2} \text{ - - - - - (51)}$$

UN LISTADO DEL PROGRAMA, ASÍ COMO LOS RESULTADOS QUE ARROJA EL PROGRAMA SE MUESTRAN A CONTINUACIÓN.







18700

CALL FUNC (J,I,VFP,PAR,VC1,PO1,PO2,X1)

```

18800  DYC(I)=(YC1-YC7)/(2.000+DELPAR(I))
18900  1  DARC(I)=PAR(I) * DELPAR(I)
19000  2  DO TO (1,4,5),IK
19100  3  RETURN
19200  4  I=I/VFP
19300  4  IF(I<0,0,N) RETURN
19400  5  DO 5 I=1,NPAR
19500  5  DYC(I)=DYC(I)/VFP
19600  5  RETURN
19700  5  AUP=DCRT(DARC(I))
19800  6  I=I/AU
19900  6  IF(DYC(I<0,I) RETURN
20000  7  DO 7 I=1,NPAR
20100  7  DYC(I)=DYC(I)/AU
20200  8  RETURN
20300  END
20400 SUPROUTINE FUNC (J,I,ICSP,PAR,VC,PO1,PO2,X1)
20500 1  IMPL(I) = DELPAR (A=N, D=I)
20600 2  DIMENSION PAR(10),PO1(10),PO2(10),X1(100)
20700 3  X1=X1(I)
20800 4  IF 2, I=481
20900 5  CA=A1*DI*PTPAR(I)/(1.0+((PAR(I)*XX1)/(PAR(2)+XX2)))**2.0)
21000 6  CA=A2*DFPR(PAR(2)/(1.0+((PAR(2)*XX2)/(PAR(1)+X1)))**2.0)
21100 7  YC=CA*A1*X1*PO1(I)+(CA*A2*X2*PO2(I))
21200 8  RETURN
21300 9  END

```

0F01870C

#158

```

00C18800
00C18900
00C19000
00C19100
00C19200
00C19300
00C19400
00C19500
00C19600
00C19700
00C19800
00C19900
00C20000
00C20100
00C20200
00C20300
00C20400
00C20500
00C20600
00C20700
00C20800
00C20900
00C21000
00C21100
00C21200
00C21300

```



```

#180
#181
#182
#183
#184
#185
#186
#187
#188
#189
#190
#191
#192
#193
#194
#195
#196
#197
#198
#199
#200
#201
#202
#203
#204
#205
#206
#207
#208
#209
#210
#211
#212
#213
#214

```



MINIMOS CUADRADOS NO-LINEAL CON LA SUBROUTINA GAUSS  
PARAMETROS ...

ITER	ERROR	PARAMETROS ...
1	.220110+P5	.1000000000+00
2	.178420+C5	.1870741440+00
3	.178550+C5	.1017028000+00
4	.178490+C5	.18557277110+00
5	.178470+D5	.19011849800+00
6	.178460+P5	.18751740960+00
7	.178450+D5	.18911044000+00
8	.178450+P5	.18816604140+00
9	.178450+D5	.1889105550+00
10	.178450+P5	.18843483440+00
11	.178450+D5	.1887631700+00
12	.178450+U5	.18854872780+00
13	.178450+D5	.1888009810+00
14	.178450+P5	.18859745780+00
15	.178450+U5	.18865810160+00
16	.178450+P5	.18861839420+00
17	.178450+U5	.18864461090+00
18	.178450+D5	.18862740610+00
19	.178450+P5	.18863870460+00

LA SUBROUTINA GAUSS CONVERGIO EN 19 ITERACIONES CON UN ERROR MINIMO DE .17845E+05 LOS VALORES DE LOS PARAMETROS SON  
.1886387046+00 .7290120710+00

J	X	YEVP	YCAL	FR	J	X	YEVP	YCAL	FR
1	.33350+03	.50803+03	.424450+03	-.116620+03	2	.11400+03	.508010+03	.469250+03	-.187810+02
2	.27300+03	.50803+03	.401100+03	-.465700+02	3	.17200+02	.508010+03	.407080+03	-.109440+03
3	.27000+02	.50803+03	.32870+03	-.424750+01	4	.25800+02	.508010+03	.305180+03	-.787480+01
7	.71000+02	.50803+03	-.18070+03	-.804000+01	8	.71000+02	.508010+03	.392190+03	-.201460+03

## A P E N D I C E 7

SIMULACION DEL SISTEMA DE SEPARACION DEL PROCESO DE  
TRANSESTERIFICACION PARA LA OBTENCION DEL  
ACETATO DE CELLOSOLVE

Como ya se ha mencionado, el estudio del equilibrio líquido-vapor del sistema cuaternario realizado en este trabajo, es parte del proceso para la obtención del Acetato de Cellosolve.

Por otro lado el estudio del proceso para la obtención del Acetato de Cellosolve, es un proyecto de investigación que se está desarrollando en el laboratorio de Ingeniería Química de la División de Estudios de Postgrado (F.Q. - UNAM). Este proyecto consta por una parte de la reacción química y por otra del sistema de purificación. Este apéndice se enfoca al diseño del sistema de purificación en base a la información de la reacción química obtenida en el laboratorio.

En la FIG. 1 se presenta el balance de masa que se tomó como base para el diseño del sistema de separación.

Un análisis del balance de masa (FIG. 1), muestra una inconsistencia en la composición de las corrientes  $V_0$  y  $V_I$  para el componente "Acetato de etilo". A continuación se describe el análisis.

CANTIDAD DE ACETATO DE ETILO EN LA SALIDA DE LA BATERIA DE REACTORES:

Nota: Esta inconsistencia en el balance fué debido a que a última hora se consideraron impurezas de componentes pesados en la corriente  $V_I$ .

ACETATO DE ETILO EN LA CORRIENTE ( $V_I$ ) =  $9.233 (0.364) = 3.36$  lb mol/Hr

CANTIDAD DE ACETATO DE ETILO NECESARIO EN LA CORRIENTE ( $V_o$ ) :

ACETATO DE ETILO EN LA CORRIENTE( $V_o$ ) =  $5.059(0.73) = 3.69$  lb mol/Hr

De lo anterior se puede apreciar que se está requiriendo de más Acetato de Etilo en la corriente ( $V_o$ ) de lo que se alimenta en la corriente( $V_I$ ). En virtud de lo anterior, se plantearon y resolvieron dos posibilidades de diseño del sistema de separación, y son las siguientes:

- 1) Se mantienen los flujos tanto de la alimentación( $V_I$ ), como del destilado( $V_o$ ), y se hace el cálculo tratando de acercarse en lo posible a la composición deseada de la corriente ( $V_o$ ).
- 2) Se mantiene el flujo de destilado( $V_o$ ) y su composición, así como la composición de la alimentación( $V_I$ ), ajustando el flujo de esta última( $V_I$ ). Con esto se consigue obtener la pureza - requerida.

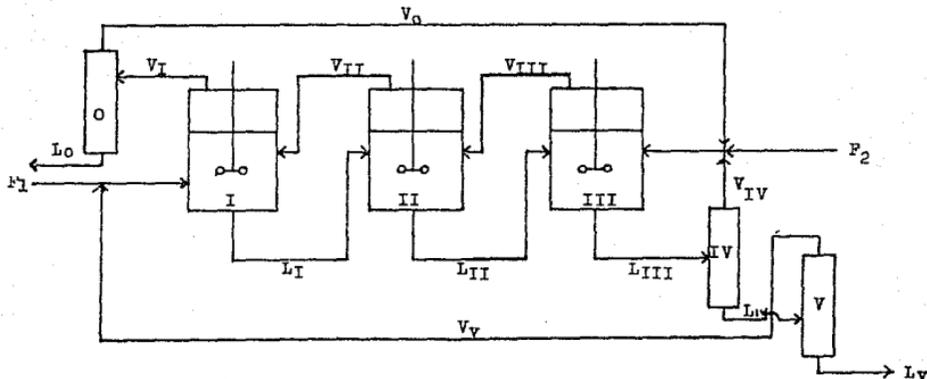
La forma como se estableció el flujo( $V_I$ ) fué con la expresión:

$$V_I = \frac{V_o (X_{Ac. \text{ de Etilo } (o)})}{X_{Ac. \text{ de Etilo } (I)}}$$

En ambas posibilidades (1 y 2) se consideraron dos alternativas de diseño en la sección donde se purifica el etanol (parte superior del diagrama de flujo del proceso FIG.2), estas son:

- a) Purificar mediante una torre (O).
- b) Purificar con dos torres ( $O_o, O_1$ ). En esta segunda alternativa, se obtiene etanol puro (TORRE  $O_1$ ).

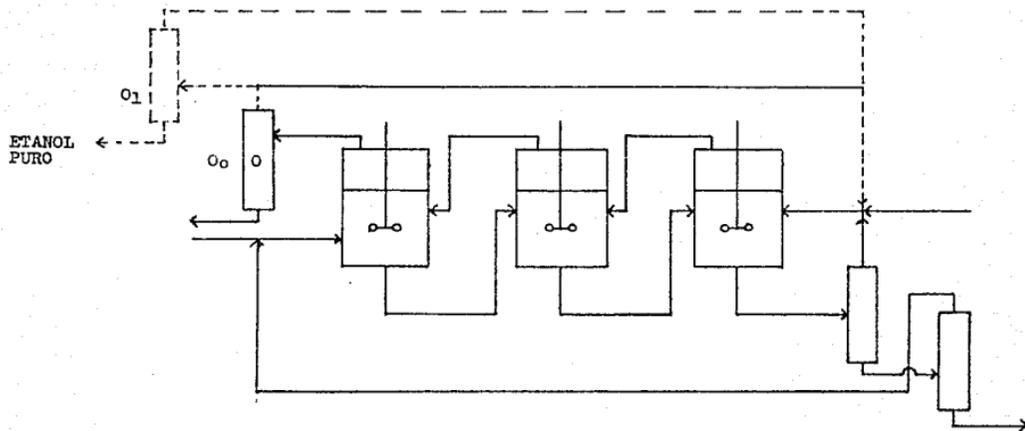
FIGURA 1. BALANCE DE MASA DEL PROCESO.



CORRIENTE:	FLUJO: ENTR. (Lb mol/h)	COMPOSICION:								T (°C)	P (Atm)
		FASE LIQUIDA				FASE VAPOR					
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>		
L <sub>0</sub>	4.17	0.030	0.970	0.0	0.0						
L <sub>11</sub>	21.46	0.364	0.149	0.293	0.194					120	2.2
L <sub>14</sub>	10.45										
L <sub>17</sub>	4.17										
V <sub>0</sub>	5.06					0.73	0.27	0.0	0.0		
V <sub>1</sub>	9.23					0.364	0.504	0.113	0.017	120	2.2
V <sub>14</sub>	11.01					0.710	0.290	0.0	0.0		
V <sub>17</sub>	6.29										

COMPONENTES: (1) ACETATO DE ETILO, (2) EFANOL, (3) CELLOSOLVE, (4) AC. DE CELLOSOLVE.

FIGURA 2. ALTERNATIVAS DE DISEÑO EN LA SECCION DONDE SE PURIFICA ETANOL



- ALTERNATIVA 1. PURIFICAR MEDIANTE UNA TORRE ( O ).  
 - - - ALTERNATIVA 2. PURIFICAR CON DOS TORRES (  $O_0$ ,  $O_1$  ).

CRITERIOS QUE SE SIGUIERON PARA ESTABLECER LAS CONDICIONES DE DISEÑO DE LAS TORRES DE DESTILACION.

El diseño de las torres de destilación se realizó de acuerdo al balance de masa establecido. Sin embargo, las condiciones de Presión y Temperatura se modificaron para obtener la separación deseada y se establecieron en la siguiente forma:

Primera mente la parte inferior del sistema de separación del diagrama de flujo de proceso (TORRES IV y V), se diseñó considerando las condiciones de salida de la batería de reactores y - estas dos torres se diseñaron a una  $P = 2.2$  Atm. con la separación y pureza deseadas.

En segundo término, la parte superior del sistema de separación (TORRE 0 ó TORRES  $O_0$  y  $O_1$ ) se diseñó a una presión diferente ( $P = 300$  mm Hg) a la que se tiene en la salida de la batería de reactores. Esto fué debido a que a otras presiones (mayores ó menores) no se conseguía la pureza requerida.

Debe mencionarse también que para el diseño de estas torres de destilación se realizó la optimización de algunas variables de diseño tales como; Presión, plato de alimentación, reflujo externo, sobre las cuales el sistema de separación era más sensible, todo esto con el fin de obtener la separación deseada con una cantidad mínima de platos.

Finalmente, se puede concluir que este diseño posiblemente no sea el más óptimo (ya que existen otras variables por optimizar), pero se puede considerar como un buen diseño de acuerdo a la separación requerida.

A continuación se muestra el diseño específico para cada una de las torres del sistema de separación.

## TORRE : IV

NÚMERO DE COMPONENTES QUÍMICOS = 4

NÚMERO DE ETAPAS TEÓRICAS = 10

REFLUJO EXTERNO = 7.5

PRESIÓN = 2.2 Atm = 32.34 psfa.

PRESIÓN DE LA TORRE:

$P_t = 2.2 \text{ Atm.} = 32.34 \text{ psfa.}$

PLATO DE ALIM. = 5

TEMPERATURA DE

ALIM. = 248.0 ° F

FASE DE ALIM. = LIQ.

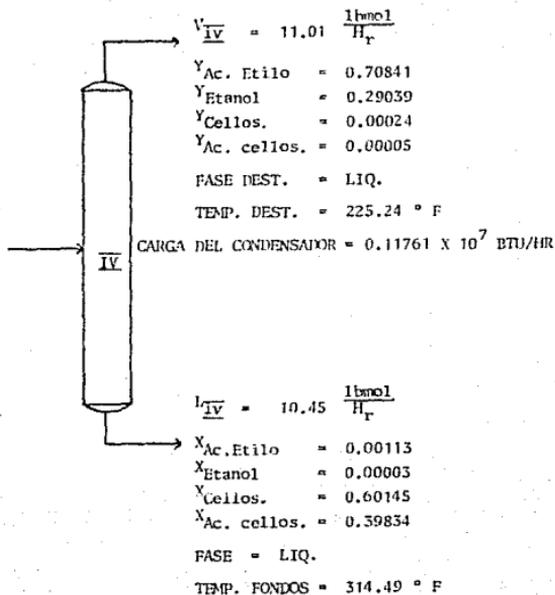
$L_{III} = 21.4665 \frac{\text{lbmol}}{\text{Hr}}$

$X_{\text{Ac. Etilo}} = 0.364$

$X_{\text{Etanol}} = 0.149$

$X_{\text{Cellos.}} = 0.293$

$X_{\text{Ac. cellos.}} = 0.194$



CARGA DEL REHEVIDOR =  $- 0.11888 \times 10^7 \text{ BTU/HR}$

NUMERO DE COMPONENTES QUIMICOS = 4

NUMERO DE ETAPAS TEORICAS = 18

REFLUJO EXTERNO = 7.5

PRESION EN LA COLUMNA = 2.2 Atm = 32.34 psfa.

$$L_{IV} = F = 10.45 \frac{\text{lbmol}}{\text{H}_r}$$

$$X_{\text{Ac. etilo}} = 0.00115$$

$$X_{\text{Etanol}} = 0.00003$$

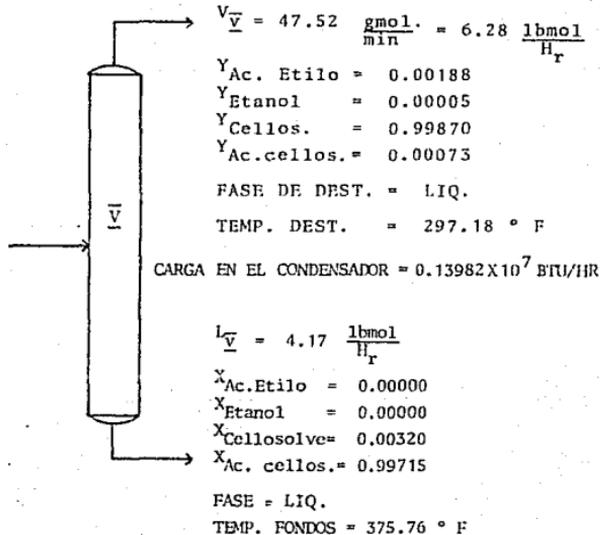
$$X_{\text{Cellos.}} = 0.60145$$

$$X_{\text{Ac.cellos.}} = 0.39834$$

$$\text{TEMP. ALIM.} = 314.49 \text{ } ^\circ \text{F}$$

FASE DE ALIM. = LIQ.

PLATO DE ALIM = 10

CARGA DEL REHERVIDOR = - 0.14099 X 10<sup>7</sup> BTU/HR

PARTE SUPERIOR DEL SISTEMA

TORRE : 0

174.

ALTERNATIVA I : UNA SOLA TORRE  
 NUMERO DE COMPONENTES QUIMICOS = 4  
 NUMERO DE ETAPAS TEORICAS = 20  
 REFLUJO EXTERNO = 15.5  
 PRESION = 300 mm Hg = 5.8 psfa

FLUJO DE ALIMENTACION:

$$V_{\text{I}} = 9.23 \frac{\text{lbmol}}{\text{hr}}$$

$$Y_{\text{Ac. Etilo}} = 0.3641$$

$$Y_{\text{Etanol}} = 0.5046$$

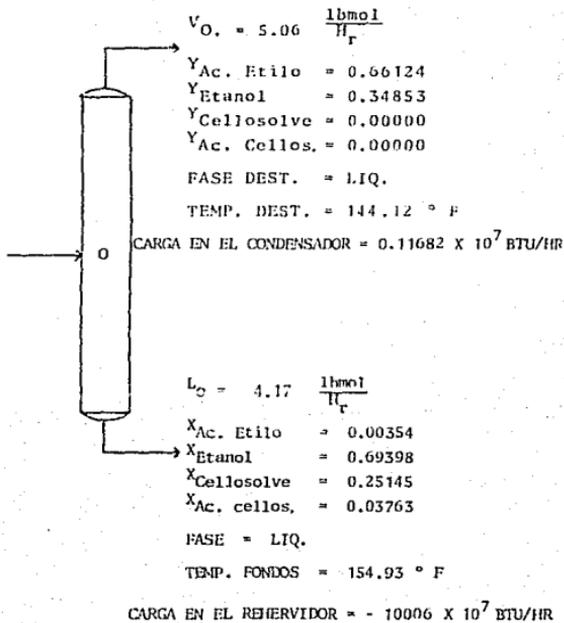
$$Y_{\text{Cellosolve}} = 0.1136$$

$$Y_{\text{Ac. Cellos.}} = 0.017$$

$$\text{TEMP. ALIM.} = 248 \text{ } ^\circ \text{F}$$

$$\text{FASE DE ALIM.} = \text{VAPOR}$$

$$\text{PLATO DE ALIM.} = 12$$



PARTE SUPERIOR DEL SISTEMA

175

T O R R E : Qo

ALTERNATIVA 1: DOS TORRES

NUMERO DE COMPONENTES QUIMICOS = 4

NUMERO DE ETAPAS TEORICAS = 20

REFLUJO EXTERNO = 10.5

PRESION = 500 mm H<sub>g</sub> = 5.8 psia.

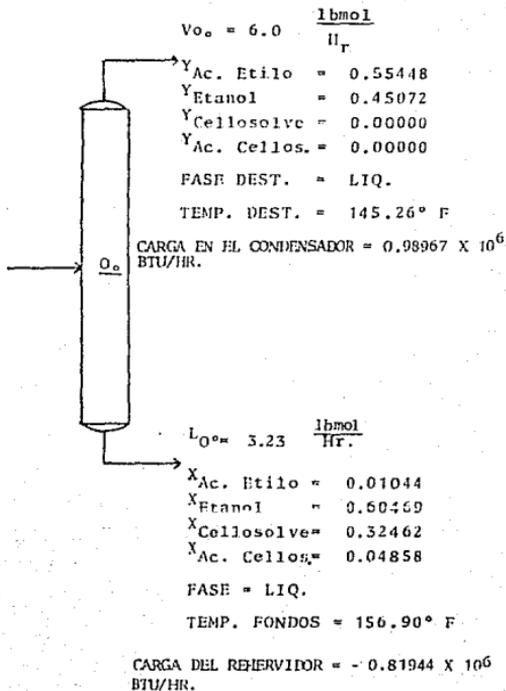
$$V_{\underline{I}} = 9.23 \frac{\text{lbmol}}{\text{Hr}}$$

$y_{\text{Ac. Etilo}} = 0.36410$   
 $y_{\text{Etanol}} = 0.50460$   
 $y_{\text{Cellosolve}} = 0.11360$   
 $y_{\text{Ac. Cellos.}} = 0.0170$

TIM. DE ALIM. = 248° F

FASE DE ALIM. = VAPOR

PLATO DE ALIM. = 15



ALTERNATIVA I: DOS TORRES

NUMERO DE COMPONENTES QUIMICOS = 2

NUMERO DE ETAPAS TEORICAS = 20

REFLUJO EXTERNO = 10.5

PRESION = 300 mm Hg = 5.8 psia.

$$V_{Q^0} = 6.0 \frac{\text{lbmol}}{\text{Hr}}$$

$$X_{\text{Ac. Etilo}} = 0.5545$$

$$X_{\text{Etanol}} = 0.4507$$

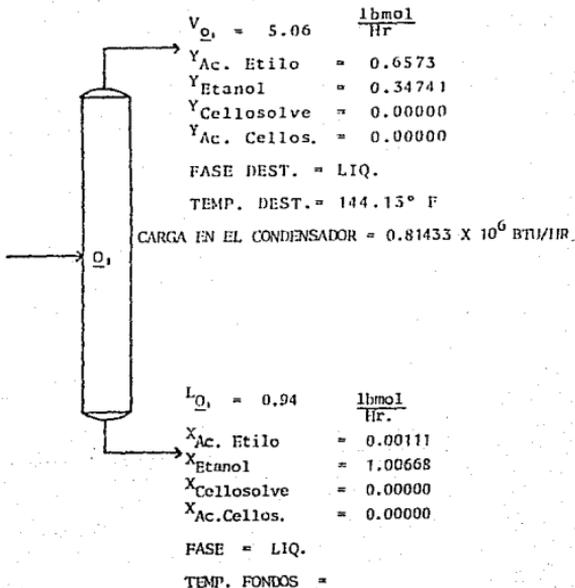
$$X_{\text{Cellosolve}} = 0.0000$$

$$X_{\text{Ac. Cellos.}} = 0.0000$$

$$\text{TEMP. DE ALIM.} = 145.26^\circ \text{ F}$$

$$\text{FASE DE ALIM.} = \text{LIQ.}$$

$$\text{PLATO DE ALIM.} = 8$$



$$\text{CARGA DEL REHERVADOR} = 0.81665 \times 10^6 \text{ BTU/HR}$$

ALTERNATIVA II: UNA SOLA TORRE

NUMERO DE COMPONENTES QUIMICOS = 4

NUMERO DE ETAPAS TEORICAS = 35

REFLUJO EXTERNO = 10.5

PRESION = 300 mm H<sub>g</sub> = 5.8 psia.

$$V_{\underline{I}} = 10.14 \quad \frac{\text{lbmol}}{\text{Hr}}$$

$$Y_{\text{Ac. Etilo}} = 0.3641$$

$$Y_{\text{Etanol}} = 0.5046$$

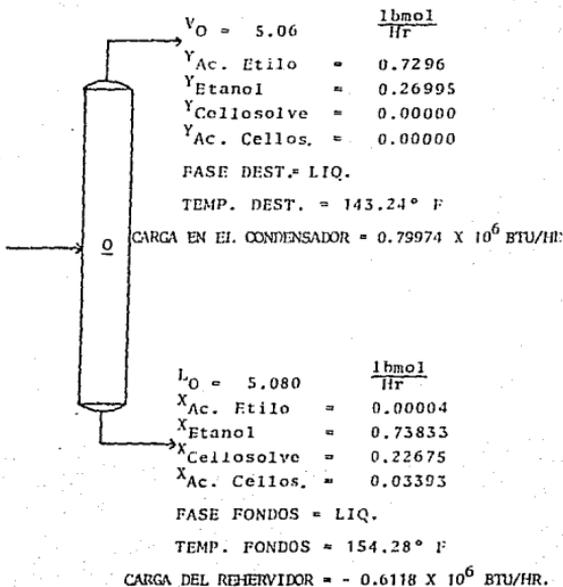
$$Y_{\text{Cellosolve}} = 0.1136$$

$$Y_{\text{Ac. Cellos.}} = 0.017$$

$$\text{TEMP. DE ALIM.} = 248.0^{\circ} \text{ F}$$

FASE DE ALIM. = VAP.

PLANTO DE ALIM. = 10



TORRE : 0c

178.

ALTERNATIVA II: DOS TORRES

NUMERO DE COMPONENTES QUIMICOS = 4

NUMERO DE ETAPAS TEORICAS = 25

REFLUJO EXTERNO = 10.5

PRESION = 300 mm Hg. = 5.8 psia

$$V_{\underline{I}} = 10.14 \frac{\text{lbmol}}{\text{Hr.}}$$

$$Y_{\text{Ac. Etilo}} = 0.3641$$

$$Y_{\text{Etanol}} = 0.5046$$

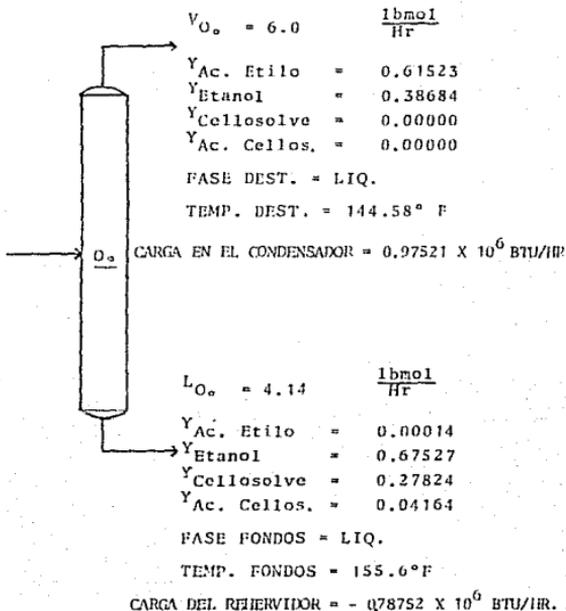
$$Y_{\text{Cellosolve}} = 0.1136$$

$$Y_{\text{Ac. Cellos.}} = 0.0170$$

$$\text{TEMP. ALIM.} = 248.0^{\circ} \text{ F}$$

$$\text{FASE ALIM.} = \text{VAR.}$$

$$\text{PLATO ALIM.} = 5$$



TORRE :  $Q_1$

179.

ALTERNATIVA II: DOS TORRES

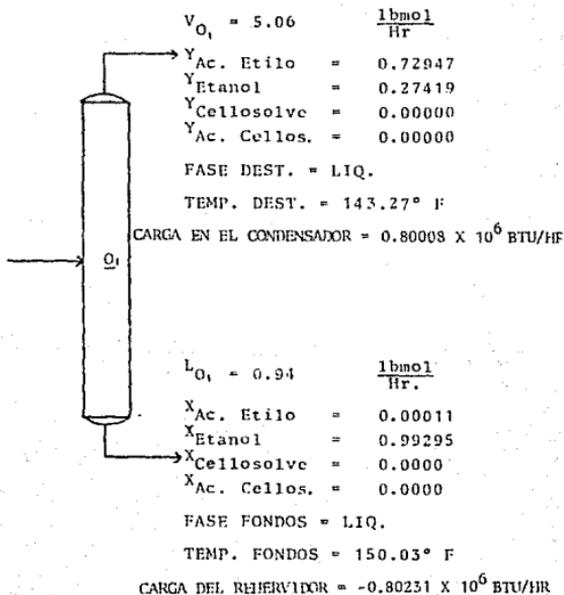
NUMERO DE COMPONENTES QUIMICOS = 2

NUMERO DE ETAPAS TEORICAS = 25

REFLUJO EXTERNO = 10.5

PRESION = 300 mm  $H_g$  = 5.8 psia.

$V_{O_1} = 6.0 \frac{\text{lbmol}}{\text{Hr}}$   
 $X_{Ac. Etilo} = 0.6152$   
 $X_{Etanol} = 0.3868$   
 $X_{Cellosolve} = 0.0000$   
 $X_{Ac. Cellos.} = 0.0000$   
TEMP. ALIM. = 144.58° F  
FASE ALIM. = LIQ.  
PLATO ALIM. = 6



## A P E N D I C E 8

### ACTIVIDAD Y COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

La actividad del componente  $i$  para una temperatura, una presión y composición están definidas como el ratio de la fugacidad de  $i$  a esas condiciones con la fugacidad de  $i$  en el estado estándar, el cual es un estado a la misma temperatura como la de la mezcla y para ciertas condiciones específicas de presión y composición:

$$a_i(T, P, X) = \frac{f_i(T, P, X)}{f_i^{\circ}(T, P^{\circ}, X^{\circ})} \quad \dots \dots \dots (1)$$

donde  $P^{\circ}$  y  $X^{\circ}$  son, respectivamente, una presión y composición específicas pero arbitrarias.

El coeficiente de actividad  $\gamma_i$  es el ratio de la actividad de  $i$  para algunas medidas convenientes de la concentración de  $i$  la cual es usualmente tomada como la fracción mol:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i} \quad \dots \dots \dots (2)$$

La relación entre la energía en exceso parcial de Gibbs y el coeficiente de actividad se obtiene por una primera definición de la fugacidad. Para temperatura y presión constantes, para un componente  $i$  en solución,

$$\bar{g}_i(\text{real}) - \bar{g}_i(\text{ideal}) = RT (\ln f_i(\text{real}) - \ln f_i(\text{ideal})) \quad \dots \quad (3)$$

A continuación, introducimos la función parcial de exceso  $\bar{g}_i^E$  por diferenciación de la ecuación (1) a T, P y  $n_j$  constantes:

$$\bar{g}_i^E = \bar{g}_i(\text{real}) - \bar{g}_i(\text{ideal}) \quad \dots \quad (4)$$

Substituyendo entonces da:

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{f_i(\text{real})}{f_i(\text{ideal})} \quad \dots \quad (5)$$

Para una solución ideal donde la temperatura y presión son constantes, la fugacidad de cada componente es proporcional para algunas medidas de su concentración las cuales usualmente son tomadas como la fracción mol. Esto es, a temperatura y presión constantes, para algún componente  $i$  en una solución ideal, tenemos;  $f_i^L = R_i X_i$ , sustituyendo obtenemos:

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{f_i}{R_i X_i} \quad \dots \quad (6)$$

Siguiendo la expresión donde la solución ideal es aquella donde la actividad es igual a la fracción mol; si establecemos el estado estándar de la fugacidad,  $f_i^0$  igual a  $R_i$ , entonces tenemos:

$$a_i = \gamma_i X_i = \frac{f_i}{R_i} \quad \dots \quad (7)$$

Pero para una solución ideal,  $f_i$  es igual a  $R_i X_i$  y de esta manera,  $\gamma_i = 1$  y  $a_i = X_i$  substituyendo la ecuación (7) en la ecuación (6) da un resultado importante y útil:

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad \dots \quad (8)$$

Considerando la función homogénea de propiedades extensivas de exceso:  $M^E = \sum_i n_i \bar{M}_i^E$ , tenemos igualmente una relación importante:

$$g^E = RT \sum_i X_i \ln \gamma_i^E \quad \dots \dots \dots (9)$$

donde  $g^E$  es la energía molar en exceso de Gibbs.

#### COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DE FUNCIONES DE EXCESO EN MEZCLAS BINARIAS

Para una temperatura fija, la energía molar de Gibbs en exceso de una mezcla  $g^E$  depende de la composición de la mezcla y, en menor grado de la presión. A presiones bajas o moderadas, muy apartado de las condiciones críticas, el efecto de la presión es suficientemente pequeño como para ser despreciado y es por esto que no se considerará en esta sección.

Consideremos ahora una mezcla binaria donde las propiedades en exceso se toman con referencia a una solución ideal donde el estado estándar para cada componente es el líquido puro a la temperatura y presión de la mezcla. En este caso, alguna expresión para la energía molar en exceso de Gibbs debe obedecer a las dos condiciones límite:

$$\begin{aligned} g^E &= 0 \text{ cuando } X_1 = 0 \\ g^E &= 0 \text{ cuando } X_2 = 0 \end{aligned}$$

La expresión simple no trivial que obedece a esas condiciones límite es:

$$g^E = A X_1 X_2 \quad \dots \dots \dots (10)$$

donde  $A$  es una constante empírica con unidades de energía y características de los

componentes 1 y 2, los cuales dependen de la temperatura pero no de la composición.

La ecuación (10) inmediatamente da las expresiones para los coeficientes de actividad  $\gamma_1^A$  y  $\gamma_2^A$  por substitución en la relación entre coeficiente de actividad y la energía de Gibbs en exceso (ec. 8):

$$RT \ln \gamma_i^A = \bar{g}_i^E = \left( \frac{an_i^+ E}{an_i} \right) T, P, n_j \quad \dots \dots \dots (11)$$

donde  $n_i$  es el número de moles de  $i$  y  $n_T$  es el número total de moles.

#### EXPANSION DE WOHL PARA LA ENERGIA DE GIBBS EN EXCESO

En la sección anterior discutimos brevemente algunas expresiones para la energía de Gibbs en exceso de soluciones binarias. Ahora continuamos esta discusión con un método general para expresar la energía de Gibbs en exceso como fue propuesto por -- Wohl. Una de las principales ventajas de este método es que algunas aproximaciones de significancia física pueden ser asignadas a los parámetros que aparecen en las ecuaciones. La expresión de Wohl puede ser extendida sistemáticamente a soluciones multicomponentes.

Wohl expresa la energía de exceso de Gibbs de una solución binaria como una serie de potencia en  $Z_1$  y  $Z_2$ , las fracciones de volumen efectivo de los dos componentes:

$$\frac{g^E}{RT(X_1q_1+X_2q_2)} = 2a_{12}Z_1Z_2 + 3a_{112}Z_1^2Z_2 + 3a_{122}Z_1Z_2^2 + 4a_{1112}Z_1^3Z_2 + 4a_{1222}Z_1Z_2^3 + 6a_{1122}Z_1^2Z_2^2 \dots (12)$$

$$\text{donde: } Z_1 = \frac{X_1 q_1}{X_1 q_1 + X_2 q_2} \quad \text{y} \quad Z_2 = \frac{X_2 q_2}{X_1 q_1 + X_2 q_2}$$

La ecuación de Wohl contiene dos tipos de parámetros, "q" y "a". Las "q" son volúmenes efectivos, o secciones cruzadas de las moléculas;  $q_i$  es una medida del tamaño de la molécula  $i$ , o de su "esfericidad o influencia" en la solución. Una molécula grande tiene una "q" grande y en soluciones de moléculas no polares de configuración similar, esto a menudo supone una buena simplificación, ya que el radio de las "q" es el mismo que el de los volúmenes molares líquidos de los componentes puros. Las "a" son parámetros de interacción cuya significancia física aunque no precisamente, es muy similar al de los coeficientes viriales. El parámetro  $a_{12}$  es una característica constante de interacción entre las moléculas 1 y 2; el parámetro  $a_{112}$  es una constante característica de la interacción entre tres moléculas, dos del componente 1 y una del componente 2 y así consecutivamente. La probabilidad de que algún par de moléculas consista en una del componente 1 y otra del componente 2 se supone que es  $2Z_1 Z_2$ ; similarmente la probabilidad de que una triple de tres moléculas cercanas consista de moléculas 1, 1 y 2 se supone que es  $3Z_1^2 Z_2$  y así consecutivamente. De manera que es una muy áspera analogía entre la ecuación de Wohl y la ecuación de estado virial pero no es más que una analogía porque, mientras la ecuación virial tiene una base teórica exacta, la ecuación de Wohl - no puede ser derivada de alguna teoría rigurosa sin simplificaciones y suposiciones drásticas.

Como en la ecuación (12), la energía de Gibbs de exceso se toma como referencia una solución ideal en el sentido de la ley de Raoult, solo intervienen interacciones cuando se contienen dos moléculas disímiles en la ecuación (12); es decir, términos del tipo  $Z_1^2$ ,  $Z_1^3$ , ... y  $Z_2^2$ ,  $Z_2^3$ , nada explícito aparece en la expansión.

Esta es una consecuencia necesaria de las condiciones límite para que  $g^E$  deba desaparecer cuando  $X_1$  ó  $X_2$  sean cero.

Sin embargo, si  $g^E$  se considera relativa a una solución ideal diluida la cual es diluida en el componente 2, entonces la expansión de Wohl toma la forma:

$$\frac{g^E}{RT(X_1q_1 + X_2q_2)} = - a_{22} Z_2^2 - a_{222} Z_2^3 - a_{2222} Z_2^4 - \dots \quad (13)$$

En este caso  $a_{22}$  es el coeficiente con la misma interacción, característica de la interacción entre dos moléculas del componente 2,  $a_{222}$  es el coeficiente con la misma interacción característica de la interacción entre tres moléculas del componente 2, y así consecutivamente. Después la solución ideal para la cual  $g^E$  en la ecuación (13) se refiere a una muy diluida en el componente 2, esta no es una interacción entre las moléculas 1 pero por el contrario la interacción entre las moléculas del componente 2 son las que causan la desviación del comportamiento ideal y por lo tanto no varía  $g^E$ .

La ecuación (12) es una expresión bien conocida para mezclas cuyos componentes pueden existir como líquidos puros a la temperatura de la solución. La ecuación (13) es una expresión genérica pero es usada por soluciones de gases o sólidos en líquidos.

Para ilustrar la generalidad de la ecuación (12) consideremos primero el caso de una solución binaria de dos componentes los cuales no son fuertemente disímilares químicamente pero tienen diferente tamaño molecular. Un ejemplo puede ser una solución de benceno (volumen molar 89 cc/g-mol a 25°C) e ISO octano (volumen molar 166 cc/g-mol a 25°C). Nosotros hacemos la simplificación de que los coeficientes de interacción  $a_{112}$ ,  $a_{122}$ , . . . y mayores pueden ser despreciados. La expresión de Wohl se trunca después del primer término. En ese caso la ecuación (12) se convierte en:

$$\frac{p^E}{RT} = \frac{2a_{12} X_1 X_2 q_1 q_2}{(X_1 q_1 + X_2 q_2)} \dots \dots \dots (14)$$

De la expresión (8) para los coeficientes de actividad se puede fundamentar.

Estas expresiones son:

$$\ln \gamma_1^A = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{X_1}{X_2} \frac{A_{12}}{A_{21}}\right)^2} \dots \dots \dots (15)$$

$$\ln \gamma_2^A = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{X_2}{X_1} \frac{A_{21}}{A_{12}}\right)^2} \dots \dots \dots (16)$$

donde  $A_{12} = 2q_1 a_{12}$  ;  $A_{21} = 2q_2 a_{12}$  .

Las ecuaciones (15) y (16) son las familiares ecuaciones de van Laar las cuales comúnmente son usadas para representar datos de coeficientes de actividad. Esas ecuaciones incluyen dos constantes empíricas,  $A_{12}$  y  $A_{21}$  ; al ratio de  $A_{12}$  a  $A_{21}$  es el mismo que el ratio de volúmenes efectivos  $q_1$  y  $q_2$  y es también igual al ratio de  $\ln \gamma_1^\infty$  a  $\ln \gamma_2^\infty$  . De manera que las ecuaciones (15) y (16) contienen sólo dos parámetros en la ecuación (14) parece ser una ecuación de tres parámetros. Sin embargo, por la determinación empírica de los valores de  $A_{12}$  y  $A_{21}$  no es posible encontrar un valor del coeficiente de interacción  $a_{12}$  a menos que alguna suposición independiente se haga concerniente a los valores de  $q_1$  ó  $q_2$  . Para propósitos prácticos no es necesario conocer los valores de  $q_1$  y  $q_2$  por separado, ya que sólo su ratio es el que importa.

La derivación de las ecuaciones de van Laar sugieren que sean usadas para soluciones relativamente simples, preferentemente líquidos no-polares pero empíricamente se ha encontrado que esas ecuaciones son frecuentemente capaces de representar coeficientes de actividad de mezclas más complejas. En tales mezclas la significancia física

de las constantes de van Laar es siempre más oscura y esta debe ser considerada esencialmente más pequeña que parámetros empíricos en una ecuación consistentemente termodinámica.

Las ecuaciones de van Laar son ampliamente usadas en la literatura química; se han convertido en populares en aplicaciones de trabajo, debido a su flexibilidad y a su relativa simplicidad matemática en comparación con muchas otras ecuaciones propuestas.

Siempre que la expresión de Wohl es usada como la base para una expresión donde los coeficientes de actividad son una función de la composición, la ecuación resultante se ocupa para una temperatura y presión fijas; eso es, las constantes en la ecuación no son dependientes de la composición pero son funciones de la temperatura y presión. De manera que el efecto de la presión sobre las propiedades de fase líquida son usualmente pequeñas (excepto a presiones altas y a condiciones cercanas a las críticas) la dependencia de la presión de las constantes puede a menudo ser despreciada; sin embargo la dependencia con la temperatura no es despreciable. De esta manera, muchas operaciones industriales (de destilación) se llevan a cabo a presión constante más que a temperatura constante de ahí que exista una fuerte tentación a suponer que las constantes en las expresiones como las de van Laar son independientes de la temperatura.

## NOMENCLATURA

- AI CONSTANTE DE LA ECUACIÓN DE ANTOINE PARA EL COMPONENTE I,  
 A AREA DEL PICO CROMATOGRÁFICO (CM<sup>2</sup>)  
 AI ACTIVIDAD DEL COMPONENTE I.  
 AIJ CONSTANTE DEL MODELO TERMODINÁMICO DE VAN LAAR, DONDE --  
 I=1, 4 Y J=1, 4 .  
 B BASE DEL PICO CROMATOGRÁFICO (CM).  
 BI CONSTANTE DE LA ECUACIÓN DE ANTOINE PARA EL COMPONENTE I.  
  
 CI CONSTANTE DE LA ECUACIÓN DE ANTOINE PARA EL COMPONENTE I.  
 °C GRADOS CELSIUS.  
 CM CENTÍMETROS.  
  
 D DIFERENCIAL (DERIVADA).  
 E EXCESO,  
 FT PIES  
 F FUGACIDAD (COMO SUBÍNDICE ES FASE).  
 FI FUGACIDAD DEL COMPONENTE I.  
 G ENERGÍA LIBRE DE GIBBS.  
 GR GRAMO  
 GMOL GRAMO-MOL.  
 H ENTAL PIA MOLAR DE LA MEZCLA.  
 Hc ALTURA DEL PICO CROMATOGRÁFICO (CM).  
 H<sup>o</sup>I ENTALPIA DEL COMPONENTE I EN EL ESTADO ESTÁNDAR.  
 H<sup>o</sup>I ENTALPIA MOLAR PARCIAL DEL COMPONENTE I.  
 Hg MERCURIO

KG	KILOGRAMO.
LOG	LOGARITMO BASE 10.
$\bar{M}_I$	PROPIEDAD MOLAR PARCIAL EXTENSIVA DEL COMPONENTE I.
M	PROPIEDAD EXTENSIVA DE UNA MEZCLA.
MA	MILI-AMPERES
MIN	MINUTO
ML	MILILITRO
MM	MILIMETROS
NI	COMPOSICIÓN EN MOLES DEL COMPONENTE I.
$P_i^o$	PRESIÓN DE VAPOR DEL COMPONENTE I.
$P_i$	PRESIÓN PARCIAL DEL COMPONENTE I.
P	PRESIÓN TOTAL DEL SISTEMA
PLG	PULGADA
R	CONSTANTE DEL GAS IDEAL
$S_i$	ENTROPIA MOLAR PARCIAL DEL CONSTITUYENTE I.
S	ENTROPIA.
SEG	SEGUNDO
$T_B$	TEMPERATURA DE EBULLICIÓN
T	TEMPERATURA
$T^*$	TEMPERATURA SUPUESTA.
V	VOLUMEN
$\bar{V}_I$	VOLUMEN MOLAR PARCIAL DEL CONSTITUYENTE I.
WI	PESO EN GRS. DEL COMPONENTE I.

- XI FRACCIÓN MOL DEL COMPONENTE I EN LA FASE LÍQUIDA.  
YI FRACCIÓN MOL DEL COMPONENTE I EN LA FASE VAPOR.  
ZI FACTOR DE COMPRESIBILIDAD DEL COMPONENTE I.  
 $\mu_i$  POTENCIAL QUÍMICO DEL COMPONENTE I.  
 $\gamma_i$  COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DEL COMPONENTE I.  
 $\alpha$  DERIVADA PARCIAL.
- (o) EL SOBRE ESCRITO ° ESTABLECE EL ESTADO ESTÁNDAR.

## BIBLIOGRAFIA

LIBROS:

1. KRELL-LUMF, "HANDBOOK OF LABORATORY DESTILLATION", ELSEVIER, (1963).
2. E. HÁLA, J. PICK, V. FRIED AND O. VILIM, "VAPOUR LIQUID EQUILIBRIUM", 2ND. ED., PERGAMON PRESS LTD, (1967).
3. ORION EDWIN SCHUPP III., TECHNIQUE OF ORGANIC CHEMISTRY (VOLUME XIII), "GAS CHROMATOGRAPHY", - - INTERSCIENCE PUBLISHERS, (1968).
4. ROBERT L. PECSOK, "MÉTODOS MODERNOS DE ANÁLISIS QUÍMICO (EXPERIMENTOS)", ED. LIMUSA, (1973).
5. REID, PRAUSNITZ, SHERWOOD., "THE PROPERTIES OF -- GASES AND LIQUIDS", Mc, GRAW-HILL 3RD. ED. (1977).
6. BALZHISER, R.E., "TERMODINÁMICA QUÍMICA PARA INGENIEROS", PRENTICE HALL INTERNATIONAL, (1974).
7. R.H. PERRY AND C.H. CHILTON., "CHEMICAL ENGINEERS HAND BOOK", Mc GRAW-HILL., 5 TH EDITION.
8. ERNEST J. HENLEY AND J.D. SEADER. "EQUILIBRIUM-STAGE SEPARATION OPERATIONS IN CHEMICAL ENGINEERING", ED. JOHN WILEY AND SONS.
9. GILBERT W. CASTELLAN. "FISICOQUÍMICA", ED. FONDO - EDUCATIVO INTERAMERICANO, S.A.
10. C.JUDSON KING. "SEPARATION PROCESSES", Mc GRAW-HILL BOOK COMPANY 2ND ED. (1980).

11. J.M. SMITH AND H.C. VAN NESS., "INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS", MC GRAW-HILL KOGA KUSHA, - L.T.D., 3A, ED.
12. J.M. PRAUSNITZ., "MOLECULAR THERMODYNAMICS OF FLUID-PHASE EQUILIBRIA", ED. PRENTICE-HALL, INC. (1969).
13. CHARLES D. HOLLAND., "FUNDAMENTALS OF MULTICOMPONENT -- DISTILLATION", MC GRAW-HILL BOOK COMPANY (1981).
14. I. WICHTERLE, J. LINEK, E. HALA., "VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA BIBLIOGRAPHY", ELSEVIER (1973).  
SUPPLEMENT I (1973-1975),  
SUPPLEMENT II (1976-1978).
15. DANIEL D. MC CRACKEN., "PROGRAMACIÓN FORTRAN IV", ED. LIMUSA (1977).
16. A. FREDENSLUND, J. GMEHLING, AND P. RASMUSSEN., "VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA USING UNIFAC (A GROUP CONTRIBUTION METHOD), ED. EL-SE VIER (1977).

REVISTAS.

17. R. ACOSTA G., E. RODRÍGUEZ R., P. DE LA GUARDIA M.,  
"EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR ISOBÁRICO PARA LOS SISTE-  
MAS ÉTER METILTERBUTÍLICO METANOL Y BENCANO - - -  
ACETONITRILLO", INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO, --  
ENERO-1980, No.1, PAG. 40.
18. R.T. THORAT, G.D. NAGESHWAR, AND O.S. MENE, "EXCESS  
THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE TERNARY SYSTEM ETHYL  
ACETATO-ETHANOL-2-ETHOXYETHANOL", JOURNAL OF - - -  
CHEMICAL AND ENGINEERING DATA, VOL. 24, No.4, 1979.
19. M. ROGALSKI AND S. MALANOWSKI,, "EBULLIOMETERS - - -  
MODIFIED FOR THE ACCURATE DETERMINATION OF VAPOUR-  
LIQUID EQUILIBRIUM." FLUID PHASE EQUILIBRIA, 5 (1980)  
97-112.
20. E. BAKER, R. CHADDOCK, R. LINDSAY, R. WERNER. - - -  
"EQUILIBRIA BETWEEN LIQUID AND VAPOUR IN THE SYSTEM -  
ETHANOL-CELLOSOLVE-WATER", INDUSTRIAL AND ENGINEERING  
CHEMISTRY, VOL. 31, No.10, PÁG. 1263 (OCTOBER, 1939).
21. E. BAKER, R. HUBBARD, J. HUGUET, S. MICHALOWSKI., - -  
"EQUILIBRIA IN THE SYSTEMS ETHANOL-WATER, ETHANOL-CELLO  
SOLVE ", INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, VOL.  
31, No. 10, PAG. 1260. (OCTOBER, 1939).
22. FURNAS C.C., LEIGHTON W.B., IND. ENG. CHEM. 29, 709 --  
(1937).

23. KEENETH J. MILLER., "BOILING POINT-COMPOSITION DIAGRAMS FOR THE SYSTEMS 2-ETHOXY-ETHANOL-ETHYL ACETATE AND 2-ETHOXY ETHANOL-PROPYL ACETATO", IND. ENG. CHEM. VOL. 3, No.2, PAG. 239 (1958).
24. J.D. Y KYJ, J. PAULECH, AND P. KLUCOVSKY, CHEM.ZVESTI 12, 543 (1958).
25. KOMAROVA, L.F. AND GARBER, YU. N., "SOME PHYSICAL - - PROPERTIES OF ETHERS OF DIHYDRIE ALCOHOL", ZH. ORG. KHIM. 1971, 7(12), 2507-9 (RUSS).
26. MIKHANT'ER, B.I.; MIKHANT'EVA, O.N.; MIKANT'EV, V.B.; AND VOISHCHEVA, O.V. "SOME DERIVATIVES OF ETHYLENE GLYCOLE, ZH. ORG. KHIM. 1972, 8(3), 446-9 (RUSS).
27. KAZUHITO KUSANO AND INGEMAR WADSO., "ENTHALPIES OF VAPORIZATION OF ORGANIC COMPOUNDS", ACTA CHEM. SCAND. 24 (1970) No.6 PAG. 2037-2042.
28. A.K. KALASY, G.D. NAGESHWAR, AND P.S. MENE., "EXCESS ENTHALPY OF WATER +2- ETHOXYETHANOL", J. CHEM. THERMODYNAMICS 1975, 7, 101-102.
29. HARUO NAKAYAMA, "TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE HEATS OF SOLUTION OF POLY(ETHYLENEGLYCOL) AND OF RELATED - - - COMPOUNDS", BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, VOL. 43, No. 6, 1683-1686 (1970).
30. YOHJI SHINDO AND KEIKOO KUSANO., "DESITIES AND REFRACTIVE INDICES OF AQUEOUS MIXTURES OF ALKOXY ALCOHOLS", J. CHEM. ENG. DATA, VOL. 24, No.2, 106-110, (1979).

31. LAXMAN S. PRABHUMIRASHI, "SELF ASSOCIATION BEHAVIOUR OF  $\alpha$ -W DIOL MONO ALKYL ETHERS", J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS. 2 1978 74 (9), 1567-72 (ENG).
32. L.S. PRABHUMIRASHI, "INFRARED STUDY AND THERMODYNAMICS OF HYDROGEN BONDING IN DIETHYLENE GLYCOL MONOALKYL - - ETHERS., J. CHEM SOC., FARADAY TRANS. 1976 VOL. 72 - - 10-12 PAG. 1721.
33. SERGIO CABANI., "THERMODYNAMIC STUDY OF DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS OF ORGANIC COMPOUNDS (PART 5 )", J. CHEM SOC., FARADAY TRANS. 1 1978, 74 (11), 2667, 2667-71 (ENG.).

#### TESIS:

34. MIGUEL ANGEL LEBARIO LARA, "PREPARACIÓN DEL ACETATO DEL ETER ETÍLICO DEL ETILENGLICOL MEDIANTE EL EMPLEO DE UN CATALIZADOR SÓLIDO", 1980.
35. JOSE LUIS FUENTES MENDOZA, "ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL - EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA METANOL-ACETATO DE METILO-ACETAL-DEHIDO", 1982.

#### PATENTE Y BOLETIN:

36. SAM H. JOHNSON JR. AND HOWARD N. WRIGHT JR., "PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF GLYCOL ETHER ACETATES", U.S. - PATENT 3, 700,726. (OCT. 24, 1972).
37. BOLETIN DE INFORMACIÓN TÉCNICA (ICC, 135 GIA) ,"SOLVENTE CELLOSOLVE", D.P.Q. UNIÓN CARBIDE INTER-AMÉRICA - INC.