

232



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**EQUILIBRIO DE FASES LIQUIDO LIQUIDO
EN SISTEMAS TERNARIOS**

T E S I S

Que para obtener el Título de
F I S I C O
presenta

ARTURO KERR RENDON

Asesor de Tesis: Dr. ARTURO TREJO RODRIGUEZ

México, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1989



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.

INDICE

RESUMEN	1
NOTACION	2
INTRODUCCION	4
CAPITULO I	7
a) Diagramas de fases liquido-liquido	8
b) Relaciones termodinamicas	12
c) El modelo NRTL	21
d) Correlación	27
CAPITULO II	30
a) Método experimental	31
b) Descripción de los equipos y materiales	37
c) Técnicas de ejecución	43
CAPITULO III	48
a) Evaluación de la calidad de la información experimental	49
b) Resultados experimentales y analisis	54
CONCLUSIONES	82
Apéndice 1	86
Apéndice 2	90
REFERENCIAS	91

RESUMEN

Se propone una variante del método de iso-propiedades para la determinación experimental de diagramas de fases líquido-líquido de sistemas ternarios. Con este método se obtuvieron los diagramas de fases de sistemas formados un alcano, un disolvente y un aromático a 25°C, 50°C y 75°C. Como alcanos se estudiaron n-heptano, cicloheptano y metilciclohexano; como disolventes sulfolano y n-metilpirrolidona; y como aromáticos tolueno y benceno. Los resultados se correlacionaron con el modelo NRTL (Non Random Two-Liquids). Para los sistemas con cicloheptano o metilciclohexano, sulfolano y tolueno se estudió la dependencia de los parámetros con la temperatura y se encontró que pueden existir varias funcionalidades. Se cotejaron los parámetros de los sistemas binarios obtenidos a partir de la correlación de varios sistemas ternarios hallándose diferencias significativas.

NOTACION

f	fugacidad
g	energía de Gibbs por mol
g^R	energía de Gibbs de exceso por mol en términos de x_1 y x_2
$g^{E\ddagger}$	energía de Gibbs de exceso por mol en términos de x_1, x_2 y T
g^M	energía de Gibbs de mezclado por mol
u_{ij}	energía de interacción entre las moléculas i y j
g^{oi}	energía de Gibbs residual
l	longitud de segmentos
m	número de líneas para correlación
n	número de moles
P	presión
x	fracciones molares
A	función de Helmholtz
C	número de componentes
D	determinante definido en la ecuación (20)
D'	determinante definido en la ecuación (21)
D^*	determinante definido en la ecuación (24 b)
$D^{\#}$	determinante definido en la ecuación (24 c)
F	número de fases
G	función de Gibbs
H	entalpía
K	coeficiente de distribución
L	número de grados de libertad
N	numero total de moles
P	punto plicque
Pe	punto de ebullición
PN	masa molecular relativa
R	constante universal de los gases
S	entropía
T	temperatura
TOT	punto de composición total
U	energía interna

Z	función objetivo dada por la ecuación (39)
ZZ	función objetivo dada por la ecuación (40)
a	actividad
α	parámetro de no aleatoriedad en el modelo NRTL
β	curva
γ	coeficiente de actividad
δ	variación virtual
$\langle \Delta x \rangle$	desviación global en fracción molar
L	límite de imprecisión
λ	parámetro de la ecuación NRTL definido en la ecuación (37)
n_D	índice de refracción de la línea D del sodio
μ	potencial químico
μ_{Null}	función de imprecisión en el método de Null
τ	parámetro del modelo NRTL
Ψ	relación del tamaño de las fases
ϕ	relación de una fase a la mezcla total
ϕ'	derivada de ϕ dada por la ecuación (45)
Subíndices	
i, j, k	indican el número de componente, fase o línea
i, 2, 3	indican el número de componente
l	l-ésimo valor de la variable
sup	fase superior
Superíndices	
E	exceso
I, II	indican de qué fase se trata
TOT, III, IV, V, ...	indican de qué sistema se trata
*	valor de referencia
^	calculadas
c	crítico
Números	
1, 2, 3	indican el número de componente
I, II	fases
III, IV, V, ...	sistemas

INTRODUCCION

En la naturaleza, lo raro es encontrar fenómenos en los que sólo tome parte una sustancia. En la gran mayoría de los procesos naturales intervienen mezclas que intercambian entre sí algunas de las sustancias de que se componen.

Cuando dos mezclas se encuentran en contacto existe la tendencia a intercambiar entre ellas sus constituyentes hasta que se alcanza el equilibrio. En estos fenómenos de transferencia de materia las mezclas que participan pueden estar en cualquier estado de agregación, encontrándose así varios tipos de equilibrio, entre ellos el equilibrio líquido-vapor, el sólido-líquido, el líquido-líquido, etc.

Este trabajo se enfoca al estudio experimental del equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios que consiste en determinar en que proporción se distribuyen los componentes de una mezcla ternaria dentro de cada una de las fases líquidas que se formen a determinada temperatura.

Al resolver este problema se puede elaborar un diagrama de fases líquido-líquido con el cual se pueden realizar interpolaciones y extrapolaciones de acuerdo a la información experimental disponible. Más adelante se ofrece una breve explicación de este tipo de diagramas.

Los diagramas de fases líquido-líquido isotérmicos, dadas tres sustancias puras, se pueden obtener de forma experimental o a través de modelos teóricos que de cualquier forma requieren de cierta información experimental, y proporcionan prácticamente todos los datos que se necesitan para un estudio exhaustivo del equilibrio de fases involucrado.

Numerosos son los trabajos que se han realizado en torno a esto, tanto de forma experimental como teórica. Los experimentales se enfocan a la determinación de diagramas de fases de múltiples ternas de compuestos, bajo diversas condiciones, mientras que los

teóricos se centran en la correlación y predicción de dichos diagramas.

Sin embargo, a pesar de todos los estudios realizados alrededor de esto no se cuenta todavía con un método seguro de predicción de los diagramas de fases líquido-líquido de mezclas ternarias. Por tal motivo, siempre resulta útil obtener de forma experimental diagramas de fases de sistemas aún no estudiados.

En este trabajo se propone una variante del método de isopropiedades para la determinación experimental de los diagramas de fases líquido-líquido de sistemas ternarios. Con este método se pretende obtener los diagramas de fases líquido-líquido de sistemas ternarios a tres temperaturas, que no han sido reportados antes en la literatura. Además, los datos experimentales se correlacionarán con el modelo NRTL para la energía de Gibbs de exceso, y se analizará el comportamiento de los parámetros del modelo respecto a la temperatura y a los sistemas binarios relacionados.

El trabajo presenta un doble interés en su realización. Primero está un aspecto técnico, pues la información que aquí se recabe servirá para la selección de disolventes de interés industrial en la separación de aromáticos por el proceso de extracción líquido-líquido con disolventes físicos. El proceso de extracción líquido-líquido se emplea como alternativa para la separación de compuestos mezclados cuando otros procesos resultan ineficientes.

Por otro lado, el estudio experimental de nuevos sistemas permite corroborar los resultados que se pudieran obtener con los modelos teóricos existentes. Si existe coincidencia los modelos adquieren mayor generalidad, y si existe discrepancia, ello motivará al mejoramiento de los modelos. No existe una teoría que ofrezca una expresión completamente satisfactoria para las funciones termodinámicas de sistemas complejos, para esto la vía experimental es un valioso recurso.

Los sistemas que se estudian son del tipo ALCANO + DISOLVENTE FÍSICO + AROMÁTICO, y los compuestos que se usan son los mostrados en la siguiente tabla a las temperaturas indicadas.

ALCANO	DISOLVENTE FÍSICO	AROMÁTICO	T/°C
n-heptano	sulfolano	tolueno	25
cicloheptano	n-metilpirrolidona	benzeno	50
metilciclohexano			75

La elección de estos compuestos se basa en lo siguiente: Se ha visto en trabajos previos (Bachan, 1976; Mondragón y Trejo 1986) que los disolventes físicos señalados en la tabla anterior pueden ser usados en la separación de los dos aromáticos citados y algunos hidrocarburos. Sin embargo, no se han estudiado las propiedades selectivas de dichos disolventes respecto a los isómeros del heptano en adición a esos aromáticos. Como ya se mencionó, contribuir a la evaluación de la capacidad de extracción y selectividad de los disolventes físicos es uno de los intereses de este trabajo.

CAPITULO I

a) DIAGRAMAS DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO

El fenómeno de inmiscibilidad en los líquidos se presenta en mezclas de algunas sustancias, y depende de la composición de la mezcla y de la temperatura.

El caso más simple se presenta cuando la mezcla está formada por dos sustancias puras. Cuando un sistema de este tipo está en equilibrio a una temperatura dada, cada fase tiene una composición determinada que no depende de la proporción total de las componentes de la mezcla.

De mayor complejidad son los sistemas de tres componentes. Para estos sistemas, a una temperatura dada, se puede generar un diagrama de fases como alguno de los mostrados en la figura 1. A continuación se explicarán la utilidad y propiedades de los diagramas triangulares para dar, más adelante, la interpretación de un diagrama de fases como el de la figura 1 (a) (la interpretación de los diagramas b-f de la figura 1 es totalmente análoga).

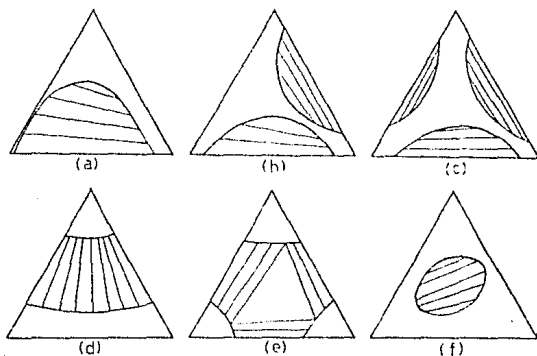


Figura 1

Diagramas de fases líquido-líquido en sistemas ternarios

Considérese primero una mezcla formada por tres componentes. Supóngase que en ella hay n_i moles del componente i ($i=1,2,3$) y que este sistema es cerrado. Entonces se dice que la concentración del componente i en dicha mezcla es

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^3 n_j} \quad (1)$$

De la expresión (1) se desprende que

$$\sum_{i=1}^3 x_i = 1 \quad (2)$$

Esta relación implica que en una mezcla ternaria sólo dos de las concentraciones son independientes, la tercera se determina a través de ella. Además de (1) y (2) se sigue que

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad (3)$$

Para representar las concentraciones de este tipo de mezclas se usa un diagrama triangular equilátero de altura unitaria como el mostrado en la figura 2. Cualquier punto en el interior o sobre la frontera del triángulo satisface las relaciones (2) y (3) debido a las propiedades geométricas de los triángulos. Es claro que los vértices representan a los componentes puros y las fronteras a las mezclas binarias.

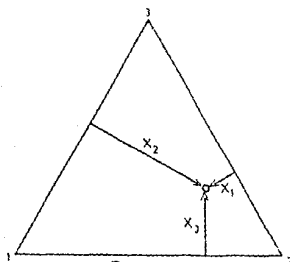


Figura 2
Diagrama triangular

En estos diagramas el resultado de mezclar una mezcla III con otra mezcla IV de composiciones diferentes (ver figura 3) se representa por el punto TOF que es colineal junto con los puntos III y IV, y que se encuentra a tal distancia de ellos que la proporción entre los segmentos l_1 y l_2 es igual a la proporción

que existe entre los tamaños de las mezclas iniciales, es decir

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{N^{IV}}{N^{III} - \omega_1^{IV}}, \quad (4)$$

donde N es el número de moles de la mezcla III o IV de acuerdo al superíndice; y además

$$x_i^{TOT} = \phi x_i^{III} + (1 - \phi) x_i^{IV}, \quad (5)$$

en donde $\phi = l_1 / (l_1 + l_2)$.

En el caso del diagrama de fases de la figura 4, la curva III-P-IV, llamada curva binodal o curva de solubilidad, divide al diagrama triangular en dos regiones. En una de ellas coexisten dos fases líquidas en equilibrio, y en la otra sólo hay una fase líquida según se indica en la figura.

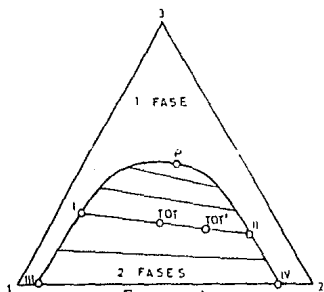


Figura 4

Diagrama de fases

por los puntos I y II. Por eso, el segmento comprendido entre los puntos I y II se denomina recta de reparto, línea de unión o línea de equilibrio, y los puntos I y II, puntos extremos de éstas. La

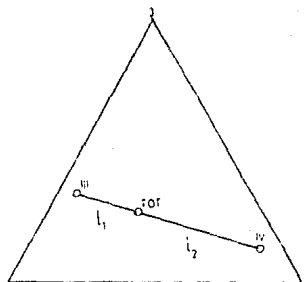


Figura 3

Combinación de mezclas

Supóngase que un sistema tiene una composición dada por el punto TOT dentro de la región de dos fases. Cuando el sistema está en equilibrio, una de las fases tendrá la composición dada por el punto I, y la otra fase tendrá la composición dada por el punto II. Por otro lado, cualquier sistema cuya composición total esté dada por un punto TOT' que se encuentre sobre el segmento I-II, también se separará en dos fases cuyas composiciones estarán dadas

proporción que existe entre el tamaño de las fases está regida por las ecuaciones (4) y (5).

El punto P se llama punto pliegue y es el punto hacia el cual convergen los puntos extremos de las líneas de equilibrio.

En un gran número de casos, una de las fases tiene mayor densidad que la otra, lo que ocasiona que aquella permanezca en la parte inferior del sistema, mientras que la otra lo hace en la parte superior. Se habla entonces de una fase superior y una fase inferior. En general las propiedades de una fase difieren de las de la otra fase, lo cual permite distinguirlas fácilmente.

b) RELACIONES TERMODINAMICAS

Desde el punto de vista de la termodinámica el problema del equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios se plantea en la forma siguiente. Considérese un sistema cerrado por paredes diatérmicas, de volumen variable, compuesto por tres sustancias que no reaccionen químicamente y en el que coexisten dos fases líquidas homogéneas. En esencia, el problema es conocer en que estado de equilibrio se encuentra el sistema.

Para tal efecto se selecciona un grupo de variables termodinámicas que definan cualquier estado de equilibrio del sistema. Estas variables pueden ser: $x_i^{TOT}, x_i^I, x_i^{II}$, ($i=1,2$) p^I, p^{II}, T^I, T^{II} ; en donde x representa la fracción molar del componente i , y los superíndices indican si se trata de la composición total (TOT), de la fase I (I), o de la fase II (II); p , presión; y T , temperatura; ya que como se verá más adelante las condiciones del equilibrio se expresan en términos de estas variables. Existen otras variables que podrían considerarse, pero desde el punto de vista práctico, éstas son las más adecuadas, pues pueden relacionarse fácilmente con el experimento.

El problema se simplifica cuando se toma en cuenta la regla de las fases de Gibbs. La regla de las fases establece que para un sistema con F fases y C componentes se satisface la ecuación

$$L + F = C + 2, \quad (6)$$

donde L es el número de grados de libertad o variables intensivas independientes que caracterizan completamente al estado del sistema.

Debe aclararse que para que (6) se satisfaga, los siguientes hechos deben presentarse (Prausnitz et al. 1986):

- 1) el sistema es cerrado;
- 2) el sistema se encuentra en estado de equilibrio;
- 3) entre dos fases contiguas existe libre intercambio de materia;

- 4) no existen reacciones químicas;
- 5) todas las fases son homogéneas; y
- 6) los efectos tales como campos externos (eléctricos, magnéticos o gravitacionales), tensiones superficiales, etc. son despreciables.

De acuerdo a lo anterior, el número de grados de libertad del sistema considerado es tres, es decir, tres variables intensivas independientes caracterizan completamente al estado del sistema. La elección de las variables que se tomen como grados de libertad está estrechamente relacionada con las variables que se desean conocer y con las relaciones que entre ellas existan. Por ejemplo, como la presión es una variable que influye muy poco en el equilibrio líquido-líquido, dada la baja compresibilidad de los líquidos (lejos de las regiones críticas) (Kirillin *et al.* 1976), no es muy útil para fines prácticos determinar su valor, por lo cual no sería conveniente tomarla como un grado de libertad.

Las relaciones entre las variables se deducen de las características de los estados de equilibrio que están dadas por cualquiera de las ecuaciones siguientes:

$$(\delta U)_{S, V, n_i} = 0, \quad (7 \text{ a})$$

$$(\delta G)_{T, P, n_i} = 0, \quad (7 \text{ b})$$

$$(\delta H)_{S, P, n_i} = 0, \quad (7 \text{ c})$$

$$(\delta A)_{T, V, n_i} = 0, \quad (7 \text{ d})$$

en donde U es la energía interna, G es la función de Gibbs, H es la entalpía, A es la función de Helmholtz y δ representa una variación infinitesimal, bajo las restricciones impuestas en cada caso (García-Collin, 1986).

De cualquiera de las ecuaciones (7) se deduce que las características del equilibrio son:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (i=1, 2, \dots, C), \quad (8 \text{ a})$$

$$T^I = T^{II}, \quad (8 \text{ b})$$

$$P^I = P^{II}. \quad (8 \text{ c})$$

Por tratarse aquí de fases líquidas, la última de las ecuaciones (8) es de poca utilidad porque la presión tiene escasos efectos sobre los líquidos. Quedan por lo tanto las dos primeras, de las cuales la que involucra los potenciales químicos (μ_i) necesita un desarrollo mayor, puesto que la termodinámica no proporciona ninguna información acerca de la forma funcional de las funciones termodinámicas respecto a las otras variables.

Aun cuando el potencial químico tiene un significado claro en el equilibrio de fases, es más práctico trabajar con conceptos menos abstractos y que puedan ser relacionados fácilmente con la realidad física. Teniendo en mente esta idea, se introducen la fugacidad (f), la actividad (a) y el coeficiente de actividad (γ) mediante las relaciones siguientes:

$$\mu_i - \mu_i^\circ \equiv RT \ln (f_i/f_i^\circ), \quad (9)$$

$$a_i \equiv f_i/f_i^\circ, \quad (10)$$

$$\gamma_i \equiv a_i/x_i, \quad (11)$$

donde los superíndices ($^\circ$) indican que se trata de un valor de referencia y x es la concentración molar del componente i .

Con estas definiciones las ecuaciones (8 a) se transforman en

$$f_i^I = f_i^{II}, \quad (12)$$

o equivalentemente en

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II}, \quad (13)$$

suponiendo que los valores de referencia son los mismos o que se tomaron a la misma temperatura (Prausnitz et al. 1986).

Por otro lado, los coeficientes de actividad se relacionan con la energía de Gibbs de exceso molar (g^E) para un sistema homogéneo por las ecuaciones

$$\left[\frac{\partial g^E}{\partial x_i} \right]_{T, p, n_i} = RT \ln \gamma_i, \quad (14)$$

$$g^s = RT \sum_{i=1}^M x_i \ln \gamma_i, \quad (15)$$

$$g^s = g^M - g^{int}, \quad (16)$$

donde g^M es la energía de Gibbs de mezclado por mol y g^{int} es la energía de Gibbs por mol de una disolución ideal bajo las mismas condiciones de presión, temperatura y composición (Novack *et al.* 1987). Una disolución líquida es ideal cuando, a presión y temperatura constantes, la fugacidad de cada componente es proporcional a su concentración en fracción molar (Prausnitz *et al.* 1986).

Dada g^s se pueden encontrar los coeficientes de actividad:

$$\gamma_i = \exp \left(\frac{1}{RT} \frac{\partial g^s}{\partial x_i} \right), \quad (17)$$

Se tienen entonces dos conjuntos: uno de variables que se desean conocer (T , x_i^{TOT} , x_i^I , x_i^{II}), y otro de relaciones independientes entre ellas. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede proceder a seleccionar las variables que se usen como grados de libertad. Estos pueden ser:

- i) dos concentraciones totales y la temperatura, o
- ii) una de las concentraciones totales, una de las concentraciones de alguna de las fases y la temperatura.

Existen otras variables que son de interés práctico, además de las que se usan como grados de libertad, tales como las concentraciones de las fases. Dado cualquiera de los conjuntos de grados de libertad (i) o (ii) las variables restantes pueden encontrarse resolviendo el sistema de ecuaciones (18), que es una combinación de relaciones de balance de materia con características del equilibrio:

$$\sum_{i=1}^M x_i^{TOT} = 1, \quad (18 a)$$

$$\sum_{i=1}^M x_i^I = 1, \quad (18 b)$$

$$\sum_{i=1}^3 x_i^{II} = 1, \quad (18 c)$$

$$x_i^{TOT} = \phi x_i^I + (1-\phi) x_i^{II}, \quad i=1,2,3, \quad (18 d)$$

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II}, \quad i=1,2,3. \quad (18 e)$$

Sin embargo, los valores de las variables así obtenidos pueden no ser los correspondientes al estado de equilibrio más estable, ya que aunque se ha supuesto la existencia de dos fases, es posible que a la función de Gibbs de exceso dada correspondan, para los valores de los grados de libertad fijados, una o tres fases. En efecto, los valores de las variables determinarán un estado de equilibrio, pero existen varios tipos de equilibrio: estable, inestable y metaestable. Se necesita entonces, una relación que permita conocer a qué tipo de equilibrio pertenece el estado que se determine con las condiciones anteriores.

La estabilidad se determina por las restricciones de los procesos a que se someta el sistema. En este caso dichas restricciones se toman como: $p = \text{constante}$; $T = \text{constante}$; $n_i^{TOT} = \text{constante}$ ($i=1,2,3$).

El fundamento de tales condiciones obedece a fines prácticos y es el siguiente:

1) $p = \text{constante}$. La presión no ejerce mucha influencia sobre este equilibrio, por lo tanto en un gran intervalo de presiones el equilibrio es el mismo, lo que implica que las otras variables no dependen de la presión.

2) $T = \text{constante}$. Esta condición se impone porque los diagramas de fases son más útiles a temperatura constante desde un punto de vista práctico.

3) $n_i^{TOT} = \text{constante}$. Es la condición de que el sistema sea cerrado y no existan reacciones químicas en él.

El potencial termodinámico adecuado a las restricciones anteriores es la función de Gibbs, y la condición que indica si el estado de equilibrio es estable es que tenga un mínimo:

$$(\delta G)_{T,p,n_i} = 0, \quad (19 a)$$

$$(\delta^2 G)_{T,p,n_i} \geq 0, \quad (19 b)$$

Como se indicó antes, la ecuación (19 a) es la caracterización del estado de equilibrio. La desigualdad (19 b) es la condición de que el punto crítico dado por (19 a) sea un mínimo. Puede demostrarse que la restricción (19 b) es equivalente a

$$D \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} \geq 0, \quad (20)$$

si además todos los menores son positivos (Novack et al., 1987, Boberg, 1959). De aquí se desprende que si $D < 0$, el sistema no es estable y se separará en dos fases (Michelsen, 1982).

La condición (20) también es equivalente a la siguiente (Novack et al., 1987, Prigogine y Defay 1954):

$$D' \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} & \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \\ \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} & \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \end{vmatrix} \geq 0, \quad (21)$$

que a su vez es equivalente a

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right)_{T,p,\mu_1} \geq 0, \quad (22)$$

lo cual implica que para que un sistema sea estable una gráfica de μ_2 como función de n_2 , a T, p, μ_1, n_1 constantes, no debe tener puntos extremos (ni máximos ni mínimos). En una gráfica de μ_2 en función de n_2 se pueden tener los casos mostrados en la figura 5. La curva \mathcal{C}^1 siempre tiene pendientes positivas por lo cual

$\left[\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right]_{T,P,\mu_1} > 0$, y el sistema

siempre es estable. La curva μ_2^2

tiene un punto crítico en n_2^c , pero no es ni máximo ni mínimo

por lo cual $\left[\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right]_{T,P,\mu_1} = 0$, y

$\left[\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial n_2^2} \right]_{T,P,\mu_1} = 0$, pero además

$\left[\frac{\partial^3 \mu_2}{\partial n_2^3} \right]_{T,P,\mu_1} \neq 0$, para que sea

un punto de inflexión.

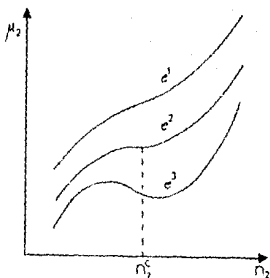


Figura 5
 μ_2 en función de n_2

El punto para el cual se satisface que

$$\left[\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right]_{T,P,\mu_1} = 0, \quad (23 a)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial n_2^2} \right]_{T,P,\mu_1} = 0, \quad (23 b)$$

$$\left[\frac{\partial^3 \mu_2}{\partial n_2^3} \right]_{T,P,\mu_1} \neq 0, \quad (23 c)$$

se llama punto crítico del sistema o punto pliegue. Puede demostrarse que las condiciones (23) son equivalentes a las siguientes (Novack et al., 1987):

$$D = 0, \quad (24 a)$$

$$D^* = \left[\frac{\partial D}{\partial x_1} \right] \left[\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right] - \left[\frac{\partial D}{\partial x_2} \right] \left[\frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} \right] = 0, \quad (24 b)$$

$$D^* = \left(\frac{\partial D^*}{\partial x_1} \right) \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \right) - \left(\frac{\partial D^*}{\partial x_2} \right) \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} \right) > 0, \quad (24 c)$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} > 0, \quad (24 d)$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} > 0. \quad (24 e)$$

Un análisis de mayor profundidad muestra que cuando $D^* < 0$ el punto pliegue no es estable (Novack *et al.* 1987). En este caso, no solo existirá una región de dos fases, sino además una de tres fases (ver figura 6).

Finalmente la curva \mathcal{E} (figura 5) presenta una región con pendientes negativas, lo que implica inestabilidad del sistema. El estado más estable se alcanza cuando el sistema se divide en dos fases (o posiblemente en tres si el punto pliegue resulta ser inestable). Un sistema en dos fases es estable si cuando está en equilibrio cada fase es estable (Michelsen, 1982).

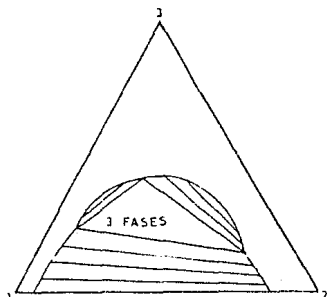


Figura 6
Sistema con tres fases

Los puntos para los cuales se satisface la igualdad en la relación (20) forman una curva llamada espinodal. La curva espinodal separa la región de inestabilidad de la de metaestabilidad, y es tangente a la curva binodal solo en el punto pliegue. Novack *et al.* (1987) sugieren para la verificación de la no existencia de una región de tres fases, dada la función de Gibbs de un sistema, calcular D^* sobre

la curva espinodal. Si solo en un punto $D^* = 0$, entonces no existirá una región de tres fases. Con estos criterios se puede saber cual de los equilibrios es el más estable: el de una, dos o tres fases.

c) EL MODELO NRTL

Como se mostró en la sección anterior, dada la función de Gibbs de un sistema de composición total conocida se puede conocer en cuantas fases se separará, y cuáles serán las composiciones de cada fase a una temperatura dada. Es claro que considerando varios sistemas de composición total conocida, a una temperatura dada, el diagrama de fases estará determinado.

El problema es, por lo tanto, encontrar la función de Gibbs para un sistema dado, lo cual se puede conseguir a través de la correlación de datos experimentales del equilibrio líquido-líquido con los modelos propuestos para G con base en teorías microscópicas.

Entre los modelos propuestos para la función de Gibbs de exceso se encuentran los siguientes: Expansión de Wohl, Van Laar, Margules, Redlich-Kister, Wilson, NRTL (Non Random Two-Liquids), UNIQUAC (UNIversal QUasi-chemical Activity Coefficients). Algunos de estos modelos sirven para predecir los diagramas de fases líquido-líquido de sistemas ternarios a partir de los sistemas binarios que conformen al sistema ternario, aunque los resultados no siempre son satisfactorios. La esencia de los modelos antes mencionados se resume en la tabla 1.

Se ha encontrado que los modelos NRTL y UNIQUAC son los que correlacionan y predicen con mayor exactitud los diagramas de fases, incluso de sistemas multicomponentes (Sorensen et al.1979).

En este trabajo el modelo usado para la correlación de los datos experimentales fue el modelo NRTL que a continuación se describirá brevemente en base al artículo de Fenon y Prausnitz (1968).

En este modelo se considera que la relación entre las fracciones molares locales x_{1i} de moléculas 1, y x_{2i} de moléculas 2 que están en la vecindad inmediata de una molécula 1 es

TABLA I. MODELOS PARA LA FUNCION DE GIBBS DE EXCESO.

FUNCION DE GIBBS DE EXCESO

COMENTARIOS

Expansión de Wohl

$$g^E = RT(x_1q_1 + x_2q_2) = 2a_{12}z_1z_2 + 3a_{112}z_1^2z_2 + 3a_{122}z_1z_2^2 + 4a_{111}z_1^3z_2 + 4a_{112}z_1^2z_2^2 + \dots$$

$$z_1 = \frac{x_1q_1}{(x_1q_1 + x_2q_2)} \quad z_2 = \frac{x_2q_2}{(x_1q_1 + x_2q_2)}$$

Escrita para el caso binario. Las q son volúmenes efectivos y las a son parámetros de interacción molecular. De esta ecuación se desprenden con algunas simplificaciones las ecuaciones de Van Laar, de Margules y de Scatchard-Hamer. Es generalizable al caso multi-componente, pero a costa de una reducción de parámetros de interacción multi-componente. (Prausnitz et al. 1999)

Redlich-Kister

$$g^E = x_1x_2\{B_{12} + C_{12}(x_1 - x_2) + D_{12}(x_1 - x_2)^2 + \dots\}$$

$$2.3RT \quad + x_2x_3\{B_{23} + C_{23}(x_2 - x_3) + D_{23}(x_2 - x_3)^2 + \dots\}$$

$$+ x_1x_3\{B_{31} + C_{31}(x_3 - x_1) + D_{31}(x_3 - x_1)^2 + \dots\}$$

$$+ x_1x_2x_3\{C + D_1x_1 + D_2x_2 + \dots\}$$

donde B, C, D, \dots son coeficientes ternarios y B_{12} y C_{12} son coeficientes binarios. Generalmente solo se rellenan los coeficientes binarios para el correlaciona bien los sistemas ternarios que tienen un solo sistema binario parcial nante miscible y cuya región de inmiscibilidad es pequeña (Roberts, 1991).

Wilson

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_{i=1}^m x_i \ln \left[\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ji} \right]$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[- \frac{\lambda_{ji} - \lambda_{ij}}{RT} \right]$$

donde v_i y v_j son los volúmenes molares líquidos de los componentes puros y las λ_{ij} son energías de interacción molecular. Los parámetros por cada binario. Se puede usar en la predicción de sistemas ternarios a partir de datos de los sistemas binarios (Prausnitz et al. 1999).

NRTL

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \frac{\sum_{j=1}^c \tau_{ji} \tilde{g}_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^c \tilde{g}_{ki} x_k}$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ij}}{RT} \quad \tilde{g}_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji})$$

$$g_{ji} = g_{ij}; \alpha_{ji} = \alpha_{ij}; \alpha_{ii} = 0; \tau_{ii} = 0$$

Tres parámetros por cada binario. Se pueden representar la correlación del EEL de sistemas binarios ternarios. Los resultados de predicciones de EEL de sistemas ternarios es cualitativamente buena (Roberts et al. 1991).

TABLA 1. MODELOS PARA LA FUNCION DE GIBBS DE EXCESO (CONTINUACION).

FUNCION DE GIBBS DE EXCESO

COMENTARIOS

UNIQUAC

$$G^E = G_{comb}^E + G_{s,s}^E$$

$$\frac{G_{comb}^E}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \sum_{i=1}^c q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i}$$

$$\frac{G_{s,s}^E}{RT} = - \sum_{i=1}^c q_i x_i \ln \left[\sum_{j=1}^c \theta_j \tau_{ji} \right]$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^c r_j x_j} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^c q_j x_j}$$

$$\tau_{ji} = \exp \left[- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right] \quad z=10$$

r y q son constantes de la estructura molecular de los componentes puros.

Donnenfeld et al. (1979) muestran que los mejores resultados que la ecuación NRTL con los parámetros ajustables.

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-\alpha_{12} g_{21}/RT)}{x_1 \exp(-\alpha_{12} g_{11}/RT)} \quad (25 a)$$

donde g_{21} y g_{11} son respectivamente energías de interacción entre pares de moléculas 1-2 y 1-1 ($g_{21} = g_{12}$); x_1 y x_2 son las fracciones molares totales de la mezcla; α_{12} es una constante característica de la no aleatoriedad de la mezcla, independiente de la temperatura; T es la temperatura; y R la constante universal de los gases.

Análogamente para moléculas 1 y 2 en la vecindad de una molécula 2

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-\alpha_{12}(g_{12}/RT))}{x_2 \exp(-\alpha_{22}(g_{22}/RT))} \quad (25 \text{ b})$$

y las fracciones locales se relacionan por las ecuaciones:

$$x_{21} + x_{11} = 1 \quad \text{y} \quad (26 \text{ a})$$

$$x_{22} + x_{12} = 1 \quad (26 \text{ b})$$

De las ecuaciones (25 a) y (26 a) se obtiene para la fracción molar local x_{21} que

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp(-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})/RT)}{x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})/RT)} \quad (27 \text{ a})$$

Una ecuación similar se obtiene para x_{12} de las ecuaciones (25 b) y (26 b):

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp(-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})/RT)}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})/RT)} \quad (27 \text{ b})$$

Ahora se considera que existen dos clases de bloques: uno para moléculas 1 y uno para moléculas 2 (ver figura 7).

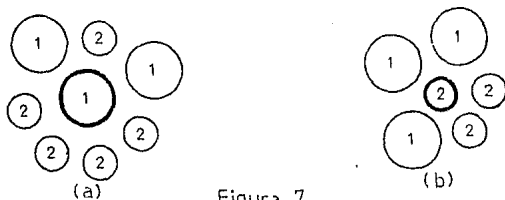


Figura 7

Tipos de bloques moleculares en el modelo NRTL

Para bloques con una molécula 1 en el centro la energía residual de Gibbs (esto es, comparada con la del gas ideal a la misma presión, temperatura, y composición) es la suma de todas las energías de Gibbs residuales correspondientes a todas las interacciones de dos cuerpos experimentadas por la molécula central 1. La energía de Gibbs residual para un bloque con una

molécula 1 en su centro es $g^{(1)}$ y esta dada por:

$$g^{(1)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} \quad (28)$$

Si se considera un líquido puro, $x_{11} = 1$ y $x_{21} = 0$. En este caso, la energía de Gibbs residual para un bloque con una molécula 1 en su centro, $g_{11}^{(1)}$, es:

$$g_{11}^{(1)} = g_{11} \quad (29)$$

Análogamente para bloques con una molécula 2 en su centro

$$g^{(2)} = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22} \quad (30)$$

Y

$$g_{22}^{(2)} = g_{22} \quad (31)$$

La energía de Gibbs de exceso por mol para una solución binaria es la suma de dos cambios en la energía de Gibbs residual: primero, el de la transferencia de x_1 moléculas de un bloque del líquido puro 1 a un bloque de la solución, $(g^{(1)} - g_{11}^{(1)})x_1$, y segundo, el de transferencia de x_2 moléculas de un bloque de líquido puro 2 a un bloque 2 de la solución, $(g^{(2)} - g_{22}^{(2)})x_2$. Por lo tanto

$$g^E = x_1(g^{(1)} - g_{11}^{(1)}) + x_2(g^{(2)} - g_{22}^{(2)}) \quad (32)$$

Substituyendo las ecuaciones (26 a), (26 b), (28), (29), (30) y (31) en la ecuación (32), se obtiene

$$g^E = x_1 x_{21} (g_{21} - g_{11}) - x_2 x_{12} (g_{12} - g_{22}) \quad (33)$$

donde x_{21} y x_{12} están dadas por las ecuaciones (27).

La ecuación (33) acoplada a las ecuaciones (27) es la llamada ecuación NRTL (non-random two liquids). Para generalizar esta ecuación al caso multicomponente, se consideran únicamente interacciones de dos cuerpos, y se consideran a x_j y x_k como las fracciones molares de moléculas j y k respectivamente, en la vecindad inmediata de una molécula i . Entonces, x_{ji} y x_{ki} están relacionadas por

$$\frac{x_{ji}}{x_{ki}} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ij} g_{ji}/RT)}{x_k \exp(-\alpha_{ik} g_{ki}/RT)} \quad (34)$$

que es la forma general de las ecuaciones (25), resultando para la energía de Gibbs de exceso por mol

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^C x_i \frac{\sum_{j=1}^C \tau_{ji} \bar{V}_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^C \bar{V}_{ki} x_k} \quad (35)$$

donde C es el número de componentes del sistema y

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ij}}{RT} \quad (36)$$

$$\bar{V}_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}) \quad (37)$$

$$g_{ji} = g_{ij} \quad (38 a)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (38 b)$$

$$\alpha_{ii} = 0 \quad \text{y} \quad (38 c)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (38 d)$$

De esta forma, para cada sistema binario existen tres parámetros que determinan a la función de Gibbs de exceso a una temperatura dada.

Los parámetros α_{ij} se fijan de acuerdo a las reglas propuestas por Renon y Prausnitz (1968). Para sistemas binarios cuyos componentes son esencialmente inmiscibles, y para aquellos cuyos componentes son un hidrocarburo saturado y un líquido polar no asociados, $\alpha_{12} = 0.2$.

Por otra parte se encuentra que las diferencias $(g_{ji} - g_{ij})$ dependen linealmente de la temperatura en los sistemas que contienen una sustancia polar y un hidrocarburo (Renon y Prausnitz, 1968).

d) CORRELACION

De acuerdo con lo anterior, si se conocen los nueve parámetros ($\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{23}, \tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{13}, \tau_{21}, \tau_{22}, \tau_{31}$) de la función de Gibbs de exceso del modelo NRTL para un sistema ternario, puede generarse el correspondiente diagrama de fases. De forma inversa, si se conoce el diagrama de fases, pueden encontrarse unos parámetros α_{ij} y τ_{ij} que lo reproduzcan.

El método de correlación usado aquí consiste en minimizar la función objetivo Z:

$$Z = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^2 \sum_{k=1}^3 (x_{i,j,k} - \hat{x}_{i,j,k})^2 \quad (39)$$

donde x_{ij} es la fracción molar del componente i de la fase j de la línea de equilibrio k experimental, \hat{x}_{ij} de la línea calculada, y m es el número de líneas que se toman en cuenta para el ajuste.

Minimizar Z es equivalente a minimizar ZZ:

$$ZZ = 100 \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^2 \sum_{k=1}^3 (x_{i,j,k} - \hat{x}_{i,j,k})^2}{6m}} \quad (40)$$

que es la función objetivo propuesta por Varhegyi y Eon (1977), y que en cierta forma minimiza la distancia entre los puntos extremos experimentales y calculados de ambas fases.

Los parámetros que se ajustan (α_{ij} y τ_{ij}) quedan involucrados dentro de \hat{x}_{ij} . Se dan primeras aproximaciones a esos parámetros y con ellos se encuentran las \hat{x}_{ij} resolviendo las ecuaciones (19) u otras equivalentes. Aquí se emplea el método de Null para encontrarlas (Novak et al. 1987).

Considérese una mezcla de un mol de composición total x_1^{TOT} , x_2^{TOT} ($x_1^{TOT} + x_2^{TOT} = 1 - x_3^{TOT}$), que se separa en dos fases líquidas de composiciones $(x_1, x_2)^I$, y $(x_1, x_2)^{II}$. De las ecuaciones (18 d):

$$x_1^{TOT} = \phi x_1^I + (1 - \phi) x_1^{II} \quad (18 d)$$

y (18 e):

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (18 e)$$

se sigue que

$$x_i^{II} = \frac{\lambda^{TOT}}{1 + \phi (K_i - 1)} \quad (41)$$

donde se ha introducido el coeficiente de distribución K_i definido como

$$K_i = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \left[\frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I} \right] \quad (42)$$

El cálculo consiste de los pasos siguientes:

1) Se toman primeras aproximaciones para la fase I: $(x_i^I)^1$, y para ϕ : ϕ^1 .

2) Se calcula $(x_i^{II})^1$ con la relación (18 d).

3) Con los parámetros dados para el modelo y las $(x_i^I)^1$ y $(x_i^{II})^1$ se calcula $K_i^1 = \left[\frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I} \right]^1$.

4) Con K_i^1 se encuentran las $(x_i^{II})^2$ de la relación (41). Si ϕ^1 no es parte de la solución buscada, puede ocurrir que las $(x_i^{II})^2$ queden fuera del triángulo de concentraciones. Se tiene que verificar entonces que $\sigma_{Null} = \sum_{i=1}^2 (x_i^{II})^2 - 1$ sea menor que cierto valor fijado como límite de imprecisión ϵ , esto es

$$|\sigma_{Null}| < \epsilon \quad (43)$$

Si esto ocurre, se prosigue con el paso 5; de lo contrario, se busca un nuevo valor para ϕ usando el método de Newton-Raphson:

$$\phi^{i+1} = \phi^i - \frac{\sigma_{Null}}{\phi^i} \quad (44)$$

$$\phi^i = \frac{\sum_{i=1}^2 x_i^{TOT} (K_i - 1)}{(1 + (K_i - 1)\phi^i)^2} \quad (45)$$

y se encuentran nuevos valores de $(x_i^{II})^2$ hasta que (43) quede satisfecha.

5) Se calcula $(x_i^{II})^2$ con la ecuación (46):

$$x_i^{II} = K \cdot x_i^{II} \quad (46)$$

Si la composición de la fase I así obtenida no coincide con la usada en el paso 3) para el cálculo de K. (esto es, si $(x_i^{II})^2 \neq (x_i^I)^2$ con la imprecisión permitida), entonces el cálculo se repite desde 3). De otra forma el cálculo queda completo.

Con los valores de x_i^I y x_i^{II} obtenidas (que son las $\hat{x}_{1,1}$ y $\hat{x}_{1,2}$ de la ecuación (39)), se puede calcular Z. Si para esos valores Z no es mínima, se dan nuevos valores a los parámetros del modelo usando por ejemplo un método de minimización "Quasi-Newton".

Una vez minimizada Z es necesario verificar que los parámetros obtenidos reproduzcan con la mayor aproximación posible al diagrama de fases. Los aspectos que se consideran para verificar ésto son los siguientes:

1) Los puntos extremos de las líneas calculadas deben estar lo más cercano posible a los experimentales.

2) Los puntos extreros de las líneas calculadas deben ser estables.

3) No deben generarse regiones de dos o tres fases donde no existan.

4) El punto pliegue calculado debe ser estable.

La minimización de Z asegura que el punto 1 sí se satisface. El análisis de estabilidad de la sección (b) sirve para verificar los otros tres puntos. Las expresiones de las funciones requeridas para el análisis se dan en el apéndice 1, y en el apéndice 2 se muestra un diagrama que indica la secuencia seguida en los programas de computación empleados.

CAPITULO II

a) METODO EXPERIMENTAL

Para la determinación experimental de los diagramas de fases líquido-líquido de sistemas ternarios existen varias técnicas, entre ellas están las siguientes:

1) Análisis por cromatografía de gases. Se preparan mezclas con dos fases en equilibrio y a cada una se le analiza por cromatografía. La cromatografía se basa en la separación de los compuestos de una mezcla por procesos de partición al interactuar cada compuesto con una fase estacionaria. Una vez separados, los compuestos generan en los detectores una señal proporcional a su concentración. Este método proporciona directamente los puntos extremos de las líneas de equilibrio, pero dependiendo de la respuesta de los componentes del sistema a los detectores, el proceso de determinación de las composiciones se puede complicar demasiado.

2) Iso-propiedades. Se obtiene la curva binodal por el método de titulación como se describe mas adelante, y se determinan los valores de alguna propiedad para las mezclas que forman dicha curva. Esta propiedad debe depender de la composición; sea, por ejemplo, el índice de refracción. Se mide el índice de refracción de la fase I de una mezcla de composición dada por el punto "TOT" (ver figura 8), y se compara con el índice de refracción de los puntos de la curva binodal. Si, por ejemplo, el punto I (figura 8) tiene el mismo índice de refracción, entonces la línea que pasa por

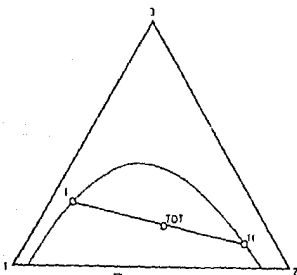


Figura 8

Una línea de equilibrio

los puntos I y "TOT" será una línea de equilibrio.

El método empleado en este trabajo es el que se describe a continuación. Primero se determina la curva binodal por el método de titulación, que consiste en lo siguiente: Se verifica cuáles de los tres sistemas binarios que conforman al ternario son parcialmente miscibles (ya sea revisando la literatura, o preparando varias mezclas de diferente composición y observando si el sistema tiene una o dos fases).

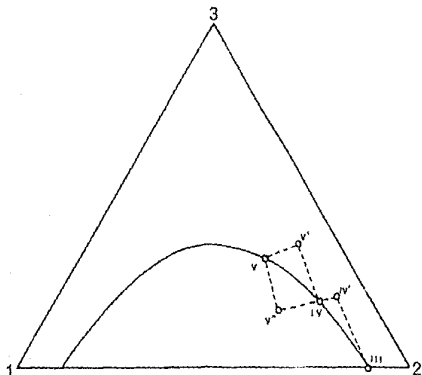


Figura 9. Método de titulación

51. Si el sistema binario 1-2 (figura 9) es parcialmente miscible entonces, a cierta cantidad del componente 2 se agregan pequeñas gotas del componente 1, hasta que una de las gotas agregadas ya no se mezcla completamente. El punto que representa al sistema se irá trasladando desde el vértice 2 (cuando no se había agregado todavía ninguna gota del componente 1) hasta el punto III, cuyas concentraciones se pueden conocer ya que se

conoce la cantidad del componente 1 agregado y la cantidad del componente 2 con la que se inició. El punto III pertenece a la curva binodal.

§2. A esta mezcla (III) se agrega cierta cantidad del componente 3. El resultado será la mezcla dada por el punto IV' que no pertenece a la curva binodal y que está en la región de una fase.*

§3. Ahora se agrega gota por gota el compuesto 1 hasta que una de las gotas agregadas ya no se solubilice totalmente, en ese momento la mezcla tiene la composición dada por el punto IV, que sí pertenece a la curva binodal.

De la misma forma se puede llegar al punto V pasando por el punto V'. También es posible llegar al punto V pasando por el punto V'', agregando a la mezcla IV cierta cantidad del componente 1, y después agregando el componente 2 hasta observar la desaparición de una de las fases y quedar con una de las fases en el punto V.

Por supuesto que no es necesario iniciar el proceso desde el vertice 2; se puede preparar una mezcla de composición conocida y a partir de ella, continuar con la determinación de la curva binodal como ya se ha descrito.

§4. El mismo procedimiento se repite intercambiando los papeles de los compuestos 1 y 2, para obtener las dos ramas de la curva binodal.

El número de puntos necesarios para definir completamente la curva binodal depende del tamaño de la región de dos fases. En general la curva binodal tiene un comportamiento regular y una tendencia bien definida, por lo cual se puede interpolar e incluso extrapolar fácilmente.

§5. Para determinar las líneas de equilibrio una vez determinada la curva binodal, se preparan los sistemas III', IV', V', ... (ver figura 10) dentro de la región de dos fases, y con la característica de que x_1 es la misma para todos ellos, es

decir, $x_3^{III'} = x_3^{IV'} = x_3^{V'} = \dots$

Como para todos esos sistemas x_1 es la misma, bastará especificar x_3 para referirse unívocamente a uno de ellos.

§6. Se determina el valor de alguna propiedad de la fase superior de cada uno de los sistemas. La propiedad que se determine debe depender de la composición (densidad, índice de refracción, etc.). Si se denota con \mathcal{P} a esa propiedad se tendrá que para la fase superior del sistema III' el valor de la propiedad es $\mathcal{P}_{sup}^{III'}$, y análogamente para los demás sistemas.

Si se grafica \mathcal{P}_{sup} contra x_3 (recuérdese que x_3 es la concentración del compuesto 3 en todo el sistema, no en la fase superior) se obtendrá una curva como la mostrada en la figura 11.

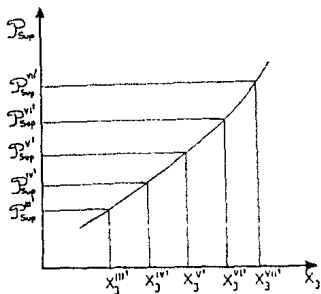


Figura 11
 \mathcal{P}_{sup} en función de x_3

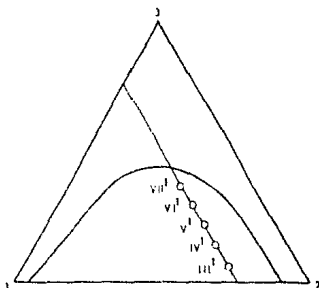


Figura 10

Sistemas con $x_3 = \text{cte.}$

§7. Por supuesto que lo anterior también es válido para las fases inferiores, y también lo es si en lugar de preparar los sistemas III', IV', V', ..., se preparan los sistemas III'', IV'', V'', ... de tal forma que x_2 sea la misma para todos ellos, es decir, $x_2^{III''} = x_2^{IV''} = x_2^{V''} = \dots$ (ver figura 12).

§8. De esta forma se pueden construir dos curvas de \mathcal{P}_{sup} como función de x_2 : una (\mathcal{P}') para los sistemas III', IV', V', ... ; y

otra (\mathcal{C}^2) para los sistemas III², IV², V²,

§9. Considerese ahora una recta $\mathcal{P}_{\text{sup}} = \text{constante}$ que intersecte a las dos curvas \mathcal{C}^1 y \mathcal{C}^2 en los puntos correspondientes a x_3^1 y x_3^2 respectivamente (figura 13). Estos valores (x_3^1 y x_3^2) determinarán dos sistemas cuyas fases superiores tendrán el mismo valor para la propiedad \mathcal{P} , situados en las rectas sobre las cuales se prepararon los sistemas utilizados para la determinación de las curvas \mathcal{C}^1 y \mathcal{C}^2 (ver figura 14). Puesto que la propiedad \mathcal{P} depende de la composición, se puede concluir que las fases superiores de esos sistemas tienen la misma composición, y por lo tanto pertenecen a la misma línea de equilibrio.

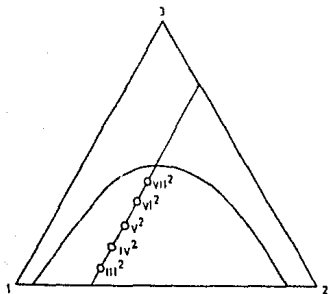


Figura 12
Sistemas con $x_3 = \text{cte}$

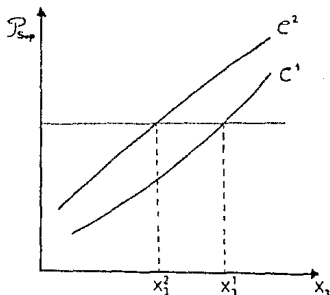


Figura 13
Igualación de \mathcal{P}_{sup}

§10. Finalmente, los puntos extremos de la línea de equilibrio I y II los dan las intersecciones de la línea que une los sistemas con $x_3 = x_3^1$ y con $x_3 = x_3^2$ con la curva binodal y se determinan gráficamente (ver figura 14).

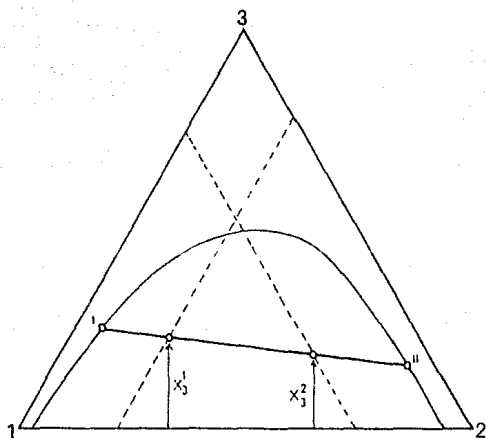


Figura 14
Una línea de equilibrio

b) DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS Y MATERIALES.

En la figura 15 se muestran los principales aparatos usados en la determinación de los diagramas de fases. En (a) se presenta el esquema del empleado para la determinación de las curvas binodales, mientras que en (b) se da el esquema del dispositivo que se usó para obtener las curvas de calibración del índice de refracción de las fases superiores respecto a la composición total de la mezcla.

El baño de aire (1), los sensores de temperatura (2 y 9), el relevador (3), el ventilador (4), y las resistencias (7) proporcionan el control de temperatura para las buretas (6) y las celdas de equilibrio (17). Con las buretas (6) se titulan los compuestos a la mezcla que se encuentra en la celda de equilibrio (10) la cual está inmersa en la chaqueta del baño de líquido (14). En las celdas (17) se lleva al equilibrio una mezcla con dos fases para posteriormente muestrear la fase superior y determinar su índice de refracción. Con la plancha magnética (12) se mueve el agitador (13) para acelerar y mejorar el mezclado de las sustancias.

La figura 16 muestra en detalle los dos tipos de celdas utilizadas.

Las especificaciones de cada instrumento se dan en la tabla 2, en donde aparecen además otros instrumentos auxiliares.

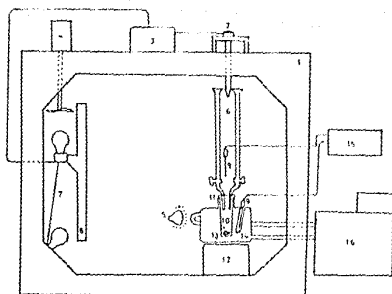


Figura 15 (a)

Aparato empleado para determinar las curvas binodales

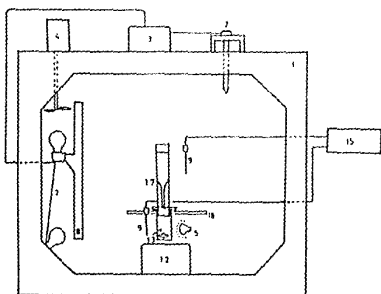


Figura 15 (b)

Aparato empleado para muestrear la fase superior

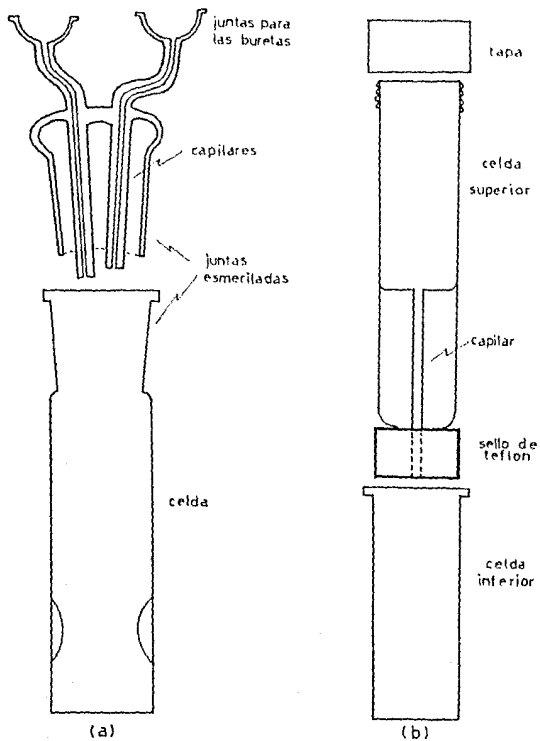


Figura 16.
 a) celda para titulación b) celda para muestreo

TABLA 2. ESPECIFICACIONES DE LOS INSTRUMENTOS

No. / Fig	INSTRUMENTO	ESPECIFICACIONES	UTILIDAD
1-15	Baño de agua	Altura: 60cm Ancho: 60cm Largo: 45cm Materiales laterales de madera y metal Módulo de absorción Pared frontal de placa de 6mm	Analiza una región de espacio para controlar la temperatura de las buretas de titulación y de las celdas de equilibrio para muestra.
2-15	Sonda de temperatura	MARCA: JUNG D. B. P. URADIACION: 1°C	Envía una señal al relé cuando la temperatura ha cambiado.
3-15	Relé		Enciende y apaga las resistencias de calefacción para controlar la temperatura
4-15	Ventilador	MARCA: CAFRANO MODELO: R2R1	En nivel de función se hace circular el aire para uniformar la temperatura. Auxiliar en la iluminación.
5-15	Linterna		
6-15a	Buretas	MARCA: KINEX Cap: 25ml (20°C) Graduación: 0.1ml Precisión: ±0.05ml MARC: TD Cap: 10ml (20°C) Graduación: 0.05ml Precisión: ±0.025ml	Para agregar los compuestos en la determinación de la curva binodal.
7-15	Resistencias	4 focos incandescentes de 200W.	Calientan el aire del baño de agua.
8-15	Panel de separación		Evita que el calentamiento sea directo.
9-15a	Sensores de temperatura	MARCA: SYSTEMEKNIK MODELO: S1200 Resolución: ±0.001°C Cap: 30ml Diámetro: 2.5cm Materia: vidrio puros	Para registrar la temperatura de las buretas y las celdas.
10-15a	Celda de equilibrio para titulación.	Conductivo: 2 tubos capilares de 0.5mm φ interno.	En donde se mezclan los componentes en la determinación de la curva binodal.
11-15a	Tapa de la celda (10)		Para conectar las buretas a la celda de equilibrio.

TABLA 2. ESPECIFICACIONES DE LOS INSTRUMENTOS (CONT.)

No. / Fig.	INSTRUMENTO	ESPECIFICACIONES	UTILIDAD
12/15	Pioncha agitadora.	MARCA: Lab-Line Instrument MODELO: 1750	En nivel de función 1-2 mueve el agitador magnético.
13/15a	Agitador magnético	Diámetro: 6mm Longitud: 8cm Peso: 450g	Para acelerar el proceso de mezcla.
14/15a	Chaqueta del baño de líquido	Cap. II Diámetro: 43cm altura: 10cm Material: vidrio Pyrex.	Para control de la temperatura de la celda de titulación.
15/15	Termómetro	MARCA: SYSTEMTEKNIK MODELO: S-1200 -120°C a 120°C RESOLUCION: 10.001	Para leer la temperatura.
16/15	Recirculador de líquidos	MARCA: Haase MODELO: A-80 20°C a 120°C CONTROL: 10.1°C	Mantiene a temperatura constante el líquido de la chaqueta (14).
17/15b	Celda de equilibrio para curvas de calibración	Material: Vidrio Pyrex Embudo con sello de teflón. Capilar diam. int: 0.7mm longitud: 9cm Celda superior Capacidad: 10ml diámetro: 1.5cm altura: 9.5cm Celda inferior Capacidad: 15ml diámetro: 2cm altura: 8cm	En la celda inferior se equilibra una mezcla con dos fases. La fase superior de tal mezcla se muestra en la celda superior.
18/15b	Soporte		Para sostener la celda (17).
19	Balanza analítica	MARCA: SARTORIUS MODELO: 2006MP Precisión: 0.0001g	Para determinar la masa de las muestras.
20	Refractómetro	MARCA: BauschLomb Precisión: 10.0001	Para medir índices de refracción.
21	Recirculador de líquidos del refractómetro	MARCA: NERLAR MODELO: FN-110 CONTROL: $\pm 0.1^\circ\text{C}$	Controla la temperatura del refractómetro.

Las propiedades de las sustancias empleadas se dan en la tabla 3.

COMPUUESTO	MV, grml ⁻¹	DENSIDAD, grml ⁻¹				BP, °C 760mmHg	η 25°C
		25°C		50°C			
		25°C	50°C	25°C	50°C		
n-hexano	86.178 ^a	0.6548 ^a	---	---	68.740 ^a	1.3726 ^a	
cicloheptano	98.169 ^a	0.8066 ^b	0.7842 ^c	0.7610 ^c	118.79 ^a	1.4424 ^a	
metilciclohexano	98.190 ^a	0.7651 ^b	0.7455 ^c	0.7229 ^c	100.93 ^a	1.4205 ^a	
n-heptano	100.21 ^a	0.6813 ^b	0.6593 ^c	---	98.427 ^a	1.3851 ^a	
sulfolano	120.17 ^a	---	1.2447 ^b	1.2230 ^b	287.3 ^a	1.4820 ^{a,30}	
n-metilpirrolidona	99.13 ^a	1.0258 ^b	1.0030 ^b	---	202 ^a	1.4680 ^a	
tolueno	92.142 ^a	0.8623 ^b	0.8402 ^c	0.8160 ^c	110.62 ^a	1.4941 ^a	
benceno	78.115 ^a	0.8737 ^b	0.8470 ^c	---	80.100 ^a	1.4979 ^a	
benceno						72.098 ^a	

^a Ridick y Bunger, 1970. ^b API, proyect 44, 1959.

^c Spencer y Addler, 1978. ^d Murrieta y Trejo, 1984.

En la tabla 4 se muestra una comparación entre el índice de refracción de las sustancias empleadas y el reportado en la literatura. Puede concluirse de aquí que la pureza de los compuestos es efectivamente la que reporta el fabricante (ver tabla 3).

COMPUUESTO	MARCA Y PUREZA	n_D	
		25 n_D (LIT)	25 n_D (MEDIDO)
N-HEXANO	MERCK GRADO PURO	1.3726 ^a	1.3723
N-HEPTANO	MERCK PARA ANALISIS	1.3851 ^a	1.3853
CICLOHEPTANO	FLUKA GRADO PURO	1.4424 ^a	1.4423
METILCICLOHEXANO	PHILLIPS GRADO PURO	1.4205 ^a	1.4202
SULFOLANO	DESTILADO	1.4820 ^a	1.4821
N-MP	DESTILADO	1.4680 ^a	1.4682
BENCENO	PHILLIPS GRADO PURO	1.4979 ^a	1.4977
TOLUENO	PHILLIPS GRADO PURO	1.4941 ^a	1.4938

^aRidick y Bunger, 1970. ^b API, Project 44, 1959.

c) TÉCNICAS DE EJECUCION

A continuación se mencionan ciertos aspectos que podrían influir en los resultados experimentales, su relevancia, y la forma de evitar su interferencia.

1) Pureza de los compuestos. Se ha notado en otros trabajos (Sorensen y Arlt, 1980) que la pureza de los reactivos influye significativamente en el equilibrio líquido-líquido. La pureza de los compuestos usados en este trabajo se tomó del reporte del fabricante, y sólo se verificó que el índice de refracción coincidiera con el reportado en la literatura. El criterio para aceptar que un componente es suficientemente puro es que el índice de refracción no difiera en más de 3×10^{-4} unidades, que es la precisión del refractómetro con que se cuenta. Se usaron reactivos de alta pureza (en general mayor al 99% mol). En el caso de los disolventes físicos, éstos fueron destilados con flujo de nitrógeno gaseoso y a alto vacío. Se les efectuó un análisis cromatográfico que mostró que la pureza fue mayor al 99% mol.

2) Temperatura. El efecto de la temperatura es muy notable en el equilibrio, sobre todo cerca de la curva binodal. Por eso, la celda para la determinación de esta curva se introdujo en un baño de líquido (agua, para los sistemas a 25°C y 50% agua + 50% polietilenglicol, para los sistemas a 50°C o a 75°C), y las buretas con las sustancias que se agregaron, en el baño de aire. La chaqueta del baño líquido está diseñada de tal forma que ofrezca una buena estabilidad en la temperatura.

3) Difusión. Cuando las sustancias que integran al sistema se ponen inicialmente en contacto, el sistema no se encuentra en equilibrio, en tales circunstancias el sistema puede presentar alguno de los casos siguientes: dos fases de composiciones distintas a las del equilibrio; dos fases cuando debía haber solo una o viceversa. En todos estos casos existe transferencia de materia de una región del sistema a otra, y ésta puede ser tan

lenta que el observador podría confundir uno de estos estados con el de equilibrio. Para evitar este tipo de confusiones y acelerar el proceso de difusión con el fin de alcanzar rápidamente el estado de equilibrio, se introdujo un agitador magnético al sistema. En el caso de la determinación de la curva binodal, la intervención del agitador magnético causa turbiedad si el sistema se encuentra en la región de dos fases; después de la transición a la región de una fase la turbiedad desaparece. La adición de las sustancias debe ser lenta para permitir que la sustancia agregada se distribuya totalmente en el sistema.

4) Fase vapor. Evitar la creación de una fase vapor requiere de un dispositivo del que no se dispuso para este trabajo. Para asegurar que la mayor parte de las sustancias estuviesen en las fases líquidas y poder despreñar la fase vapor, ésta se disminuyó lo más posible reduciendo el volumen que pudiera ocupar dentro de las celdas de equilibrio. El tamaño de las celdas de equilibrio obedece a estas consideraciones, al igual que la cantidad de sustancia que se depositó en ellas.

5) Presión. Las variaciones de la presión sobre el sistema no son controlables, no obstante este es un factor de escasa influencia y puede despreñarse (ver sección b), cap. II).

El procedimiento seguido en la realización de los experimentos es el siguiente.

i) Para la curva binodal.

1) En la celda de equilibrio (10 fig. 15) se deposita cierta cantidad del componente 2 pesada en la balanza analítica (de 3 a 5 gr). En el caso de los sistemas cuyo componente 2 es sulfolano, a la temperatura de 25°C, se necesita agregar además, tal cantidad del componente 3 que la mezcla formada tenga una composición en el intervalo $x_3 \leq 10\%$. Esto se hace con el fin de evitar que el sulfolano se solidifique ya que su punto de fusión es de 28.45°C (Riddick y Bunger, 1970). La celda se instala con la sustancia(s) en la chaqueta del baño líquido (cfr. §1).

2) Se llenan las buretas: una con componente 1 y la otra con componente 2. Se colocan sobre la tapa de la celda.

3) Se encienden los instrumentos de control de temperatura y se espera hasta que se establece todo el aparato, lo cual se nota por la constancia de los valores de la temperatura (dentro de los límites de precisión: $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$).

4) Se enciende la plancha agitadora.

5) Se llenan los conductos de la tapa de la celda abriendo manualmente las válvulas de las buretas.

6) Se abre la válvula de la bureta del componente 1 para que caiga a la celda una gota cada 10 segundos aproximadamente, y se observa la aparición de dos fases. En ese momento se cierra la válvula. La iluminación auxiliar debe estar funcionando para obtener mejores resultados (cfr. §1).

7) Se agrega el componente 3 de la misma forma en que se agregó el componente 1 hasta que se observe visualmente una sola fase (cfr. §2).

Se repiten alternativamente los pasos 6) y 7) hasta que la celda se llene, o se vacíen las buretas (cfr. §3).

8) Se repite el proceso anterior intercambiando los papeles de los componentes 1 y 2 (cfr. §4).

Por supuesto, todas las cantidades involucradas se registran en la bitácora de laboratorio.

Cabe mencionar que en la transición de la región de dos a una fase, se observan dos fenómenos distintos: En el primero, el tamaño de una de las fases tiende a cero; se presenta en las partes laterales de la curva binodal. En este caso, se observa cerca de la región de transición, que una de las fases se rompe en una infinidad de gotitas que no se mezclan con la otra fase. El número de tales gotitas disminuye a medida que la composición del sistema se aproxima a la curva binodal. Se nota una débil opacidad. En el segundo caso, el tamaño de las fases es similar entre sí, y la mezcla se ve muy opaca. Aquí, la composición de una

de las fases es parecida a la de la otra fase, y cuando la composición total llega a la curva binodal subitamente se aclara toda la mezcla, lo que significa que la composición de ambas fases se iguala. Esto ocurre cerca del punto pliegue.

ii) Para las curvas de calibración.

1) En la celda de equilibrio (10 fig. 15 b) se depositan los tres componentes en la cantidad requerida para obtener la proporción deseada, y que en suma ocupen 10ml. Se coloca el separador de fases (11 fig 15 b) cuidando de no tocar con éste la mezcla que este dentro de la celda (cfr §5 y §7).

2) Todo el conjunto se coloca en el soporte de las celdas del baño de aire, y se encienden los instrumentos de control de temperatura. Se espera hasta que se estabilice todo el aparato.

3) Se agita el sistema durante 2 minutos a intervalos de 5 a 10 minutos encendiendo la plancha agitadora. Esto se hace durante una hora.

4) Se abre la tapa del separador de fases y se le presiona sobre el sistema. La fase superior subirá por el capilar hasta llegar a la celda del separador, sin contaminarse con la fase inferior y aún en equilibrio con, ella. Debe cuidarse que la interfase no llegue a la celda del separador.

5) Se vierte el contenido de la celda del separador en el prisma del refractómetro y se mide el índice de refracción. Para evitar pérdidas de calor y por lo tanto del equilibrio en el traslado del conjunto del separador de fases desde el baño de aire hasta el refractómetro, el conjunto del separador de fases se cubre con un forro de esponja (cfr §6).

Se puede trabajar hasta con seis mezclas simultáneamente.

Al igual que en el caso de la curva binodal, todas las cantidades involucradas se registran en la bitácora de laboratorio.

Todos los instrumentos que tienen contacto con las sustancias se lavan previamente con detergente y agua comunes, se

enjuagan con agua bidestilada y se secan en un horno a 100-120°C.

Los termómetros fueron calibrados a $0.000 \pm 0.001^\circ\text{C}$ en un vaso Dewar con agua bidestilada en equilibrio sólido-líquido.

El refractómetro se calibró con tolueno marca Phillips Petroleum Co. grado puro o con agua bidestilada y desionizada a 25°C. La exactitud de la calibración fue de ± 0.0002 unidades.

CAPITULO III

a) EVALUACION DE LA CALIDAD DE LA INFORMACION EXPERIMENTAL

Debido a la complejidad de los experimentos, no se realizó un análisis estadístico estricto de la incertidumbre de las mediciones experimentales. En su lugar se usaron criterios de reproducibilidad para evaluar la precisión de los resultados.

En primer lugar, se reprodujo con el método experimental antes descrito un sistema reportado en la literatura. El sistema reproducido es el formado por n-hexano, sulfolano y benceno a 25°C. En la tabla 5 se muestra una comparación entre los resultados tomados de la compilación de Sorensen y Arlt (1980), y los de este trabajo. Tanto las líneas de unión como la curva binodal muestran una buena coincidencia. Se observa que la desviación global en fracción molar no excede de 0.002 para las tres líneas mostradas en la figura 17, y calculada con la relación

$$\langle \Delta x \rangle = \frac{\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^3 |x_{i,j,k} - x_{i,j,k}^*|}{18}$$

donde el * indica que se trata de los valores que se toman como referencia.

TABLA 5. PUNTOS EXTREMOS DE LAS LINEAS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA N-HEXANO + SULFOLANO + BENCENO A 25°C

No. DE LINEA	1		2		3	
	a	b	a	b	a	b
x_1^I	0.680	0.678	0.605	0.600	0.540	0.538
x_2^I	0.010	0.010	0.014	0.012	0.019	0.019
x_3^I	0.310	0.312	0.381	0.388	0.441	0.442
x_1^{II}	0.027	0.028	0.032	0.033	0.043	0.041
x_2^{II}	0.736	0.738	0.663	0.663	0.607	0.612
x_3^{II}	0.237	0.234	0.305	0.303	0.350	0.347
x_1^{TOT}		0.200		0.200		0.200
x_2^{TOT}		0.545		0.472		0.423
x_3^{TOT}		0.255		0.328		0.377

* Datos obtenidos en este trabajo. * Sorensen y Arlt, 1980.

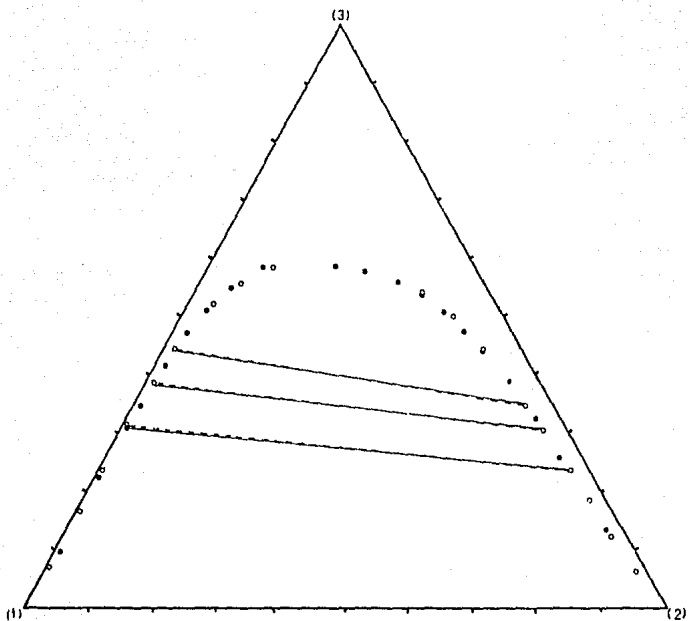


Figura 17. Diagrama de fases líquido-líquido
 N HEXANO (1) • SULFOLANO (2) • BENZENO (3) A 25°C
 ○ --- Datos de este trabajo
 ● ——— Datos tomados de "Liquid-liquid equilibrium data collection",
 Sorensen y Arlt, 1980

La misma precisión se encuentra cuando se considera la reproducibilidad de la curva binodal por el método de titulación (ver tabla 6).

Teniendo presente la misma idea, se efectuó el análisis de reproducibilidad de las mediciones del índice de refracción de la fase superior de una mezcla dada (ver tabla 7) llegando a que la precisión es de ± 0.0005 en fracción molar para la preparación de mezclas en la balanza analítica, y de 0.0001 unidades en la medición del índice de refracción de la fase superior.

TABLA 6. REPRODUCIBILIDAD DE LA CURVA BINODAL DEL SISTEMA
N-HEXANO + SULFOLANO + BENCENO A 25°C

CORRIDA 1			CORRIDA 2		
X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
0.094	0.379	0.527	0.096	0.376	0.537
0.104	0.360	0.536	0.107	0.356	0.537
0.111	0.346	0.543	0.110	0.348	0.542
0.117	0.332	0.552			
0.121	0.324	0.554	0.122	0.327	0.551
			0.125	0.321	0.554
0.127	0.313	0.559			
0.131	0.310	0.560			
0.139	0.297	0.564	0.137	0.297	0.566
0.143	0.289	0.567			
0.147	0.283	0.570			
0.151	0.279	0.570	0.150	0.280	0.570

Finalmente, para algunos sistemas obtenidos experimentalmente en este trabajo, tomados al azar, se tomó una línea de equilibrio también al azar, y sobre ella se prepararon dos mezclas de composición total diferente. Se midió el índice de refracción de la fase superior de ambas mezclas obteniendo que la desviación en el índice de refracción no difiere en más de 3×10^{-4} unidades (ver tabla 8).

TABLA 7. REPRODUCIBILIDAD EN LA PREPARACION DE MEZCLAS
PARA LA DETERMINACION DE η_{sp}

m_1	m_2	m_3	x_1	x_2	x_3	η_{sp}
2.4997	2.3294	3.7740	0.2999	0.2004	0.4996	1.4305
2.4933	2.3247	3.7707	0.2997	0.2004	0.5000	1.4303
2.4992	2.3372	3.7737	0.2997	0.2010	0.4993	1.4306

Por estas razones se considera que la incertidumbre de los valores finales es de ± 0.002 en fracción molar. Dentro de esta incertidumbre se incluyen ya todos los factores que pudieran afectar, y no es necesario tomar en cuenta la influencia de cada uno de ellos en los resultados finales.

TABLA 8. VERIFICACION DE LINEAS DE EQUILIBRIO

SIEMPRE	x_1	x_2	x_3	η_{sp}
METILCICLOHEXANO SULFOLANO	0.350	0.150	0.500	1.4565
TOLUENO A 25°C	0.110	0.550	0.340	1.4564
METILCICLOHEXANO SULFOLANO	0.410	0.360	0.230	1.4150
TOLUENO A 75°C	0.500	0.250	0.250	1.4145
CICLOHEPTANO SULFOLANO	0.380	0.150	0.470	1.4648
TOLUENO A 25°C	0.130	0.540	0.330	1.4649
METILCICLOHEXANO SULFOLANO	0.390	0.140	0.470	1.4499
BENCENO A 25°C	0.140	0.450	0.410	1.4496
METILCICLOHEXANO SULFOLANO	0.350	0.390	0.260	1.4250
BENCENO A 50°C	0.250	0.500	0.250	1.4251

Respecto a la temperatura, se encuentra que el baño de agua proporciona un control de hasta centésimas de grados centígrados, mientras que el de aire controla hasta décimas. El gradiente de temperatura dentro del baño de aire depende de la temperatura, según se muestra en la tabla 9. Cabe aclarar que en pequeñas regiones dentro del baño de aire, la temperatura es constante en el tiempo de acuerdo a la precisión ya mencionada, y como las celdas permanecen en un solo sitio para que el sistema alcance el estado de equilibrio, la precisión se considera de $\pm 0.05^\circ\text{C}$ para la

curva binodal y de $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$ para los puntos extremos de las líneas de equilibrio y las curvas de calibración.

TABLA D. GRADIENTE DE TEMPERATURA DENTRO DEL BANO DE AIRE.

T/ $^{\circ}\text{C}$	GRADIENTE MAXIMO/ $^{\circ}\text{C}$
25	0.25
50	0.50
75	1.00

BI) RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS.

En la tabla 10 se muestra una relación de los sistemas que se propusieron para estudiar en un principio. Algunos estaban ya reportados en la literatura y no se repitieron aquí. Otros resultaron tener una sola fase, a éstos no se les puede estudiar desde el punto de vista del equilibrio líquido-líquido. Además, unos no se pudieron determinar con el método que se usó en este trabajo porque contienen benceno: el benceno tiene un punto de ebullición menor a 75°C a la presión de la Ciudad de México (ver tabla 3), y por lo tanto no se puede titular a esa temperatura para obtener la curva binodal.

TABLA 10. SISTEMAS FORMADOS CON LOS COMPUESTOS PROPUESTOS.

COMPONENTE 1	COMPONENTE 2	COMPONENTE 3	TEMPERATURA, °C		
			25	50	75
METILCICLOHEXANO	SULFOLANO	TOLUENO	DET	DET	DET
		BENCENO	DET	DET	NO
	N-MP	TOLUENO	1-F	1-F	1-F
CICLOHEPTANO	SULFOLANO	BENCENO	1-F	1-F	1-F
		TOLUENO	DET	DET	DET
	N-MP	BENCENO	DET	DET	NO
N-HEPTANO	SULFOLANO	TOLUENO	1-F	1-F	1-F
		BENCENO	1-F	1-F	1-F
	N-MP	TOLUENO	LIT	LIT	LIT
		BENCENO	LIT	DET	NO
		TOLUENO	DET	DET	1-F
		BENCENO	LIT	DET	1-F

DET: Determinados experimentalmente en este trabajo.

LIT: Reportados en la literatura (Sorenson y Arlt, 1980).

1-F: Diagrama de fases con una sola región líquida homogénea.

NO : No determinados por dificultades experimentales.

Para los sistemas que sí se determinaron experimentalmente, se obtuvieron datos para la curva binodal por un lado, y datos para las curvas de calibración por otro lado.

Los datos para las curvas binodales son:

- 1) Masas iniciales (cfr. cap II; secc. c); inciso i); punto 1).
- 2) Volúmenes agregados (cfr. cap II; secc. c) inciso i);

puntos 6 y 7).

Con estos datos pueden calcularse las masas totales de las mezclas que forman la curva binodal y finalmente las concentraciones molares.

Los datos obtenidos para las curvas de calibración son:

- 1) Masas totales (cfr. cap II; secc. c); inciso ii); punto 1).
- 2) Índices de refracción de las fases superiores (cfr. cap II secc. c); inciso ii); punto 6).

Con las masas totales pueden calcularse las concentraciones molares totales de las mezclas. Con ellas y con los índices de refracción de las fases superiores se pueden construir las curvas de calibración del índice de refracción de la fase superior como función de la concentración molar total del componente 3 (cfr. §7).

TABLA II. PUNTOS EXPERIMENTALES DE LAS CURVAS BINODALES.

	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 25°C						
	0.041	0.862	0.098	0.197	0.265	0.538
	0.039	0.826	0.135	0.240	0.201	0.559
	0.042	0.782	0.176	0.287	0.142	0.571
	0.050	0.703	0.247	0.337	0.100	0.563
	0.080	0.547	0.373	0.393	0.061	0.546
	0.094	0.486	0.420	0.453	0.046	0.501
	0.122	0.416	0.462	0.511	0.033	0.456
	0.168	0.327	0.505	0.564	0.025	0.411
CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 50°C						
	0.055	0.833	0.113	0.307	0.185	0.508
	0.059	0.788	0.153	0.394	0.106	0.500
	0.081	0.643	0.273	0.477	0.070	0.453
	0.099	0.587	0.314	0.586	0.036	0.379
	0.117	0.518	0.365	0.641	0.033	0.327
	0.172	0.401	0.427	0.715	0.019	0.266
	0.215	0.320	0.465	0.780	0.019	0.201
	0.253	0.256	0.491	0.884	0.018	0.098

TABLA 11. PUNTOS EXPERIMENTALES DE LAS CURVAS BINODALES (CONT.)

	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
CICLOHEPATANO SULFOLANO TOLUENO A 75°C						
	0.082	0.808	0.110	0.319	0.258	0.423
	0.086	0.729	0.185	0.412	0.167	0.421
	0.145	0.540	0.307	0.511	0.110	0.379
	0.184	0.465	0.351	0.549	0.091	0.368
	0.258	0.342	0.400	0.685	0.015	0.100
METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 25°C						
	0.026	0.862	0.112	0.251	0.163	0.586
	0.034	0.763	0.203	0.291	0.119	0.590
	0.052	0.583	0.365	0.346	0.077	0.577
	0.092	0.449	0.459	0.423	0.046	0.531
	0.124	0.376	0.500	0.517	0.027	0.456
	0.153	0.320	0.527	0.581	0.021	0.398
	0.211	0.221	0.568			
METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 50°C						
	0.056	0.792	0.152	0.227	0.271	0.502
	0.067	0.733	0.250	0.260	0.222	0.518
	0.073	0.677	0.250	0.314	0.163	0.523
	0.082	0.595	0.323	0.380	0.115	0.505
	0.104	0.530	0.366	0.568	0.051	0.381
	0.130	0.451	0.419	0.644	0.036	0.320
	0.156	0.403	0.441	0.993	0.007	0.000
	0.184	0.347	0.469			
METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 75°C						
	0.056	0.944	0.000	0.280	0.275	0.445
	0.062	0.827	0.111	0.332	0.198	0.470
	0.080	0.735	0.185	0.419	0.130	0.451
	0.143	0.551	0.306	0.530	0.079	0.391
	0.169	0.479	0.352	0.572	0.067	0.361
	0.231	0.358	0.411			
N-HEPTANO N-METILPIRROLIDONA TOLUENO A 25°C						
	0.129	0.871	0.000	0.577	0.259	0.164
	0.185	0.706	0.109	0.656	0.190	0.154
	0.288	0.562	0.150	0.745	0.127	0.128
	0.371	0.467	0.162	0.828	0.086	0.086
	0.442	0.392	0.166	0.854	0.089	0.057
	0.490	0.342	0.168	0.928	0.072	0.000
N-HEPTANO N-METILPIRROLIDONA TOLUENO A 50°C						
	0.298	0.702	0.000	0.470	0.504	0.026
	0.323	0.669	0.008	0.533	0.440	0.027
	0.354	0.632	0.014	0.591	0.384	0.025
	0.392	0.589	0.019	0.778	0.222	0.000

TABLA 17. PUNTOS EXPERIMENTALES DE LAS CURVAS BINOMIALES (CONT.)

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
CICLOHEPTANO SULFOLANO BENCENO A 25°C					
0.038	0.832	0.130	0.204	0.288	0.508
0.044	0.767	0.189	0.238	0.245	0.517
0.048	0.709	0.243	0.292	0.180	0.528
0.067	0.607	0.326	0.362	0.116	0.522
0.120	0.429	0.451	0.431	0.072	0.497
0.164	0.344	0.492	0.514	0.044	0.442
CICLOHEPTANO SULFOLANO BENCENO A 50°C					
0.048	0.952	0.000	0.275	0.254	0.471
0.056	0.865	0.079	0.330	0.190	0.460
0.064	0.792	0.144	0.394	0.130	0.476
0.075	0.699	0.226	0.484	0.071	0.445
0.104	0.580	0.316	0.551	0.048	0.401
0.120	0.507	0.373	0.664	0.025	0.311
0.155	0.432	0.413	0.889	0.008	0.103
0.209	0.345	0.446			
METILCICLOHEXANO SULFOLANO BENCENO A 25°C					
0.017	0.945	0.038	0.079	0.489	0.432
0.017	0.901	0.082	0.131	0.368	0.501
0.029	0.801	0.170	0.217	0.251	0.532
0.033	0.745	0.222	0.265	0.193	0.542
0.046	0.682	0.272	0.326	0.127	0.547
0.047	0.635	0.318	0.397	0.076	0.527
0.064	0.538	0.398	0.454	0.051	0.495
METILCICLOHEXANO SULFOLANO BENCENO A 50°C					
0.054	0.946	0.000	0.253	0.261	0.486
0.050	0.889	0.061	0.317	0.181	0.502
0.053	0.853	0.094	0.368	0.131	0.501
0.056	0.791	0.153	0.467	0.071	0.462
0.069	0.729	0.202	0.542	0.046	0.412
0.075	0.667	0.258	0.615	0.031	0.354
0.087	0.608	0.305	0.715	0.019	0.266
0.109	0.529	0.362	0.867	0.008	0.125
0.139	0.446	0.415	0.993	0.007	0.000
0.198	0.340	0.462			
N-HEPTANO N-METILPIRROLIDONA BENCENO A 50°C					
0.298	0.702	0.000	0.601	0.372	0.027
0.346	0.646	0.008	0.656	0.324	0.020
0.402	0.581	0.017	0.734	0.254	0.012
0.476	0.501	0.023	0.778	0.222	0.000

TABLA 11. PUNTOS EXPERIMENTALES DE LAS CURVAS BINODALES (CONT.)

	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
N-HEPTANO SULFOLANO BENCENO A 50°C						
	0.024	0.976	0.000	0.150	0.297	0.553
	0.028	0.879	0.093	0.202	0.233	0.575
	0.033	0.793	0.174	0.255	0.159	0.586
	0.046	0.683	0.271	0.350	0.097	0.543
	0.049	0.608	0.343	0.475	0.065	0.460
	0.062	0.549	0.389	0.555	0.052	0.393
	0.089	0.433	0.478	0.610	0.051	0.339
	0.117	0.357	0.526	0.731	0.048	0.221

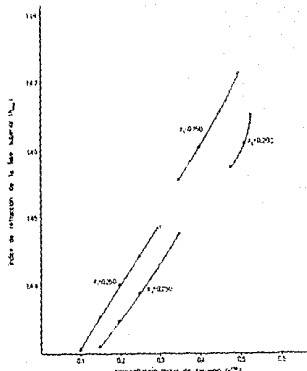
La información de las curvas binodales se presenta en la tabla 11, mientras que en la tabla 12 se dan los datos para las curvas de calibración, que se presentan en forma gráfica en las figuras 18-29. Se interpoló gráficamente entre dos puntos experimentales para obtener los puntos que determinan las pendientes de las líneas de equilibrio (cfr 69).

Para los sistemas que contienen n-metilpirrolidona a la temperatura de 50°C no se pudieron determinar la curvas de calibración del índice de refracción de la fase superior respecto a la composición total porque la región de dos fases es muy pequeña y no se observó suficiente reproducibilidad.

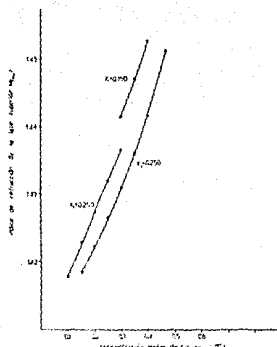
Finalmente los diagramas de fases son los mostrados en las figuras 30-43. De estas figuras se obtienen gráficamente los puntos extremos de las líneas de equilibrio (cfr 610), los cuales se tabulan en la tabla 13.

Los diagramas de fases (figuras 30-43) muestran consistencia de los resultados. En efecto, no hay líneas que se crucen o que de una a otra cambien bruscamente de pendiente, lo que implicaría una región de tres fases que no se observó. Además, conforme la temperatura aumenta, el tamaño de la región de dos fases disminuye como usualmente se observa.

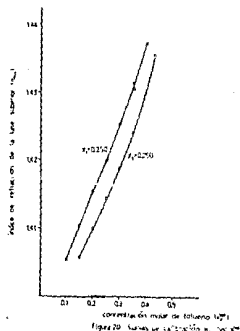
Para algunos sistemas (metilciclohexano y cicloheptano con sulfolano y tolueno) la pendiente de las líneas de equilibrio no cambian significativamente con la temperatura.



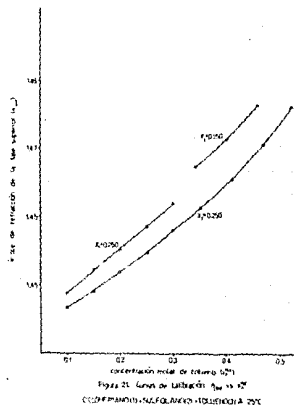
HEXÁFLUORURO DE SULFOALUMINIO - TOLUENO A 25°C



HEXÁFLUORURO DE SULFOALUMINIO - TOLUENO A 50°C



HEXÁFLUORURO DE SULFOALUMINIO - TOLUENO A 75°C



HEXÁFLUORURO DE SULFOALUMINIO - TOLUENO A 95°C

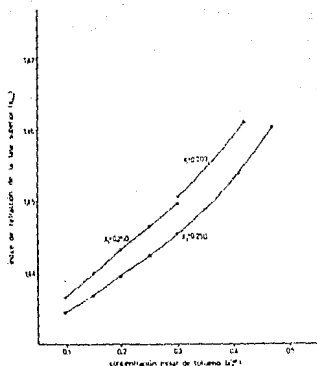


Figura 22. Curvas de calibración $R_{\text{m}} \text{ vs } C_{\text{m}}^{20}$
 HClO₄-EtANOL-SULFOANILINA-TOLUENO A 50°C

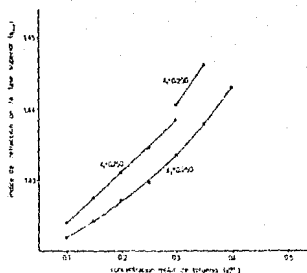


Figura 23. Curvas de calibración $R_{\text{m}} \text{ vs } C_{\text{m}}^{20}$
 ClO₄H-EtANOL-SULFOANILINA-TOLUENO A 75°C

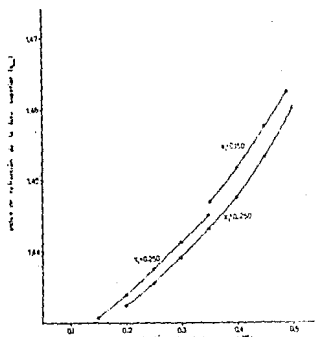


Figura 24. Curvas de calibración $R_{\text{m}} \text{ vs } C_{\text{m}}^{20}$
 HClO₄-EtANOL-SULFOANILINA-BENZENO A 25°C

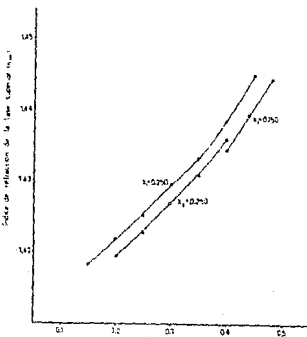


Figura 25. Curvas de calibración $R_{\text{m}} \text{ vs } C_{\text{m}}^{20}$
 ClO₄H-EtANOL-SULFOANILINA-BENZENO A 50°C

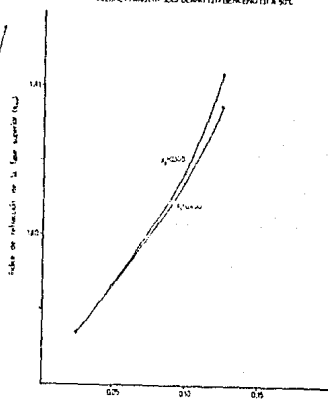
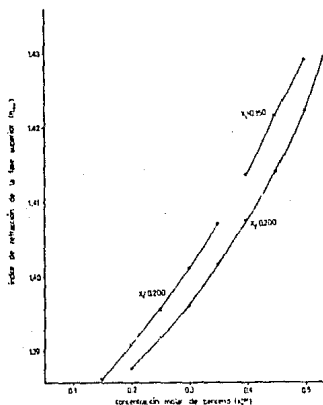
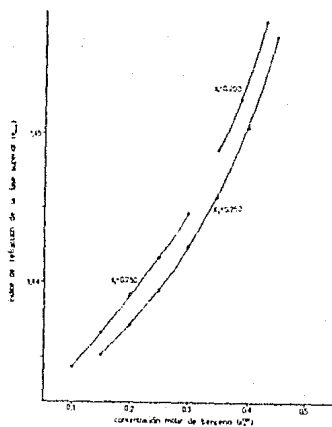
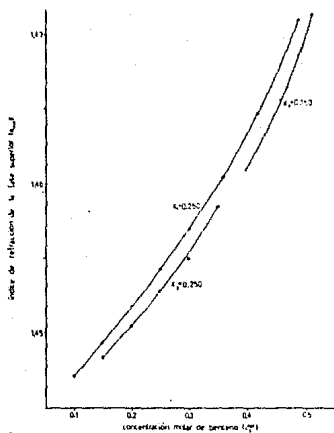


TABLA 12. PUNTOS EXPERIMENTALES DE LAS CURVAS DE CALIBRACION.

X ₁	X ₂	X ₃	η_{sp}	X ₁	X ₂	X ₃	η_{sp}
METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 25 °C							
0.250	0.650	0.100	1.4305	0.600	0.250	0.150	1.4310
0.250	0.600	0.150	1.4353	0.550	0.250	0.200	1.4347
0.250	0.550	0.200	1.4400	0.500	0.250	0.250	1.4388
0.250	0.500	0.250	1.4442	0.450	0.250	0.300	1.4451
0.250	0.450	0.300	1.4486	0.400	0.250	0.350	1.4476
0.150	0.500	0.350	1.4556*	0.260	0.200	0.540	1.4651*
0.150	0.450	0.400	1.4602*	0.320	0.200	0.480	1.4573*
0.150	0.400	0.450	1.4654*	0.287	0.200	0.513	1.4608*
0.150	0.350	0.500	1.4712*				
* Indices de refraccion medidos a 30°C.							
METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 50 °C							
0.600	0.250	0.151	1.4184	0.250	0.649	0.100	1.4279
0.550	0.250	0.200	1.4222	0.251	0.599	0.150	1.4229
0.500	0.250	0.250	1.4265	0.250	0.551	0.200	1.4274
0.450	0.250	0.300	1.4309	0.250	0.500	0.250	1.4320
0.400	0.251	0.349	1.4360	0.250	0.450	0.300	1.4365
0.150	0.550	0.300	1.4413	0.350	0.250	0.400	1.4415
0.150	0.500	0.350	1.4470	0.280	0.250	0.470	1.4511
0.150	0.450	0.400	1.4525				
METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 75 °C							
0.250	0.650	0.100	1.4054	0.600	0.250	0.151	1.4058
0.250	0.600	0.150	1.4106	0.550	0.250	0.200	1.4102
0.250	0.550	0.200	1.4156	0.500	0.250	0.250	1.4145
0.250	0.500	0.250	1.4202	0.450	0.250	0.300	1.4189
0.250	0.450	0.300	1.4254	0.401	0.250	0.349	1.4243
0.251	0.399	0.350	1.4307	0.320	0.250	0.430	1.4356
0.250	0.350	0.400	1.4374	0.250	0.400	0.350	1.4316
CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 25 °C							
0.250	0.650	0.100	1.4488	0.650	0.250	0.099	1.4467
0.250	0.600	0.150	1.4522	0.599	0.251	0.150	1.4491
0.250	0.550	0.200	1.4551	0.550	0.250	0.200	1.4519
0.252	0.498	0.249	1.4585	0.500	0.250	0.250	1.4547
0.250	0.451	0.299	1.4619	0.450	0.250	0.300	1.4580
0.150	0.390	0.460	1.4764	0.400	0.250	0.350	1.4580
0.150	0.450	0.400	1.4713	0.340	0.250	0.410	1.4654
0.150	0.510	0.340	1.4673	0.280	0.250	0.470	1.4705
				0.230	0.250	0.520	1.4760
CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 50 °C							
0.250	0.651	0.100	1.4365	0.650	0.249	0.100	1.4344
0.250	0.600	0.150	1.4400	0.599	0.250	0.150	1.4368
0.250	0.550	0.200	1.4433	0.550	0.250	0.200	1.4396
0.250	0.500	0.250	1.4465	0.500	0.251	0.250	1.4425

TABLA 12. PUNTOS EXPERIMENTALES DE LAS CURVAS DE CALIBRACION (CONT.)

X ₁	X ₂	X ₃	η_{sup}	X ₁	X ₂	X ₃	η_{sup}
CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 50°C (CONT.)							
0.250	0.451	0.299	1.4497	0.451	0.251	0.298	1.4455
0.200	0.500	0.300	1.4507	0.400	0.250	0.350	1.4489
0.200	0.440	0.360	1.4554	0.340	0.250	0.410	1.4540
0.200	0.380	0.420	1.4612	0.260	0.250	0.470	1.4606
CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 75°C							
0.250	0.650	0.100	1.4239	0.650	0.250	0.099	1.4219
0.250	0.600	0.150	1.4275	0.600	0.250	0.150	1.4242
0.250	0.550	0.200	1.4310	0.550	0.250	0.200	1.4271
0.250	0.500	0.250	1.4345	0.500	0.250	0.250	1.4296
0.250	0.451	0.299	1.4384	0.450	0.250	0.300	1.4335
0.200	0.500	0.300	1.4405	0.400	0.250	0.350	1.4379
0.200	0.450	0.350	1.4461	0.350	0.250	0.400	1.4430
METILCICLOHEXANO SULFOLANO BENCENO A 25°C							
0.250	0.600	0.150	1.4306	0.550	0.200	0.200	1.4324
0.250	0.550	0.200	1.4338	0.450	0.250	0.300	1.4391
0.250	0.500	0.250	1.4375	0.400	0.250	0.350	1.4432
0.250	0.450	0.300	1.4412	0.350	0.250	0.400	1.4476
0.250	0.400	0.350	1.4451	0.500	0.250	0.250	1.4356
0.150	0.500	0.350	1.4468	0.300	0.250	0.450	1.4533
0.150	0.450	0.400	1.4517	0.250	0.250	0.500	1.4602
0.150	0.400	0.450	1.4576				
0.150	0.360	0.490	1.4625				
METILCICLOHEXANO SULFOLANO BENCENO A 50°C							
0.250	0.600	0.150	1.4182	0.450	0.250	0.300	1.4268
0.250	0.550	0.200	1.4218	0.500	0.250	0.250	1.4228
0.250	0.500	0.250	1.4251	0.550	0.250	0.200	1.4194
0.250	0.450	0.300	1.4295	0.400	0.250	0.350	1.4309
0.250	0.400	0.350	1.4333	0.350	0.250	0.400	1.4359
0.250	0.350	0.400	1.4384	0.370	0.150	0.480	1.4444
0.250	0.300	0.450	1.4449	0.410	0.150	0.440	1.4394
				0.450	0.150	0.400	1.4344
CICLOHEPTANO SULFOLANO BENCENO A 25°C							
0.250	0.649	0.100	1.4471	0.600	0.250	0.150	0.4484
0.250	0.600	0.150	1.4493	0.550	0.250	0.200	1.4505
0.250	0.550	0.200	1.4518	0.500	0.250	0.250	1.4528
0.250	0.500	0.250	1.4542	0.450	0.250	0.300	1.4550
0.250	0.450	0.300	1.4570	0.400	0.250	0.350	1.4585
0.250	0.390	0.360	1.4605	0.450	0.150	0.400	1.4610
0.250	0.330	0.420	1.4647	0.390	0.150	0.460	1.4656
0.250	0.260	0.490	1.4710	0.340	0.150	0.510	1.4717

TABLA 12. PUNTOS EXPERIMENTALES DE LAS CURVAS DE CALIBRACION (CONT)

X ₁	X ₂	X ₃	Q _{sup}	X ₁	X ₂	X ₃	Q _{sup}
CICLOHEPTANO SULFOLANO BENCENO A 50°C							
0.250	0.651	0.100	1.4344	0.600	0.250	0.150	1.4352
0.250	0.600	0.150	1.4367	0.550	0.250	0.200	1.4372
0.250	0.550	0.200	1.4392	0.500	0.250	0.250	1.4395
0.250	0.500	0.250	1.4417	0.450	0.250	0.300	1.4425
0.250	0.450	0.300	1.4447	0.400	0.250	0.350	1.4455
0.200	0.450	0.350	1.4409	0.399	0.250	0.401	1.4504
0.200	0.410	0.390	1.4523	0.300	0.250	0.450	1.4565
0.200	0.370	0.430	1.4575				
N-HEPTANO SULFOLANO BENCENO A 50°C							
0.200	0.650	0.150	1.3863	0.600	0.200	0.200	1.3878
0.200	0.600	0.200	1.3910	0.550	0.200	0.250	1.3918
0.200	0.550	0.250	1.3957	0.500	0.200	0.300	1.3962
0.199	0.501	0.300	1.4012	0.450	0.199	0.351	1.4017
0.200	0.450	0.350	1.4072	0.400	0.200	0.400	1.4076
0.150	0.450	0.400	1.4130	0.350	0.200	0.450	1.4141
0.150	0.400	0.450	1.4218	0.300	0.200	0.500	1.4223
0.150	0.350	0.500	1.4293	0.250	0.200	0.550	1.4335
N-HEPTANO N-METILPIRROLIDONA TOLUENO A 25°C							
0.400	0.575	0.025	1.3935	0.650	0.300	0.050	1.3966
0.400	0.550	0.050	1.3966	0.675	0.300	0.026	1.3936
0.400	0.500	0.100	1.4037	0.600	0.300	0.100	1.4043
0.400	0.475	0.125	1.4087	0.570	0.297	0.133	1.4109

En los diagramas se observa que es mucho mejor disolvente el sulfolano que la n-metilpirrolidona para extracción tanto de tolueno como de benceno, ya que la región de dos fases de los sistemas que contienen sulfolano es mayor que la de los que contienen n-metilpirrolidona.

El proceso de extracción líquido-líquido se basa en la formación de dos fases cuando a una mezcla de aromáticos con alcanos se adiciona cierta cantidad de disolvente. Por eso entre mayor sea la región de dos fases menor será la cantidad de disolvente que se tenga que agregar para obtener dos fases, con lo que la eficiencia aumenta.

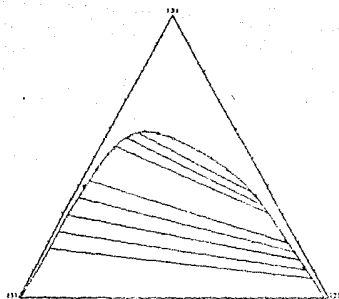


Figura 20. Diagrama de fazes líquido-líquido experimental
 do sistema acetona-formaldeído-água a 20°C.
 * Pontos experimentais de solubilidade.

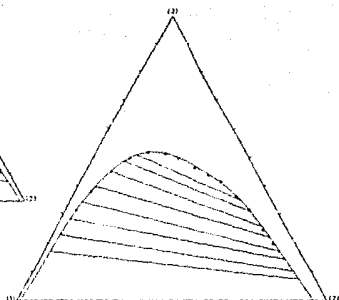


Figura 21. Diagrama de fazes líquido-líquido experimental
 do sistema acetona-formaldeído-água a 10°C.
 * Pontos experimentais de solubilidade.

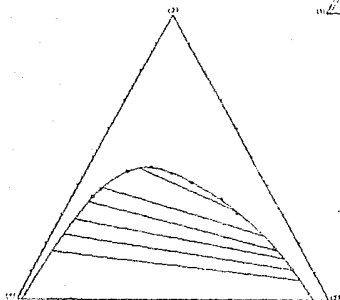


Figura 22. Diagrama de fazes líquido-líquido experimental
 do sistema acetona-formaldeído-água a 0°C.
 * Pontos experimentais de solubilidade.

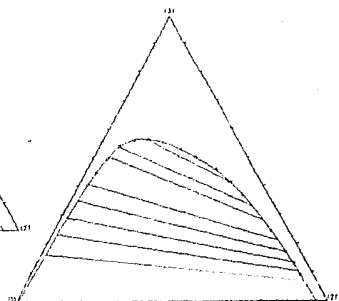


Figura 23. Diagrama de fazes líquido-líquido experimental
 do sistema acetona-formaldeído-água a -20°C.
 * Pontos experimentais de solubilidade.

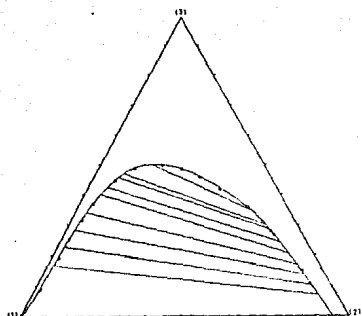


Figura 14 Diagrama de fase líquido-líquido experimental
 (HEPTANO (1)-SULFOLANO (2)-TOLUENO (3)) A 50°C
 • Puntos experimentales de solubilidad

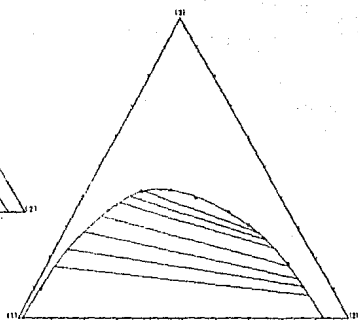


Figura 25 Diagrama de fase líquido-líquido experimental
 (HEPTANO (1)-SULFOLANO (2)-TOLUENO (3)) A 75°C
 • Puntos experimentales de solubilidad

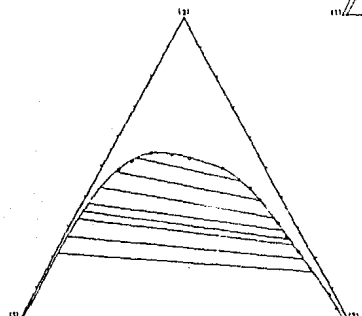


Figura 26 Diagrama de fase líquido-líquido experimental
 (METILCICLOHEXANO (1)-SULFOLANO (2)-BENCENO (3)) A 25°C
 • Puntos experimentales de solubilidad

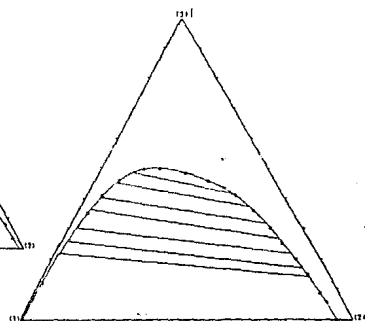


Figura 27 Diagrama de fase líquido-líquido experimental
 (METILCICLOHEXANO (1)-SULFOLANO (2)-BENCENO (3)) A 50°C
 • Puntos experimentales de solubilidad

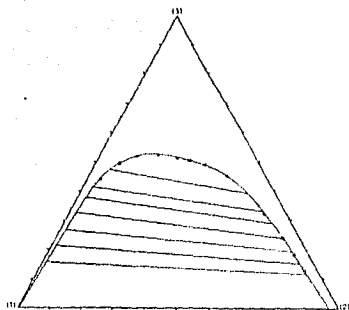


Figura 25. Diagrama de fase líquido-líquido experimental
CLOROFORMO (1)-SULFÚRICO (2)-BENZENO (3) A 25°C
• Puntos experimentales de solubilidad

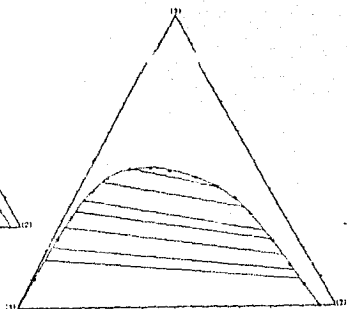


Figura 26. Diagrama de fase líquido-líquido experimental
CLOROFORMO (1)-SULFÚRICO (2)-BENZENO (3) A 50°C
• Puntos experimentales de solubilidad

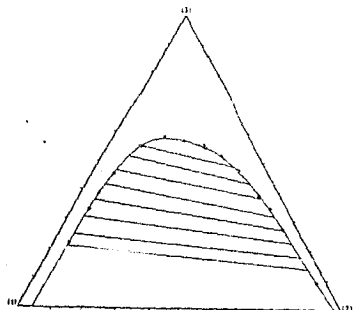


Figura 28. Diagrama de fase líquido-líquido experimental
NITROBENCENO (1)-SULFÚRICO (2)-BENZENO (3) A 50°C
• Puntos experimentales de solubilidad

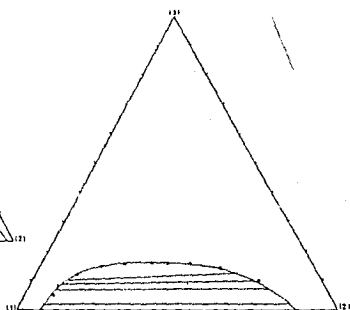


Figura 31. Diagrama de fase líquido-líquido experimental
NITROBENCENO (1)-METILCELOSOLVO (2)-TOLUENO (3) A 25°C
• Puntos experimentales de solubilidad

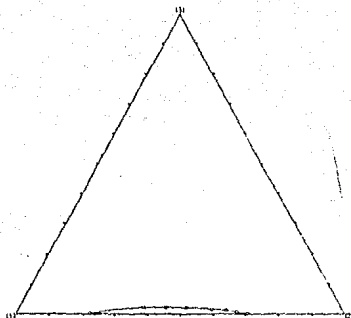


Figura 42 Curva binodal
 NHEPTANO (11)-N-HEXILPUNOLONA (22)-TOLUENO (33) A 50°C
 • Puntos experimentales de solubilidad

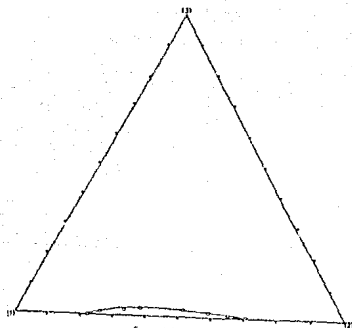


Figura 43 Curva binodal
 NHEPTANO (11)-N-HEXILPUNOLONA (22)-DIBENCENO (33) A 50°C
 • Puntos experimentales de solubilidad

TABLA 12. PUNTOS EXTREMOS DE LAS LINEAS DE EQUILIBRIO

FASE RICA EN ALCANO			FASE RICA EN DISOLVENTE		
X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 25°C					
0.813	0.010	0.177	0.023	0.901	0.076
0.750	0.013	0.237	0.026	0.872	0.102
0.688	0.016	0.296	0.026	0.834	0.140
0.624	0.020	0.356	0.030	0.803	0.167
0.560	0.021	0.419	0.032	0.773	0.195
0.410	0.050	0.540	0.040	0.662	0.298
0.360	0.070	0.570	0.048	0.622	0.330
0.320	0.090	0.590	0.057	0.574	0.369
METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 50°C					
0.804	0.021	0.175	0.050	0.869	0.081
0.735	0.029	0.236	0.052	0.838	0.110
0.674	0.036	0.290	0.055	0.798	0.147
0.603	0.048	0.349	0.060	0.766	0.174
0.535	0.064	0.401	0.065	0.710	0.225
0.462	0.082	0.456	0.072	0.665	0.263
0.400	0.109	0.491	0.087	0.600	0.313
0.350	0.136	0.514	0.100	0.548	0.352
METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 75°C					
0.801	0.021	0.178	0.060	0.862	0.078
0.734	0.030	0.236	0.066	0.821	0.113
0.670	0.042	0.288	0.077	0.771	0.152
0.595	0.057	0.348	0.083	0.736	0.181
0.519	0.083	0.398	0.101	0.667	0.232
0.375	0.162	0.463	0.150	0.530	0.320
CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 25°C					
0.820	0.011	0.169	0.034	0.892	0.074
0.749	0.016	0.235	0.037	0.854	0.109
0.687	0.020	0.293	0.039	0.820	0.141
0.624	0.022	0.354	0.041	0.781	0.178
0.562	0.025	0.413	0.045	0.740	0.215
0.447	0.046	0.507	0.054	0.662	0.284
0.398	0.060	0.542	0.067	0.600	0.333
0.295	0.134	0.571	0.097	0.489	0.414
CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 50°C					
0.806	0.018	0.176	0.050	0.873	0.077
0.743	0.020	0.237	0.052	0.837	0.111
0.680	0.028	0.292	0.057	0.798	0.145
0.616	0.035	0.349	0.060	0.765	0.175
0.541	0.050	0.409	0.069	0.720	0.211

TABLE 13. PUNTOZ EXTREMOS DE LAS LINEAS DE EQUILIBRIO (CONT.)

FASE RICA EN ALCANO			FASE RICA EN DISOLVENTE		
X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 50°C (CONT.)					
0.509	0.057	0.434	0.079	0.671	0.250
0.459	0.075	0.456	0.090	0.618	0.292
0.430	0.090	0.480	0.095	0.600	0.305
0.332	0.163	0.505	0.112	0.536	0.352
CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 75°C					
0.801	0.022	0.177	0.081	0.838	0.081
0.729	0.038	0.233	0.082	0.806	0.112
0.650	0.059	0.291	0.084	0.780	0.136
0.573	0.086	0.341	0.086	0.734	0.178
0.498	0.115	0.397	0.100	0.664	0.236
0.455	0.135	0.410	0.108	0.632	0.260
0.403	0.170	0.427	0.121	0.595	0.284
METILCICLOHEXANO SULFOLANO BENCENO A 25°C					
0.775	0.008	0.217	0.028	0.813	0.159
0.718	0.011	0.271	0.033	0.766	0.201
0.660	0.012	0.328	0.039	0.713	0.240
0.628	0.013	0.359	0.042	0.691	0.267
0.603	0.017	0.380	0.049	0.655	0.296
0.535	0.029	0.436	0.054	0.609	0.337
0.463	0.050	0.487	0.066	0.540	0.394
0.378	0.090	0.532	0.091	0.454	0.455
METILCICLOHEXANO SULFOLANO BENCENO A 50°C					
0.762	0.014	0.224	0.059	0.798	0.143
0.721	0.016	0.261	0.063	0.763	0.174
0.674	0.020	0.306	0.071	0.708	0.221
0.602	0.030	0.368	0.080	0.650	0.270
0.547	0.045	0.408	0.092	0.589	0.319
0.474	0.070	0.456	0.116	0.510	0.374
0.470	0.103	0.490	0.149	0.432	0.419
CICLOHEPTANO SULFOLANO BENCENO A 25°C					
0.831	0.007	0.162	0.036	0.843	0.121
0.770	0.010	0.220	0.040	0.802	0.158
0.713	0.012	0.275	0.044	0.753	0.198
0.651	0.020	0.329	0.048	0.711	0.241
0.591	0.027	0.382	0.060	0.649	0.291
0.549	0.032	0.419	0.070	0.596	0.334
0.465	0.050	0.476	0.088	0.514	0.398

TABLA 13. PUNTOS EXTREMOS DE LAS LINEAS DE EQUILIBRIO (CONT.)

FASE RICA EN ALCANO			FASE RICA EN DISOLVENTE		
X ₁	X ₂	N ₁	N ₁	N ₂	N ₃
CICLOHEPTANO SULFOLANO BENCENO A 50°C					
0.819	0.010	0.171	0.057	0.844	0.099
0.774	0.013	0.213	0.060	0.812	0.128
0.699	0.019	0.282	0.066	0.752	0.173
0.639	0.028	0.333	0.075	0.695	0.230
0.594	0.034	0.372	0.081	0.658	0.261
0.503	0.064	0.433	0.110	0.548	0.342
0.384	0.140	0.476	0.150	0.437	0.413
N-HEPTANO N-METILPIRROLIDONA BENCENO A 50°C					
0.739	0.046	0.215	0.029	0.831	0.140
0.699	0.048	0.253	0.031	0.789	0.180
0.640	0.049	0.311	0.033	0.740	0.227
0.580	0.051	0.369	0.040	0.689	0.271
0.519	0.058	0.423	0.046	0.639	0.315
0.461	0.066	0.473	0.060	0.563	0.377
0.401	0.078	0.521	0.075	0.496	0.429
0.345	0.098	0.557	0.093	0.423	0.484
N-HEPTANO N-METILPIRROLIDONA TOLUENO A 25°C					
0.903	0.062	0.025	0.134	0.841	0.025
0.870	0.080	0.050	0.147	0.803	0.050
0.841	0.088	0.071	0.159	0.765	0.076
0.812	0.097	0.091	0.180	0.718	0.102
0.789	0.104	0.107	0.232	0.637	0.131

Los resultados de la correlación de los sistemas con el modelo NRTL se muestran en la tabla 14.

Se observa que la región de dos fases generada por el modelo NRTL con los parámetros ajustados es mayor que la experimental, sobre todo cerca del domo de la curva binodal (ver figuras 44-54). Una observación análoga la dan De Fre y Verhoeve (1976) para el caso de los diagramas de fases líquido-líquido de sistemas con isómeros de hexano, sulfolano y tolueno.

TABLA 14. PARAMETROS AJUSTADOS PARA EL MODELO NETL (C. 10.7)

METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 25°C. ZZ=0.715			METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 50°C. ZZ=0.690		
i j	T _{ij}	T _{ji}	i j	T _{ij}	T _{ji}
1 2	5.6020	1.8286	1 2	5.1242	1.4263
1 3	-1.2581	0.7493	1 3	-1.1677	0.7003
2 3	-0.3397	1.4974	2 3	0.0947	0.7761
METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 75°C. ZZ=0.808			CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 25°C. ZZ=0.862		
i j	T _{ij}	T _{ji}	i j	T _{ij}	T _{ji}
1 2	4.7101	1.1419	1 2	6.0278	1.7514
1 3	-1.1421	0.5981	1 3	-1.2290	0.8075
2 3	0.1626	0.5740	2 3	0.1581	1.0820
CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 50°C. ZZ=0.775			CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 75°C. ZZ=0.880		
i j	T _{ij}	T _{ji}	i j	T _{ij}	T _{ji}
1 2	5.0956	1.3311	1 2	4.3007	1.0297
1 3	-1.2247	0.6451	1 3	-1.2824	0.5148
2 3	-0.0084	0.7961	2 3	0.1685	0.5661
METILCICLOHEXANO SULFOLANO BENCENO A 25°C. ZZ=0.527			METILCICLOHEXANO SULFOLANO BENCENO A 50°C. ZZ=0.521		
i j	T _{ij}	T _{ji}	i j	T _{ij}	T _{ji}
1 2	5.6077	2.0621	1 2	5.1247	1.5088
1 3	-0.9431	1.0517	1 3	-0.9642	0.8012
2 3	-0.4468	1.1326	2 3	-0.3121	0.8179
CICLOHEPTANO SULFOLANO BENCENO A 25°C. ZZ=0.200			CICLOHEPTANO SULFOLANO BENCENO A 50°C. ZZ=0.759		
i j	T _{ij}	T _{ji}	i j	T _{ij}	T _{ji}
1 2	5.5977	1.8744	1 2	5.1150	1.3841
1 3	-1.0024	1.0045	1 3	-1.0543	0.7563
2 3	-0.4466	1.0115	2 3	-0.2619	0.7533
N-HEPTANO SULFOLANO BENCENO A 50°C. ZZ=0.009			N-HEPTANO N-MP TOLUENO A 25°C. ZZ=0.081		
i j	T _{ij}	T _{ji}	i j	T _{ij}	T _{ji}
1 2	2.4373	3.9703	1 2	2.1086	1.2332
1 3	-1.0120	0.1172	1 3	-0.5183	0.0391
2 3	-1.8335	2.5728	2 3	0.0488	-0.8063

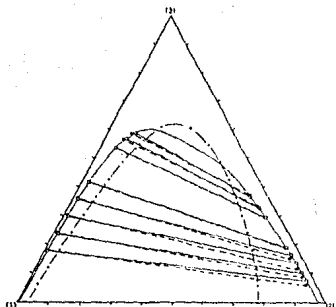


Figura 44. Comparación de diagramas experimental y calculado
 METILGLICERATO (II)-SULFOGLICOL-100% A 20°C.
 — Experimentales
 - - - calculado con el modelo NREL
 - - - Curva experimental
 * Punto plegue calculado

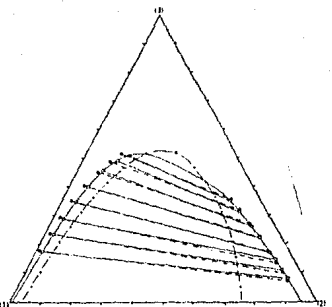


Figura 45. Comparación de diagramas experimental y calculado
 METILGLICERATO (II)-SULFOGLICOL-TOLUENO A 20°C.
 — Experimentales
 - - - calculado con el modelo NREL
 - - - Curva experimental
 * Punto plegue calculado

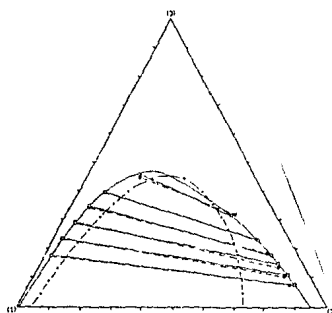


Figura 46. Comparación de diagramas experimental y calculado
 METILGLICERATO (II)-SULFOGLICOL-100% A 10°C.
 — Experimentales
 - - - calculado con el modelo NREL
 - - - Curva experimental
 * Punto plegue calculado

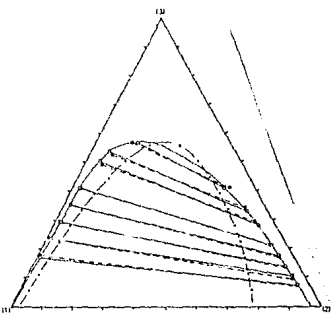


Figura 47. Comparación de diagramas experimental y calculado
 (GLICERATO)-SULFOGLICOL-TOLUENO A 20°C.
 — Experimentales
 - - - calculado con el modelo NREL
 - - - Curva experimental
 * Punto plegue calculado

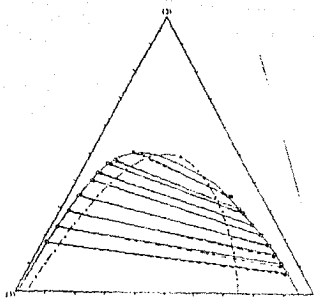


Figura 43. Comparación de diagramas experimentales y calculados
POLIÉTER (EPOXY) + SULFONATO (SULFONATO) A 50°C

— Curva experimental
- - - Curva calculada con el modelo NREL
- - - Curva experimental
* Punto de inicio calculado
* Punto de fin calculado

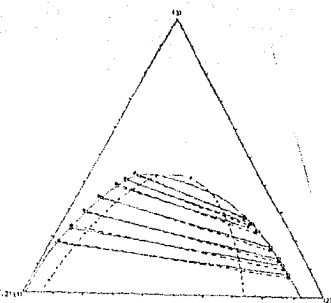


Figura 44. Comparación de diagramas experimentales y calculados
POLIÉTER (EPOXY) + SULFONATO (SULFONATO) A 75°C

— Curva experimental
- - - Curva calculada con el modelo NREL
- - - Curva experimental
* Punto de inicio calculado
* Punto de fin calculado

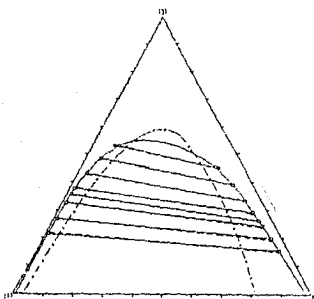


Figura 45. Comparación de diagramas experimentales y calculados
MEPLIC (EPOXY) + SULFONATO (SULFONATO) A 20°C

— Curva experimental
- - - Curva calculada con el modelo NREL
- - - Curva experimental
* Punto de inicio calculado
* Punto de fin calculado

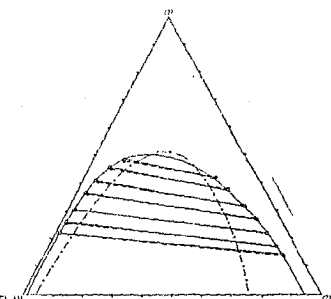


Figura 46. Comparación de diagramas experimentales y calculados
MEPLIC (EPOXY) + SULFONATO (SULFONATO) A 50°C

— Curva experimental
- - - Curva calculada con el modelo NREL
- - - Curva experimental
* Punto de inicio calculado
* Punto de fin calculado

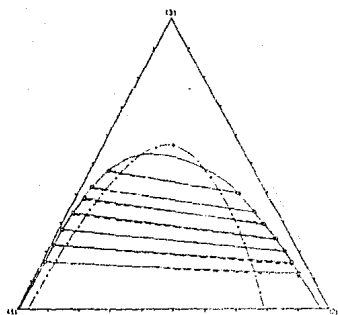


Figura 52. Comparación de diagramas experimental y calculado
 (Etiloacetato + Sodioacetato) a 20°C.
 — Experimentales
 - - - Calculado con el modelo NRTL
 - - - Curva exponencial
 * Punto pliegue calculado

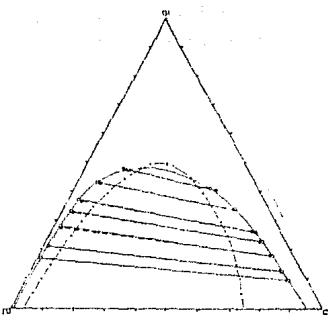


Figura 53. Comparación de diagramas experimental y calculado
 (Etiloacetato + Sodioacetato) a 20°C.
 — Experimentales
 - - - Calculado con el modelo NRTL
 - - - Curva exponencial
 * Punto pliegue calculado

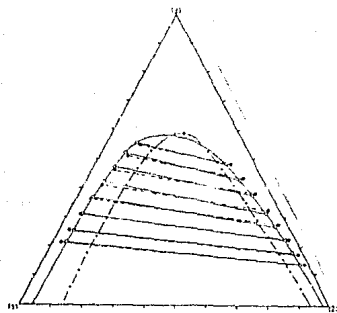


Figura 54. Comparación de diagramas experimental y calculado
 (Metilacetato + Sodioacetato) a 20°C.
 — Experimentales
 - - - Calculado con el modelo NRTL
 - - - Curva exponencial
 * Punto pliegue calculado

Las pendientes de las líneas de equilibrio generadas con los parámetros ajustados están muy próximas a las experimentales, y lo mismo ocurre con los puntos extremos de las líneas de equilibrio.

El análisis de estabilidad mostró que el punto pliegue calculado de todos los sistemas es estable, con lo cual se garantiza que no se forma una región de tres fases, concordando con el experimento.

Para los sistemas metilciclohexano + sulfolano + tolueno y cicloheptano + sulfolano + tolueno se analizó el comportamiento de los parámetros del modelo NRTL respecto a la temperatura. La figura 55 muestra que la relación que existe entre los parámetros y la temperatura es lineal dentro de los intervalos de precisión que se pueden tomar para esos parámetros. Estos intervalos de precisión se tomaron de la gráfica que muestran Renon y Prausnitz (1968) y la escala de las gráficas mostrada aquí es similar a la que ellos utilizan (si la escala se amplía, la dependencia no parece ser lineal, pero dada la posible incertidumbre de los parámetros de aproximadamente 200 J mol^{-1} no es muy útil hacer tal ampliación de la escala).

Se interpolaron los valores de los parámetros para temperaturas de 40°C y 60°C (Tabla 15). Los diagramas que estos parámetros generan son coherentes con los experimentales en los puntos siguientes:

1) Los puntos pliegues a distintas temperaturas muestran una tendencia definida (ver figura 56 y 57).

2) La amplitud de la región de dos fases decrece al aumentar la temperatura.

3) Las pendientes de las líneas de equilibrio no varían demasiado con la temperatura.

4) No se generan regiones de dos o tres fases donde no se espera que existan de acuerdo a los diagramas experimentales.

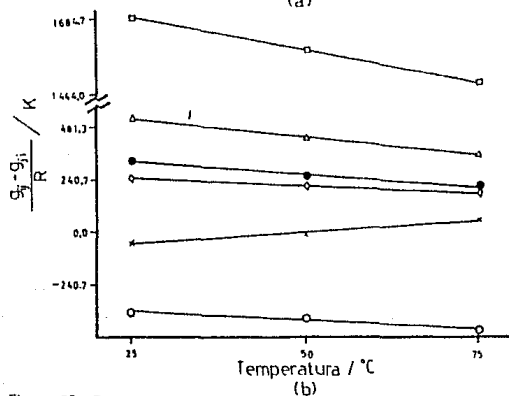
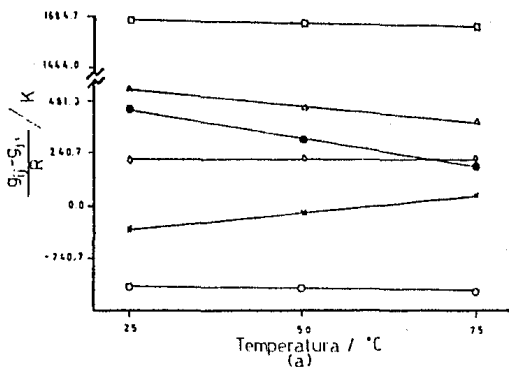


Figura 58. Dependencia de los parámetros (NRTL) con la temperatura.
 a) Metilciclohexano + sulfolano + tolueno. b) Cicloheptano + sulfolano + tolueno.

i	j	símbolo	i	j	símbolo
1	2	□	3	1	○
2	1	△	2	3	x
1	3	○	3	2	●

TABLA 15.

PARAMETROS DEL MODELO NRTL INTERPOLADOS RESPECTO A LA TEMPERATURA

METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 40°C ($\alpha = 0.2$).			METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 60°C ($\alpha = 0.2$).		
i	j	T_{ij}	i	j	T_{ij}
1	2	5.2882	1	2	4.9323
1	3	-1.1991	1	3	-1.1511
2	3	-0.1795	2	3	0.0336
		1.5833			1.3006
		0.6815			0.6453
		1.1889			0.8189

CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 40°C ($\alpha = 0.2$).			CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 60°C ($\alpha = 0.2$).		
i	j	T_{ij}	i	j	T_{ij}
1	2	5.4421	1	2	4.7684
1	3	-1.1774	1	3	-1.2523
2	3	-0.0409	2	3	0.0867
		1.4862			1.2043
		0.7278			0.5973
		0.9171			0.7129

Independientemente de la posible incertidumbre de los parámetros, para un sistema dado pueden existir varios conjuntos de parámetros que reproduzcan dentro del mismo límite de tolerancia al diagrama de fases (Mattelin y Verhoeye, 1975). Aquí se encontraron para los sistemas metilciclohexano + sulfolano + tolueno a 50°C y cicloheptano + sulfolano + tolueno a 25°C un conjunto más de parámetros que satisfacen las condiciones de estabilidad y que reproducen con bastante exactitud los diagramas de fases (ver tabla 16), pero que causan que la dependencia con la temperatura no sea lineal (ver figura 58).

TABLA 16. OTROS PARAMETROS AJUSTADOS PARA EL MODELO NRTL ($\alpha_{1j} = 0.2$)

METILCICLOHEXANO SULFOLANO TOLUENO A 50°C. ZZ=0.600			CICLOHEPTANO SULFOLANO TOLUENO A 25°C. ZZ=0.862		
i	j	T_{ij}	i	j	T_{ij}
1	2	5.1242	1	2	5.5757
1	3	-1.1676	1	3	-1.2289
2	3	0.0947	2	3	0.1581
		1.4263			1.7515
		0.7003			0.8073
		0.7761			1.0820

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

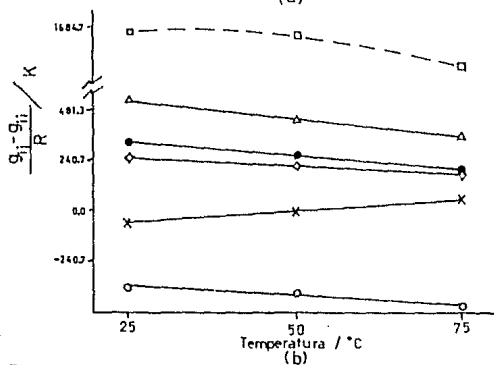
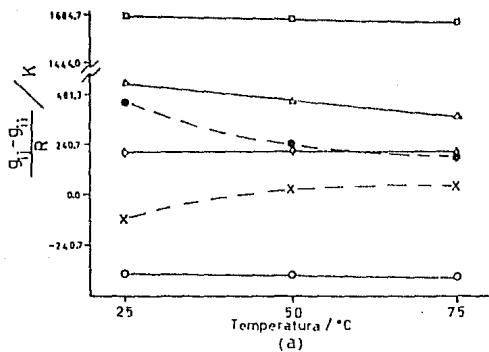


Figura 5B. Dependencia de los parámetros (NRTL) con la temperatura.
 a) Metilciclohexano + sulfolano + tolueno, b) Cicloheptano + sulfolano + tolueno.

i	j	símbolo	i	j	símbolo
1	2	□	3	1	○
2	1	△	2	3	x
1	3	○	3	2	●

Como no existe un criterio absoluto para discriminar a un conjunto de parámetros si éstos satisfacen las condiciones de consistencia termodinámica (Mattelin y Verhoeve, 1975), entonces no es posible afirmar que exista dependencia entre los parámetros y la temperatura. Sin embargo, es útil para fines de interpolación suponer una dependencia lineal para encontrar los parámetros a una temperatura para la cual no exista información experimental.

Además, si existen varios conjuntos de parámetros para un sistema binario, existirá cierta diferencia entre los parámetros de un sistema binario obtenidos a partir de dos sistemas ternarios diferentes, tal como se observa en la tabla 17.

TABLA 17.
PARAMETROS DE SISTEMAS BINARIOS OBTENIDOS DE SISTEMAS TERNARIOS.

SISTEMA			T, °C	PARAMETROS COMUNES		
C O M P O N E N T E S				T ₁	T ₂	
(1)	(2)	(3)				
METILCICLOHEXANO	SULFOLANO	TOLUENO	25	1 2	5.6020	1.8286
METILCICLOHEXANO	SULFOLANO	BENCENO	25	1 2	5.6077	2.0621
METILCICLOHEXANO	SULFOLANO	TOLUENO	50	1 2	5.1242	1.4263
METILCICLOHEXANO	SULFOLANO	BENCENO	50	1 2	5.1247	1.5088
CICLOHEPTANO	SULFOLANO	TOLUENO	25	1 2	6.0278	1.7514
CICLOHEPTANO	SULFOLANO	BENCENO	25	1 2	5.5977	1.8744
CICLOHEPTANO	SULFOLANO	TOLUENO	50	1 2	5.0956	1.3311
CICLOHEPTANO	SULFOLANO	BENCENO	50	1 2	5.1150	1.3841
METILCICLOHEXANO	SULFOLANO	TOLUENO	25	2 3	-0.3397	1.4974
CICLOHEPTANO	SULFOLANO	TOLUENO	25	2 3	0.1581	1.0820
METILCICLOHEXANO	SULFOLANO	BENCENO	25	2 3	-0.4468	1.1326
CICLOHEPTANO	SULFOLANO	BENCENO	25	2 3	-0.4466	1.0115
METILCICLOHEXANO	SULFOLANO	TOLUENO	50	2 3	0.0947	0.7761
CICLOHEPTANO	SULFOLANO	TOLUENO	50	2 3	-0.0084	0.7961
METILCICLOHEXANO	SULFOLANO	BENCENO	50	2 3	-0.3121	0.8179
CICLOHEPTANO	SULFOLANO	BENCENO	50	2 3	-0.2619	0.7533
N-HEPTANO	SULFOLANO	BENCENO	50	2 3	-1.8335	2.5728
METILCICLOHEXANO	SULFOLANO	TOLUENO	75	2 3	0.1626	0.5740
CICLOHEPTANO	SULFOLANO	TOLUENO	75	2 3	0.1685	0.5661

CONCLUSIONES

Tres aspectos relevantes pueden ser observados en este trabajo. El primero, concerniente al método experimental empleado. Como se mostró, este método permite la determinación de los diagramas de fases de sistemas cuyos componentes puedan ser titulados a la temperatura que se estudie, y de aquellos cuya región de inmiscibilidad sea lo suficientemente grande como para obtener las curvas de calibración sin problemas de pérdida del equilibrio.

La precisión encontrada de acuerdo con la reproducibilidad de los datos es de ± 0.002 en fracción molar para los puntos extremos de las líneas de equilibrio y los de la curva binodal, y de $\pm 0.25^\circ\text{C}$ en temperatura, por lo cual, la información obtenida es confiable y útil tanto para fines técnicos como teóricos.

El segundo aspecto es referente al modelo usado en la correlación de los datos experimentales.

Se observa que en general el modelo NRTL correlaciona bien los sistemas estudiados, y que cerca del punto pliegue existe la mayor desviación de las líneas de equilibrio calculadas respecto a las experimentales. De Fré y Verhoeve (1976) observaron el mismo fenómeno en su estudio, y lo atribuyeron a que las líneas de equilibrio cercanas al punto pliegue tienen un peso estadístico menor en la función objetivo que aquellas que están cerca de la base.

En referencia al comportamiento de los parámetros del modelo respecto a la temperatura se observa que si bien es posible encontrar una relación lineal, no es esta la única funcionalidad que puede existir dada la existencia de más de un conjunto de parámetros que correlacionan con buena exactitud a los diagramas experimentales.

También se observa que los parámetros de un sistema binario obtenidos de la correlación de varios sistemas ternarios, pueden ser significativamente diferentes, lo cual está vinculado con el significado físico de los parámetros. Dentro del modelo, los

parámetros (τ_{ij}) son representativos de una interacción binaria, pero el hecho de que para un mismo sistema binario se obtengan diferentes valores dependiendo del sistema ternario que se correlacione, implica que no es así. Este hecho acarrea una seria desventaja sobre el modelo, pues crea incertidumbre en la predicción de sistemas multicomponentes a partir de parámetros binarios.

El tercer punto es respecto a la utilidad de los disolventes en la separación de alcanos y aromáticos. Para evaluar sus propiedades extractivas se puede considerar el intervalo de aromático que indica cuál es la máxima pureza del aromático que se puede obtener con el disolvente dado. El intervalo de aromático se define como la máxima concentración del aromático en la alimentación que aun pueda ser extraída por el disolvente (la alimentación es la mezcla inicial de alcano y aromático de la que se desea extraer el aromático). El intervalo de aromático se obtiene por la intersección de la recta tangente a la curva binodal que pasa por el vertice correspondiente al disolvente puro y la recta que representa los sistemas binarios de alcano y aromático. El rango de aromático del sulfolano es mucho mayor que el de la n-metilpirrolidona y por lo tanto es mejor disolvente para la extracción tanto de tolueno como de benceno en los sistemas estudiados.

APENDICES

APENDICE 1

Como se mencionó en el capítulo I, las condiciones que un sistema debe satisfacer para que sea homogéneo son:

$$D \equiv \frac{\partial^2 g}{\partial x_i^2} \frac{\partial^2 g}{\partial x_j^2} - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j} \right)^2 \geq 0 \quad (A1)$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_i^2} > 0 \quad \frac{\partial^2 g}{\partial x_i^2} > 0$$

Si un sistema no satisface las condiciones anteriores se separará en dos fases, en cuyo caso cada fase tendrá que cumplir esas desigualdades, si una de las fases no satisface dichas condiciones el sistema se separará en tres fases.

Para evaluar el determinante D y sus menores es necesario conocer las segundas derivadas de g respecto a la composición, mismas que están dadas por

$$\frac{\partial^2 (g/RT)}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 (g^E/RT)}{\partial x_j \partial x_i} + \frac{\partial^2 (g^{ideal}/RT)}{\partial x_j \partial x_i}$$

donde i y j toman los valores de 1 o 2;

$$g^{ideal}/RT \equiv \sum_{i=1}^3 x_i \ln x_i,$$

y en el caso del modelo NRTL g^E está dada por la ecuación (35).

Cabe aclarar que en las expresiones anteriores se está considerando la ecuación

$$\sum_{i=1}^3 x_i = 1$$

la cual implica que

$$\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \begin{cases} 1 & \text{si } i=j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad \text{y} \quad \frac{\partial x_i}{\partial x_1} = \begin{cases} 0 & \text{si } i=1 \\ 1 & \text{si } i=2 \\ -1 & \text{si } i=3 \end{cases}$$

La expresión para las segundas derivadas de g^{ideal} es

$$\frac{\partial^2 (g^{\text{ideal}}/RT)}{\partial x_i \partial x_j} = \sum_{k=1}^3 \frac{1}{y_k} \frac{\partial x_k}{\partial x_i} \frac{\partial x_k}{\partial x_j}$$

En el caso de g^E es más práctico trabajar con su expresión en términos de x_1, x_2 y x_3 que con aquella que está solo en términos de x_1 y x_2 (dejando $x_3 = 1 - x_1 - x_2$).

Si se denota con $g^{E*} = g^{E*}(x_1, x_2, x_3)$ y $g^{E**} = g^{E*}(x_1, x_2)$ se tiene:

$$\frac{\partial^2 (g^E/RT)}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial^2 g^{E*}}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 g^{E**}}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 g^{E**}}{\partial x_1 \partial x_3} + \frac{\partial^2 g^{E**}}{\partial x_2 \partial x_3}$$

donde $\frac{\partial x_3}{\partial x_1}$ y $\frac{\partial x_3}{\partial x_2}$ están dadas por las ecuaciones (A2); y

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 (g^E/RT)}{\partial x_1 \partial x_1} &= \frac{\partial^2 g^{E*}}{\partial x_1 \partial x_1} \left[\frac{\partial^2 g^{E**}}{\partial x_1 \partial x_1} - z_{11} \right] + \\ &+ \frac{\partial^2 g^{E**}}{\partial x_1 \partial x_2} \left[\frac{\partial^2 g^{E**}}{\partial x_1 \partial x_2} - z_{12} - z_{21} \right] + \\ &+ \frac{\partial^2 g^{E**}}{\partial x_1 \partial x_3} \left[\frac{\partial^2 g^{E**}}{\partial x_1 \partial x_3} - z_{13} \right] \end{aligned}$$

Para el cálculo del punto pliegue se requieren las terceras y cuartas derivadas de g respecto a la composición, cuyas expresiones están dadas por las siguientes relaciones.

$$\frac{\partial^3 (g/RT)}{\partial x_1 \partial x_1 \partial x_1} = \frac{\partial^3 (g^E/RT)}{\partial x_1 \partial x_1 \partial x_1} + \frac{\partial^3 (g^{E**}/RT)}{\partial x_1 \partial x_1 \partial x_1}$$

$$\frac{\partial^3 (g^{E*}/RT)}{\partial x_1 \partial x_1 \partial x_1} = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{y_i} \frac{\partial x_i}{\partial x_1} \frac{\partial^2 x_i}{\partial x_1 \partial x_1} + \frac{\partial^3 (g^{E**}/RT)}{\partial x_1 \partial x_1 \partial x_1}$$

$$\frac{\partial^2 (g^{E+}/RT)}{\partial x_k \partial x_j \partial x_i} = \sum_{r=1}^2 \frac{\partial x_r}{\partial x_i} \sum_{s=1}^2 \frac{\partial x_s}{\partial x_j} \sum_{t=1}^2 \frac{\partial x_t}{\partial x_k} \frac{\partial^3 (g^{E+}/RT)}{\partial x_r \partial x_s \partial x_t};$$

$$\frac{\partial^2 (g^{E+}/RT)}{\partial x_k \partial x_i \partial x_r} = \frac{\sum_{s=1}^2 \sum_{t=1}^2 \tau_{rst}}{\left(\sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \tau_{kl} x_k x_l \right)^2} \left[\tau_{ks} + \tau_{sr} - \frac{2 \sum_{j=1}^2 \tau_{rj} \sum_{l=1}^2 \tau_{jl} x_j}{\sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \tau_{kl} x_k x_l} \right] +$$

$$+ 2 \sum_{j=1}^2 \frac{x_j \tau_{rj} \sum_{s=1}^2 \tau_{sj} \tau_{sk}}{\left(\sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \tau_{kl} x_k x_l \right)^2} \left[\tau_{ks} + \tau_{st} + \tau_{tk} - \frac{2 \sum_{j=1}^2 \tau_{kj} \sum_{l=1}^2 \tau_{jl} x_j}{\sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \tau_{kl} x_k x_l} \right] -$$

$$- \frac{\sum_{s=1}^2 \sum_{t=1}^2 \tau_{rst}}{\left(\sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \tau_{kl} x_k x_l \right)^2} \left[\tau_{ks} + \tau_{rs} - \frac{2 \sum_{j=1}^2 \tau_{js} \sum_{l=1}^2 \tau_{jl} x_j}{\sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \tau_{kl} x_k x_l} \right] -$$

$$- \frac{\sum_{r=1}^2 \sum_{t=1}^2 \tau_{rst}}{\left(\sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \tau_{kl} x_k x_l \right)^2} \left[\tau_{st} + \tau_{rt} - \frac{2 \sum_{j=1}^2 \tau_{jt} \sum_{l=1}^2 \tau_{jl} x_j}{\sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \tau_{kl} x_k x_l} \right];$$

$$\frac{\partial^4 (g/RT)}{\partial x_i \partial x_k \partial x_j \partial x_l} = \frac{\partial^4 (g^E/RT)}{\partial x_i \partial x_k \partial x_j \partial x_l} + \frac{\partial^4 (g^{ideal}/RT)}{\partial x_i \partial x_k \partial x_j \partial x_l}$$

$$\frac{\partial^4 (g^{ideal}/RT)}{\partial x_i \partial x_k \partial x_j \partial x_l} = \sum_{r=1}^2 \frac{2}{x_r^3} \frac{\partial x_r}{\partial x_i} \frac{\partial x_r}{\partial x_k} \frac{\partial x_r}{\partial x_j} \frac{\partial x_r}{\partial x_l}$$

$$\frac{\partial^4 (g^E/RT)}{\partial x_j \partial x_k \partial x_i \partial x_l} = \sum_{r=1}^2 \frac{x_{lr}}{\partial x_r} \sum_{s=1}^2 \frac{\partial x_s}{\partial x_j} \sum_{t=1}^2 \frac{\partial x_t}{\partial x_k} \sum_{u=1}^2 \frac{\partial x_u}{\partial x_i} \frac{\partial^4 (g^{E+}/RT)}{\partial x_r \partial x_s \partial x_t \partial x_u}$$

$$\frac{\partial \ln L(\beta, \gamma)}{\partial \beta_1} = -6 \frac{\sum_{i=1}^3 x_i}{\left(\sum_{i=1}^3 \sum_{r=1}^3 x_r \right)^3} \left[\sigma_{110} + \sigma_{101} + \sigma_{011} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{\sum_{i=1}^3 \sum_{r=1}^3 x_r} \right] - \frac{1}{\left(\sum_{i=1}^3 \sum_{r=1}^3 x_r \right)^3} \left[\sigma_{111} + \sigma_{100} + \sigma_{010} - \right.$$

$$\left. - \frac{3}{\sum_{i=1}^3 \sum_{r=1}^3 x_r} \right] + \frac{2}{\left(\sum_{i=1}^3 \sum_{r=1}^3 x_r \right)^3} \left[\sigma_{100} + \sigma_{010} + \sigma_{001} - \right.$$

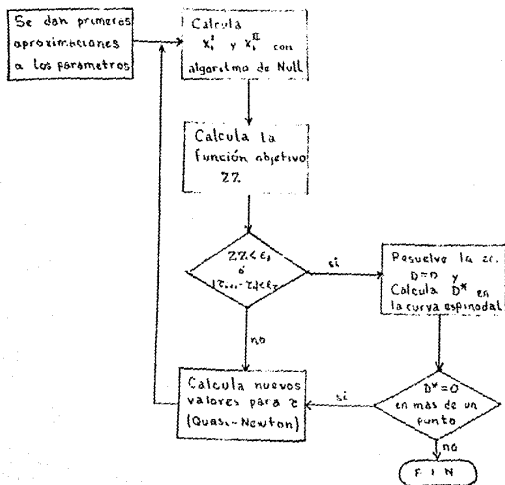
$$\left. - \frac{3}{\sum_{i=1}^3 \sum_{r=1}^3 x_r} \right] + \frac{2}{\left(\sum_{i=1}^3 \sum_{r=1}^3 x_r \right)^3} \left[\sigma_{001} + \sigma_{010} + \sigma_{100} - \right.$$

$$\left. - \frac{3}{\sum_{i=1}^3 \sum_{r=1}^3 x_r} \right] + \frac{2}{\left(\sum_{i=1}^3 \sum_{r=1}^3 x_r \right)^3} \left[\sigma_{000} + \sigma_{010} + \sigma_{100} - \right.$$

$$\left. - \frac{3}{\sum_{i=1}^3 \sum_{r=1}^3 x_r} \right]$$

APENDICE 2

A continuación se presenta el diagrama de bloques en el que se basaron los programas de computación usados para la correlación de los datos experimentales y para la prueba de estabilidad de los parámetros obtenidos.



REFERENCIAS

1) American Petroleum Institute. Research Project 44. 1959. Pittsburgh, Penn. Tabla 20a.

2) Bachan, S. R., 1976. Liquid-Liquid Equilibrium Studies for Separation of Aromatics. Journal of Applied Chemical Biotechnology, 26, 425-435.

3) Boberg, T. C., 1959. Doctoral Dissertation. University of Michigan.

4) Byrne, G.D. y Hall, C.A., 1973. "Numerical Solution of Systems of Nonlinear Algebraic Equations", Academic Press Inc. New York, N.Y. 281-348.

5) De Fré, R.M. y Verhoeve, L.A., 1976. Phase Equilibria in Systems Composed of an Aliphatic and an Aromatic Hydrocarbon and Sulpholane. Journal of Applied Chemical Biotechnology, 26, 469-487.

6) Garcia-Colin S., L., 1986. "Introducción a la Termodinámica Clásica". Editorial Trillas, México. Cap. 9 y 15.

7) Kirillin, V.A., Sichev, V.V. y Sheindlin, A.E., 1976. "Termodinámica Técnica". Editorial MIR, MOSCU. Cap. 6, secc. 2.

8) Mattelin, A.C. y Verhoeve, L.A., 1975. The Correlation of Binary miscibility Data by Means of the NRTL Equation. Chemical Engineering Science, 20, 193-200.

9) Michelsen, M.L., 1982. The Isothermal Flash Problem. Part I: Stability. Fluid Phase Equilibria, 9, 1-19.

10) Mondragón G.,M. y Trejo R.,A., 1986. Empleo de los Solventes Fisicos: Sulfolano y N-metilpirrolidona en la Extracción Líquido-Líquido de Aromáticos. XXVI Convención Nacional del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos, Guanajuato, Gto.

11) Murrieta G.,F. y Trejo R.,A., 1984. Liquid-Density as Function of Temperature of Five Organic Solvents. Journal of Chemistry and Engineering Data, 29, 2, 204-206.

12) Novack, J.P., Matous, J. y Park, J., 1967. "Liquid-Liquid Equilibria". Elsevier Science Publishers. Cap. 4, 13, 15, 17, 20.

13) Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. y Gomes de A.,E., 1986. "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria". Prentice-Hall, Inc. New Jersey. Cap. 2, 6.

14) Prigogine, I. y Defay, R., 1954. "Chemical Thermodynamics", Vol 1. Longmans Green and Co. LTD. London. Cap. XVI secc. 11.

15) Renon, H. y Prausnitz, J.M., 1968. Local Compositions in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures. AIChE Journal. 14, 1, 135-144.

16) Riddick, J.A. y Bunger, W.E., 1970. "Organic Solvents", Vol II. Wiley Interscience. New York, N.Y. Cap III.

17) Sorensen, J.M., Magnussen, T., Rasmussen, P. y Fredenslund, A., 1979. Liquid-Liquid Equilibrium Data: Their Retrieval, Correlation and Prediction. Part II: Correlation. Fluid Phase Equilibria. 3, 47-82.

18) Sorensen y Arlt, W., 1980. "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection", Vol V. Chemistry Data Series. Frankfurt. Part 2 and 3.

19) Spencer, C.F. y Addler, S.B., 1976. A Critical Review of Equations for Predicting Saturated Liquid Density. Journal of Chemistry and Engineering Data. 23, 1, 92-98.

20) Tripathi, R.P., Raja Ram, A. y Bimeshwara Rao, P., 1975. Liquid-Liquid Equilibria in Ternary System Toluene - N-heptane - Sulfolane. Journal of Chemical and Engineering Data. 20, 3, 261-264.

21) Varhegyi, G. y Eon, C.H., 1977. Calculation of the Free Energy Equation Parameters from Ternary Liquid-Liquid Equilibrium Data. Industrial Engineering Chemical. 16, 2, 182-185.