

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**Estudio Físicoquímico del Equilibrio Líquido - Líquido
de Sistemas Ternarios de Interés para
la Reformulación de Gasolina Oxigenada**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

BLANCA ESTELA GARCÍA FLORES

DIRECTOR: Dr. ARTURO TREJO
Instituto Mexicano del Petróleo

2004





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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme un lugar en su recinto y contribuir a mi formación académica.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por todo el apoyo proporcionado para la realización de este trabajo y la oportunidad para desarrollarme profesionalmente, esperando que los resultados obtenidos de esta investigación, en un futuro próximo, sean de utilidad para el desarrollo de un nuevo producto. Con la experiencia adquirida, espero contribuir en nuevos proyectos de investigación en beneficio de esta institución.

Al Programa de Ingeniería Molecular un sincero agradecimiento por el respaldo para concluir este trabajo.

Al Dr. Arturo Trejo de forma muy especial le agradezco la dirección de esta tesis, puesto que con su gran destreza, acertadas sugerencias e intuición para resolver cada uno de los inconvenientes presentados me condujo a lograr el objetivo deseado. Gracias a su impulso y perseverancia hizo que continuara con mi desarrollo profesional y conseguir esta meta que en algunos momentos pensaba inalcanzable. Sin embargo, mi agradecimiento es aún mayor por su amistad incondicional.

Al Dr. Fernando García Sánchez por haberme proporcionado el modelo empleado en la correlación de este trabajo, por su asesoría invaluable en todo momento para utilización del mismo y sobre todo por su gran amistad.

Agradezco a Jacinto y a Raúl su ayuda y tiempo dedicado en la obtención de resultados de tensión interfacial, así mismo, por su amistad.

Agradezco a todos los compañeros del Laboratorio de Termodinámica, Florentino, Ma. Esther, Ascención, Rafael, Verónica, Joel y Apolinar por las sugerencias hechas al trabajo y por el apoyo y amistad que me brindan.

Agradezco a los integrantes del jurado: Dr. Fernando del Río Haza, Dr. Joaquín Palacios Alquisira, Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza, Dr. Fernando García Sánchez, Dr. Francisco Miguel Castro Martínez, Dr. Otilio Hernández Garduza y Dr. Aarón Rojas Aguilar, por las sugerencias tan acertadas al presente trabajo.

DEDICATORIA

A mi familia por el gran cariño que nos une



**Estudio Fisicoquímico del Equilibrio
Líquido-Líquido de Sistemas
Ternarios de Interés para la
Reformulación de Gasolina Oxigenada**





Índice



INDICE

DESCRIPCIÓN	PÁGINA
Índice de Tablas	
Índice de Figuras	
Resumen	
Objetivos	
Objetivo General	
Objetivos Particulares	
Antecedentes	1
Capítulo 1 Termodinámica del Equilibrio de Fases	
1.1 Regla de las fases de Gibbs	23
1.2 Equilibrio líquido-líquido (ELL)	25
1.3 Condiciones de equilibrio	26
1.4 Temperatura crítica superior e inferior	32
1.5 Sistemas multicomponentes	33
1.6 Tensión interfacial	36
Bibliografía	41
Capítulo 2 Métodos Experimentales	
2.1 Método experimental para determinar diagramas de fases ternarios	43
2.2 Curvas de calibración	46
2.3 Método experimental para la determinación de curvas de tolerancia de agua	51
2.4 Método experimental para medición de líneas de equilibrio de sistemas cuaternarios	54
2.5 Método experimental para la medición de líneas de equilibrio de sistemas quaternarios	56
2.6 Determinación experimental de la tensión interfacial	57
2.7 Substancias empleadas	59
Bibliografía	60

Capítulo 3 Resultados Experimentales

3.1	Sistemas ternarios	62
3.2	Efecto de la temperatura en sistemas ternarios	74
3.3	Curvas de tolerancia de agua	79
3.4	Efecto de la temperatura en curvas de tolerancia de agua	82
3.5	Sistemas cuaternarios como función de la concentración de agua	85
3.6	Sistemas cuaternarios como función de la temperatura	89
3.7	Sistemas quaternarios	90
3.7.1	Co-disolvenca como función de la concentración	90
3.7.2	Solubilización como función de la concentración	94
3.7.3	Efecto de temperatura en el fenómeno de solubilización	97
3.8	Tensión interfacial líquido-líquido	100
3.9	Utilidad de los diagramas de fases del equilibrio líquido-líquido para formulación de gasolina oxigenada	109
	Bibliografía	113

Capítulo 4 Correlación de los Resultados Experimentales

4.1	Modelo NRTL	117
4.2	Modelo UNIQUAC	120
4.3	Detalles del algoritmo empleado en el presente trabajo	121
4.4	Correlación de sistemas ternarios	125
4.5	Correlación de sistemas ternarios como función de la temperatura	131
4.6	Correlación de sistemas cuaternarios	134
4.7	Correlación de sistemas quinario	137
4.7.1	Correlación de sistemas con el co-disolvente isobutanol	138
4.7.2	Correlación de sistemas con el tensoactivo AOT	139
	Bibliografía	144

Conclusiones	147
--------------	-----

Apéndice I: Calibración de la señal cromatográfica como función de concentración	150
--	-----

Apéndice II: Resultados experimentales	162
--	-----

Apéndice III: Tablas de la correlación de resultados experimentales con los modelos NRTL y UNIQUAC	176
--	-----

Apéndice IV: Curvas de tolerancia de agua	194
Apéndice V: Resultados divulgados	271



Índice de tablas



ÍNDICE DE TABLAS

TABLAS	DESCRIPCIÓN	PAGINA
A.1	Modelos de normas para gasolina	5
A.2	Principales compuestos oxigenados considerados para la formulación de gasolina	6
A.3	Comparación de propiedades entre metanol, EMTB, EMTA y gasolina	8
A.4	Concentración de los grupos de hidrocarburos en una gasolina mexicana	10
A.5	Componentes de una gasolina mexicana	11
A.6	Tensión interfacial de diferentes compuestos en agua	16
I.1	Grados de libertad para sistemas con 3, 4 y 5 componentes	25
I.2	Tipos de diagramas de fases líquido-líquido de sistemas ternarios	34
I.3	Diferentes tipos de diagramas	35
2.1	Substancias utilizada para los diferentes estudios experimentales	59
I.1	Datos de la curva de calibración cromatográfica para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol	139
I.2	Valores de la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r) del ajuste de las curva de calibración para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol.	152
I.3	Valores para calcular la desviación promedio absoluta y la desviación estándar de la curva de calibración para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol.	153
I.4	Datos experimentales de la nueva curva de calibración cromatográfica para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol, a 298.15 K.	154
I.5	Valores de la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r) del ajuste de la nueva curva de calibración para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol.	154
I.6	Valores de la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r) del ajuste de las curvas de calibración cromatográfica para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol.	158

I.7	Valores de la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r) del ajuste de las curvas de calibración cromatográfica para el sistema: (x ₁) metilciclohexano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol.	159
I.8	Valores de la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r) del ajuste de la curva de calibración cromatográfica para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) [90 %masa metanol + 10 % masa agua] e (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) [80 %masa metanol + 20 % masa agua]	160
I.9	Valores de la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r) del ajuste de las curvas de calibración cromatográfica para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) [80 %masa metanol + 20 % masa agua] + (x ₁) isobutanol.	161
II.1	Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol, a 298.15 K.	162
II.2	Datos de literatura de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido del sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol, a 298.15 K.	162
II.3	Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 298.15 K.	163
II.4	Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido del sistema: (w ₁) isooctano - (w ₂) benceno - (w ₃) metanol, a 298.15 K.	163
II.5	Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (x ₁) metilciclohexano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 298.15 K	164
II.6	Resultados experimentales de la concentración de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 303.15 K.	165
II.7	Resultados experimentales de la concentración de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 308.15 K.	165
II.8	Valores experimentales para las curvas de tolerancia de agua del sistema: (w ₁) isooctano - (w ₂) benceno - (w ₃) metanol a 298.15 K, con relaciones isooctano/ benceno en % masa	166

II.9	Valores experimentales para las curvas de tolerancia de agua del sistema: (w_1) isooctano - (w_2) o-xileno - (w_3) metanol a 283.15 K, con relaciones isooctano/ o-xileno en % masa	167
II.10	Valores experimentales para las curvas de tolerancia de agua del sistema: (w_1) isooctano - (w_2) o-xileno - (w_3) metanol a 298.15 K, con relaciones isooctano/ o-xileno en % masa.	168
II.11	Valores experimentales para las curvas de tolerancia de agua del sistema: (w_1) isooctano - (w_2) o-xileno - (w_3) metanol a 308.15 K, con relaciones isooctano/ o-xileno en % masa.	169
II.12	Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (90 % masa metanol + 10 % masa agua), a 298.15 K.	170
II.13	Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua), a 298.15 K.	170
II.14	Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua), a 308.15 K.	171
II.15	Resultados experimentales de las líneas de unión equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 5 % masa isobutanol, a 298.15 K.	171
II.16	Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 15 % masa isobutanol, a 298.15 K.	171
II.17	Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 5 % masa AOT, a 298.15 K.	172
II.18	Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 15 % masa AOT, a 298.15 K.	172
II.19	Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 15 % masa AOT, a 308.15 K.	172
II.20	Momento dipolar de las sustancias estudiadas	173

II.21	Valores experimentales de densidad y tensión interfacial para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol, a 298.15 K.	173
II.22	Valores experimentales de densidad y tensión interfacial para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua), a 298.15 K.	173
II.23	Valores experimentales de densidad y tensión interfacial para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 5 % masa isobutanol, a 298.15 K.	174
II.24	Valores experimentales de densidad y tensión interfacial para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 15 % masa isobutanol, a 298.15 K.	174
II.25	Valores experimentales de densidad y tensión interfacial para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 5 % masa AOT, a 298.15 K.	174
II.26	Valores experimentales de densidad y tensión interfacial como función de la concentración de co-disolvente o tensoactivo para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua), a 298.15 K.	175
III.1	Parámetros r y q del modelo UNIQUAC para los diferentes compuestos estudiados.	176
III.2	Valores calculados de la concentración de las líneas de equilibrio líquido-líquido con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 298.15 K.	177
III.3	Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 298.15 K.	178
III.4	Puntos de pliegue calculados con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas. (x ₁) isooctano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 298.15 K.	179
III.5	Valores calculados con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) metilciclohexano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 298.15 K.	179
III.6	Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) metilciclohexano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 298.15 K.	181

III.7	Puntos de pliegue calculados con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) metilciclohexano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 298.15 K	182
III.8	Valores calculados con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 303.15 K.	182
III.9	Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 303.15 K.	183
III.10	Puntos de pliegue calculados con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 303.15 K.	183
III.11	Valores calculados de la concentración de las líneas de equilibrio líquido-líquido con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 308.15 K.	184
III.12	Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 308.15 K.	184
III.13	Puntos de pliegue calculados con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) hidrocarburo aromático - (x ₃) metanol, a 308.15 K.	185
III.14	Valores calculados de la concentración de las líneas de equilibrio líquido-líquido con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (X' ₃) [(x ₃) 90% masa metanol + (x ₄) 10 % masa agua], a 298.15 K.	185
III.15	Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (X' ₃) [(x ₃) 90% masa metanol + (x ₄) 10 % masa agua], a 298.15 K.	186
III.16	Valores calculados de la concentración de las líneas de equilibrio líquido-líquido con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (X' ₃) [(x ₃) 80 % masa metanol + (x ₄) 20 % masa agua].	187
III.17	Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (X' ₃) [(x ₃) 80 % masa metanol + (x ₄) 20 % masa agua]+ (x ₄) 20 % masa agua].	188

III.18	Valores calculados de la concentración de las líneas de equilibrio líquido-líquido con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (X' ₃) [(x ₃) % masa metanol + (x ₄) % masa agua].+ % masa co-disolvente.	189
III.19	Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (X' ₃) [(x ₃) % masa metanol + (x ₄) % masa agua].+ % masa co-disolvente	190
III.20	Valores calculados de la concentración de las líneas de equilibrio líquido-líquido con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (X' ₃) [(x ₃) % masa metanol + (x ₄) % masa agua] + % masa tensoactivo	191
III.21	Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (X' ₃) [(x ₃) % masa metanol + (x ₄) % masa agua].+ % masa tensoactivo	192



Índice de figuras



ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURAS	DESCRIPCIÓN	PAGINA
A.1	Principales fuentes de contaminación atmosférica	4
A.2	Producción de etanol a partir de fuentes renovables	7
A.3	Valores de BHL para tensoactivos no -iónicos y su funcionalidad	13
A.4	Diagrama de una micela inversa	14
A.6	Modelo de una micela inversa del tensoactivo bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) en donde el agua está atrapada en el centro de la micela	15
1.1	Energía de Gibbs molar de la mezcla y diagrama T-x de un sistema a presión constante	27
1.2	Actividad del componente 1 en una disolución líquida binaria para diferentes valores de A/RT.	32
1.3	Estabilidad de las fases en cuatro sistemas líquidos binarios	33
1.4	Clasificación de diagramas de fases del equilibrio líquido-líquido para sistemas ternarios	36
1.5	Gota pendiente	40
2.1	Celda para el estudio del equilibrio líquido-líquido	44
2.2	Dispositivo experimental para el estudio del equilibrio líquido-líquido	45
2.3	Diagrama del equilibrio líquido-líquido tipo 1, para un sistema ternario a temperatura constante	45
2.4	Calibración de la señal cromatográfica por el método del estándar interno	47
2.5	Diagrama representativo para la selección de las concentraciones, para la realización de la curva de calibración.	48
2.6	Celda de equilibrio para determinar curvas de tolerancia de agua	51
2.7	Sistemas ternarios seleccionados para determinar curvas de tolerancia de agua, a temperatura constante.	52

2.8	Gráfica de w_C vs w_{agua} para definir la miscibilidad parcial incipiente debido al agua en sistemas ternarios, a temperatura constante	53
2.9	Diagrama que representa curvas de tolerancia de agua para un sistema ternario, a temperatura constante	53
2.10	Diagrama esquemático del equilibrio de fases líquido-líquido tipo II para un sistema cuaternario representado como un seudotenario, a temperatura constante	54
2.11	Diagrama esquemático del líquido-líquido del sistema: isooctano – benceno – metanol – agua, a temperatura constante	55
2.12	Equipo para la determinación de densidad	57
2.13	Tensiómetro de gota pendiente	58
2.14	Celda diseñada en este trabajo para la medición de tensión interfacial	58
3.1	Resultados experimentales de este trabajo (●) y de literatura (■) del equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, a 298.15 K.	63
3.2	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, a 298.15 K.	65
3.3	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 298.15 K, para los sistemas: (a): (x_1) isooctano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol, (b): (x_1) isooctano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol, (c): (x_1) isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol, (d): (x_1) isooctano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol.	68
3.4	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 298.15 K, para los sistemas: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol (●), (x_1) isooctano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol (■), (x_1) isooctano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol (●), (x_1) isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol (●), (x_1) isooctano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol (●).	68
3.5	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 298.15 K, para los sistemas: (a): (x_1) metilciclohexano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, (b): (x_1) metilciclohexano - (x_2) tolueno - (x_3) metanol, (c): (x_1) metilciclohexano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol, (d): (x_1) metilciclohexano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol, (e): (x_1) metilciclohexano -	72

	(x ₂) p-xileno - (x ₃) metanol y (f): (x ₁) metilciclohexano - (x ₂) etilbenceno- (x ₃) metanol.	
3.6	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 298.15 K, para los sistemas: (x ₁) metilciclohexano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol (●); (x ₁) metilciclohexano - (x ₂) tolueno - (x ₃) metanol (●); (x ₁) metilciclohexano - (x ₂) o-xileno - (x ₃) metanol (●); (x ₁) metilciclohexano - (x ₂) m-xileno - (x ₃) metanol (●); (x ₁) metilciclohexano - (x ₂) p-xileno - (x ₃) metanol (●); (x ₁) metilciclohexano - (x ₂) etilbenceno - (x ₃) metanol (●).	73
3.7	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 303.15 K, para los sistemas: (a): (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol, (b): (x ₁) isooctano - (x ₂) p-xileno - (x ₃) metanol.	76
3.8	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 308.15 K, para los sistemas: (a): (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol, (b): (x ₁) isooctano - (x ₂) o-xileno - (x ₃) metanol, (c): (x ₁) isooctano - (x ₂) p-xileno - (x ₃) metanol.	77
3.9	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol; a 283.15 K (●); 298.15 K (●); 303.15 K (●) y 308.15 K (●)	78
3.10	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 298.15 K, para el sistema: (w ₁) isooctano - (w ₂) benceno - (w ₃) metanol (●), (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol (●)	79
3.11	Curvas de tolerancia de agua a concentración constante de agua para el sistema: (w ₁) isooctano - (w ₂) benceno - (w ₃) metanol, a 298.15 K.	81
3.12	Curvas de tolerancia de agua a concentración constante de agua para el sistema (w ₁) isooctano - (w ₂) o-xileno - (w ₃) metanol, a 283.15 K.	83
3.13	Curvas de tolerancia de agua a concentración constante de agua para el sistema (w ₁) isooctano - (w ₂) o-xileno - (w ₃) metanol, a 298.15 K.	84
3.14	Curvas de tolerancia de agua a concentración constante de agua para el sistema (w ₁) isooctano - (w ₂) o-xileno - (w ₃) metanol, a 308.15 K.	84

3.15	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [90 % masa metanol + 10 % masa agua], a 298.15 K.	87
3.16	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], a 298.15 K.	88
3.17	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], a 308.15 K.	89
3.18	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 5 % masa isobutanol, a 298.15 K	92
3.19	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 15 % masa isobutanol, a 298.15 K	93
3.20	Comparación de la región parcialmente miscible para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], con respecto a 5 y 15 % masa de co-disolvente, a 298.15 K	93
3.21	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 5 % masa AOT, a 298.15 K	95
3.22	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 15 % masa AOT, a 298 K	96
3.23	Comparación de la región parcialmente miscible para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], con respecto a 5 y 15 % masa de AOT, a 298.15 K	97
3.24	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 15 % masa AOT, a 308.15K	98
3.25	Esbozo de la estructura de la micela inversa con los cuatro estados del agua para el sistema AOT A/Ac	99

3.26	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], a 298.15 K.	102
3.27	Valores experimentales de tensión interfacial como función de la densidad para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], a 298.15 K.	102
3.28	Valores experimentales de tensión interfacial como función de la densidad para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 5 % masa isobutanol, a 298.15 K.	104
3.29	Valores experimentales de tensión interfacial como función de la densidad para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 15 % masa isobutanol, a 298.15 K.	105
3.30	Comparación de datos de tensión interfacial como función de la densidad para los sistemas: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) (90 % masa metanol + 20 % masa agua) (♦); (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 5 % masa isobutanol (▪) y (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 15 % masa isobutanol (▲), a 298.15 K:	105
3.31	Valores experimentales de tensión interfacial como función de la densidad para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 5 % masa AOT, a 298.15 K.	106
3.32	Valores experimentales de tensión interfacial como función de la concentración de isobutanol y AOT para el sistema: (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], a 298.15 K	108
3.33	Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 298.15 K para el sistema: (w ₁) isooctano - (w ₂) benceno - (w ₃) metanol	110
4.1	Molécula del tipo 1 en el centro del grupo	118
4.2	Molécula del tipo 2 en el centro del grupo	118
4.3	Resultados de la correlación del equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (a-b) (x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol; (c-d) (x ₁) isooctano - (x ₂) o-xileno - (x ₃) metanol; (e-f) (x ₁) isooctano - (x ₂) m-xileno - (x ₃) metanol; (g-h) (x ₁) isooctano - (x ₂) p-xileno - (x ₃) metanol; (i-j)	126

	(x_1)isooctano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol, a 298.15 K, con los modelos NRTL y UNIQUAC, respectivamente	
4.4	Resultados de la correlación del equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (a-b) (x_1) metilciclohexano - (x_2) benceno - (x_3) metanol; (c-d) (x_1) metilciclohexano - (x_2) tolueno - (x_3) metanol; (e-f) (x_1) metilciclohexano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol; (g-h) (x_1) metilciclohexano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol; (i-j) (x_1) metilciclohexano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol; (k-l) (x_1) metilciclohexano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol, a 298.15 K, con los modelos NRTL y UNIQUAC, respectivamente	130
4.5	Resultados de la correlación del equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (a-b) (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol; (c-d) (x_1) isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol, a 303.15 K, con los modelos NRTL y UNIQUAC, respectivamente	132
4.6	Resultados de la correlación del equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (a-b) (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol; (c-d) isooctano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol; (e-f) isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol, a 308.15 K, con los modelos NRTL y UNIQUAC, respectivamente	133
4.7	Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 90 % masa metanol + (x_4) 10 % masa agua], a 298.15 K	135
4.8	Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 80 % masa metanol + (x_4) 20 % masa agua], a 298.15 K	136
4.9	Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 80 % masa metanol + (x_4) 20 % masa agua], a 308.15 K	136
4.10	Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para	138

	ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 80 % masa metanol + (x_4) 20 % masa agua] + 5 % masa isobutanol, a 298.15 K	
4.11	Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 80 % masa metanol + (x_4) 20 % masa agua] + 15 % masa isobutanol, a 298.15 K	139
4.12	Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 80 % masa metanol + (x_4) 20 % masa agua] + 5 % masa AOT, a 298.15 K.	140
4.13	Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 80 % masa metanol + (x_4) 20 % masa agua] + 15 % masa AOT, a 298.15 K.	141
4.14	Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 80 % masa metanol + (x_4) 20 % masa agua] + 15 % masa AOT, a 308.15 K.	141
I.1	Curva de calibración para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol.	151
I.2	Nueva curva de calibración cromatográfica para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol:	155
IV.1	Figura IV.1. Mezclas binarias seleccionadas (●) para las curvas de tolerancia de agua	194
IV.2	Líneas seleccionadas para las curvas de tolerancia de agua	195
IV.3	Mezclas ternarias seleccionadas para las curvas de tolerancia de agua	195
IV.4	Gráfica de w_{met} en función de g_{agua} para la línea 85/15	200
IV.5	Gráfica de w_{met} en función de g_{agua} para la línea 75/25	205



Resumen



RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el equilibrio de fases líquido-líquido para definir el intervalo parcialmente miscible que presenta el metanol con diferentes compuestos representativos de la gasolina, con el fin de establecer si el metanol como compuesto oxigenado puede formar parte de una nueva formulación de gasolina. Para lograr esto se estudió el fenómeno de solubilidad por medio de diagramas de fases líquido-líquido de sistemas multicomponentes.

Los sistemas estudiados fueron seleccionados en función de la utilidad de los resultados a una nueva formulación de gasolina oxigenada con el metanol. Por ello uno de los compuestos que forma parte de los diferentes sistemas investigados es el metanol y los otros compuestos, son los representativos de la gasolina. Adicionalmente se consideró al agua como un compuesto que pudiera infiltrarse en la gasolina modificando el intervalo de miscibilidad parcial y finalmente con el objetivo de obtener resultados que realmente sean útiles para una formulación de gasolina, se determinaron sistemas en los que están involucrados un co-disolvente o un tensoactivo con el fin de obtener el mayor intervalo de miscibilidad total.

Los sistemas estudiados para definir la región bifásica en los diagramas de fases líquido-líquido fueron los siguientes: Sistemas ternarios formados por isooctano – hidrocarburo aromático - metanol y metilciclohexano - hidrocarburo aromático - metanol, donde el hidrocarburo aromático es benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno y etilbenceno. Los sistemas con isooctano se estudiaron en el intervalo de temperatura de 298.15 a 308.15 K. Para los sistemas con metilciclohexano, la temperatura de medición fue de 298.15 K. De los sistemas ternarios estudiados, se seleccionaron isooctano – benceno - metanol e isooctano – o-xileno - metanol para llevar a cabo determinaciones de curvas de tolerancia de agua a diferentes concentraciones constantes de agua. Para el sistema con benceno, la temperatura de medición fue de 298.15 K y para o-xileno fueron de (283.15, 298.15 y 308.15) K. Posteriormente se estudiaron sistemas seudoternarios formados por isooctano – benceno - (metanol- agua), a 298.15 y 308.15 K, a este seudoternario se le adicionó un co-disolvente (isobutanol) y un tensoactivo [sulfosuccinato de bis(2-etilhexil) sodio (AOT)] con diferentes concentraciones formando sistemas isooctano – benceno - (metanol- agua) + 5 % masa de isobutanol, isooctano – benceno - (metanol- agua) + 15 % masa de isobutanol, isooctano – benceno - (metanol- agua) + 5 % masa de AOT e isooctano – benceno - (metanol- agua) + 15 % masa de AOT. Los sistemas con el isobutanol se estudiaron a 298.15 K y los sistemas con el tensoactivo AOT se estudiaron a 298.15 y 308.15 K.

Para definir el intervalo bifásico líquido-líquido que presentan los diferentes sistemas, se estudiaron diferentes líneas de equilibrio líquido-líquido, llamadas también líneas de unión, con una serie de estas líneas cuyo número varía dependiendo del sistema y de la temperatura, se delimita la curva binodal que representa la región de miscibilidad parcial.

Para la determinación experimental de las líneas de unión, se emplearon celdas de equilibrio construidas en su totalidad en vidrio, las cuales fueron diseñadas y construidas en el presente trabajo. El análisis de las fases se llevó a cabo en columnas cromatográficas seleccionadas cuidadosamente para los diferentes sistemas estudiados.

La precisión de los resultados se definió por medio de curvas de calibración, para los cuales se garantiza una precisión en ± 0.005 en fracción molar para la mayoría de los sistemas y para algunos sistemas de ± 0.0004 en fracción molar.

Para mostrar la confiabilidad de los datos del equilibrio de fases líquido-líquido, se midió un sistema de referencia reportado en la literatura, el sistema seleccionado fue isooctano-benceno-metanol a temperatura de 298.15 K. La comparación entre los resultados experimentales y los valores de literatura después de realizar el análisis estadístico muestra que los datos experimentales tienen precisión y exactitud en ± 0.005 en fracción molar.

Los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo son de gran importancia puesto que los sistemas ternarios presentan un intervalo líquido-líquido reducido, indicativo de que el metanol es miscible con los diferentes hidrocarburos estudiados representativos de la gasolina en un amplio intervalo de concentración.

La presencia de agua en los sistemas ternarios modifica el intervalo de la región parcialmente miscible y ésta se acentúa conforme la concentración de agua incrementa, lo cual se muestra con las curvas de tolerancia de agua y los sistemas cuaternarios (seudoternarios) estudiados. El sistema ternario siendo de tipo I con la presencia de agua modifica su zona bifásica de tal forma que el diagrama se convierte en uno de tipo II con una zona de miscibilidad parcial muy amplia.

La presencia de agua es un factor importante que se debe considerar en la formulación de gasolina, ya que ésta puede incrementar la separación de fases entre el metanol y los hidrocarburos de la gasolina. Los resultados muestran que se puede aumentar la solubilidad del sistema en presencia de agua, adicionando un co-disolvente o un tensoactivo, de manera que la nueva gasolina reformulada con el metanol no se vea afectada por la presencia de agua.

Los resultados obtenidos para los sistemas quaternarios con presencia de un co-disolvente o de tensoactivo son de gran importancia, porque indican claramente cómo la zona de miscibilidad parcial que presenta un diagrama tipo II, disminuye notablemente con la presencia del co-disolvente o con la presencia del tensoactivo de forma tal que, la zona parcialmente miscible de los sistemas estudiados disminuye en gran proporción obteniendo nuevamente un diagrama tipo I, esto indica que tanto el co-disolvente como el tensoactivo son buenos solubilizadores para sistemas representativos de la gasolina en presencia de metanol y agua.

Algunos de los sistemas ternarios, cuaternarios y quaternarios previamente descritos se midieron como función de la temperatura con el fin de mostrar cómo se modifica el intervalo parcialmente miscible en función de esta variable. En los sistemas ternarios la región parcialmente miscible disminuye con el incremento de temperatura y viceversa, no obstante,

el intervalo bifásico sigue siendo reducido. Para los sistemas con cuatro y cinco componentes no se tiene un efecto significativo como función de la temperatura para los sistemas estudiados.

Una propiedad relacionada con el estudio de diagramas de fases líquido-líquido para comprender el fenómeno de solubilidad, es la tensión interfacial por lo que se evaluó esta propiedad, para la cual se requirió también de datos de densidad de las fases líquidas saturadas las mezclas estudiadas. Debido a que no se encuentran reportados en la literatura especializada, se midió la densidad de las fases saturadas para determinar posteriormente la tensión interfacial empleando el método de gota pendiente.

La tensión interfacial es una propiedad importante en el estudio del fenómeno de solubilidad, puesto que el valor de esa propiedad disminuye considerablemente conforme la concentración del co-disolvente o tensoactivo incrementa, lo que es un indicativo de que se produce la solubilidad del sistema además de la evidencia de la disminución de la región parcialmente miscible en los diagramas de fases líquido-líquido.

Los resultados experimentales de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido se correlacionaron con gran exactitud, en promedio 0.5 % en fracción molar, con los modelos de solución Non Random Two Liquids (NRTL) y Universal Quasi-Chemical Activity Coefficients (UNIQUAC). Se cuenta con parámetros de interacción binarios para los sistemas estudiados en este trabajo.

Del análisis de los resultados en conjunto se concluye que el metanol cuenta con propiedades fisicoquímicas adecuadas para utilizarse como un compuesto oxigenado en una nueva formulación de gasolina sin presentar separación de fases en el intervalo de concentración que cumple con las especificaciones ambientales, además de que el metanol como compuesto puro tiene alto contenido de octano y el 40 % de su molécula es oxígeno, lo que indica sin la menor duda, que proporcionará el 2 % de oxígeno requerido a la gasolina. Por lo tanto, el metanol es un buen prospecto para la reformulación de gasolina oxigenada. Lo anterior muestra que la Fisicoquímica puede generar información fundamental de gran importancia científica con relevancia tecnológica.



Objetivos



OBJETIVOS

Objetivo General

Investigar el fenómeno de solubilidad en diagramas de fases líquido-líquido y la influencia de la tensión interfacial en sistemas multicomponentes que incluyen metanol, hidrocarburos, agua, co-disolvente y tensoactivo, de utilidad para una formulación de gasolina oxigenada.

Objetivos Particulares

- Determinar el comportamiento del equilibrio de fases líquido-líquido como una función de la temperatura para sistemas ternarios que incluyen metanol e hidrocarburos.
- Mostrar el efecto que el agua ejerce sobre la solubilidad líquido-líquido a través de curvas de tolerancia, como función de la temperatura.
- Determinar el comportamiento del equilibrio de fases para sistemas cuaternarios formados por hidrocarburos, agua y metanol.
- Investigar el efecto de un co-disolvente sobre la solubilidad líquido-líquido de sistemas ternarios en presencia de agua.
- Investigar el efecto de un tensoactivo sobre la solubilidad líquido-líquido de sistemas ternarios en presencia de agua.
- Determinar la densidad de las fases en equilibrio líquido-líquido de sistemas multicomponentes.
- Determinar la tensión interfacial líquido-líquido en sistemas multicomponentes.
- Utilizar modelos de solución que describan el comportamiento experimental del equilibrio de fases líquido-líquido de sistemas multicomponentes.
- Proponer al metanol como un compuesto oxigenado en la formulación de gasolina.



Antecedentes



ANTECEDENTES

El estudio experimental y teórico del equilibrio entre fases es de interés científico y tecnológico. Para la selección de mejores disolventes - no tóxicos, más eficientes, más baratos, menos corrosivos, más selectivos - para los procesos industriales de extracción en fase líquida es de gran importancia contar con datos confiables sobre el reparto, en el equilibrio termodinámico, de aquellos compuestos de interés. Si bien es cierto que el uso de los diagramas de fases para sistemas que presentan miscibilidad parcial está concentrado, en la literatura científica, técnica y en libros de texto, a los procesos de separación líquido-líquido; existen otras aplicaciones que son igualmente importantes. En este trabajo se presentan resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido de sistemas multicomponentes, con la finalidad de establecer las condiciones de temperatura y concentración bajo las que se obtiene la máxima solubilidad de algunos compuestos específicos; es decir, el objetivo no es seleccionar disolventes que provoquen máxima no-idealidad para la separación selectiva de componentes orgánicos de mezclas multicomponentes. Se mostrará entonces que el estudio experimental y teórico del equilibrio líquido-líquido también es de gran importancia para conocer la solubilidad de diferentes compuestos. Se presentan resultados de diagramas de fases líquido-líquido de sistemas cuya complejidad aumenta con la adición de diferentes componentes, pero a su vez los resultados muestran que dicha complejidad permite una mayor solubilidad de los compuestos de interés.

El estudiar experimental y teóricamente sistemas multicomponentes para la investigación así como para la aplicación industrial, es un reto, puesto que: para la investigación el contar con datos experimentales de sistemas multicomponentes ayuda al entendimiento fisicoquímico de esos sistemas y para comprobar si los modelos termodinámicos de solución utilizados representan realmente el comportamiento de los mismos, ya que debido a la dificultad para el estudio experimental de mezclas multicomponentes se cuenta con muy pocos sistemas reportados en la literatura, sobre todo cuando se tienen más de tres componentes. Además, los estudios citados permitirán contar con nuevos parámetros binarios característicos de los compuestos que se estudien. Para la industria, el contar con datos experimentales de sistemas multicomponentes es de gran importancia debido a que este tipo de sistemas representan mejor la realidad de los procesos con el mayor número de compuestos involucrados en ellos. Por todo esto es que el presente estudio se vuelve doblemente valioso.

Cuando se tiene un sistema multicomponente, la determinación experimental del equilibrio líquido-líquido se vuelve compleja a medida que el número de componentes es mayor. Por eso en este trabajo fue necesario modificar las técnicas experimentales cada vez que el número de componentes a estudiar se incrementó, de la misma forma el método de análisis de la concentración cambia dependiendo de cada sistema. En el capítulo 2 del presente estudio, se explica detalladamente cada uno de los procedimientos experimentales utilizados.

Se ha mencionado la importancia del estudio fisicoquímico del equilibrio de fases y su aplicación a procesos industriales. El desarrollo del presente trabajo tiene como finalidad comprender el fenómeno de solubilidad líquido-líquido a partir de diagramas de fases líquido-líquido y consecuentemente, una posible aplicación para una nueva formulación de gasolina oxigenada.

A partir de esta aplicación, se llevó a cabo la selección de los sistemas que se estudiaron. En esta introducción se detalla la selección tanto del compuesto oxigenado como el resto de los compuestos que forman los diferentes sistemas. En el capítulo 1, se presentan las bases termodinámicas involucradas en el estudio de los equilibrios de fases líquido-líquido.

El compuesto oxigenado seleccionado entre muchos otros, debido a las claras ventajas que presenta fue el **metanol** y los otros compuestos estudiados como isooctano, metilciclohexano, benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno y etilbenceno que forman el sistema son los representativos de una gasolina. El metanol presenta miscibilidad parcial con los hidrocarburos isooctano y metilciclohexano, por lo que es necesario definir la cantidad óptima de metanol que pueda adicionarse a la gasolina, de tal forma que dicha separación sea lo suficientemente pequeña para no afectar el funcionamiento de la misma y así mismo cumplir con las especificaciones ambientales. De esta forma es como surge la necesidad de llevar a cabo el estudio del equilibrio líquido-líquido de diferentes sistemas formados con compuestos representativos de la gasolina y el metanol.

Con el objetivo de comprender el comportamiento del equilibrio de fases de los compuestos de interés, se presentan resultados que corresponden a sistemas ternarios formados por isooctano (isoparafina) o metilciclohexano (nafténico) - hidrocarburo aromático (benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno o etilbenceno) - metanol. El diagrama bifásico que presentan los sistemas ternarios se modifica con la adición de agua, posteriormente, con la adición de un co-disolvente (isobutanol) o un tensoactivo (sulfosuccinato bis(2-etilhexil) de sodio), el intervalo de miscibilidad parcial nuevamente se modifica. Los resultados obtenidos muestran el efecto que el agua ejerce sobre la región de miscibilidad parcial y cómo el co-disolvente o tensoactivo abate nuevamente el efecto del agua para lograr el fenómeno de solubilidad. En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos de los diferentes diagramas de fases. Las mediciones se realizaron a temperaturas entre (278.15 y 313.15) K, debido a que en este intervalo oscila gran parte de las temperaturas en las diferentes estaciones del año en México.

Desde el punto de vista industrial, sería suficiente con determinar la curva binodal y conocer el intervalo de concentración donde se obtiene el comportamiento parcialmente miscible, sin embargo, es importante investigar detalladamente el comportamiento de estos sistemas, para poder emplear algún modelo de correlación, el cual requiere datos del equilibrio entre fases. Por consiguiente, se midieron diferentes líneas de equilibrio que a su vez permitieron la aplicación de modelos de solución y la obtención de parámetros binarios característicos de interacción a partir de los cuales se da una interpretación del comportamiento que presentan las moléculas de las diferentes sustancias involucradas y consecuentemente, una interpretación del tipo de interacción molecular que tendrán los

hidrocarburos representativos de la gasolina con el compuesto oxigenado, el agua y el co-disolvente o tensoactivo que se estudian.

Los modelos de solución para la representación de los datos experimentales del equilibrio líquido-líquido utilizados son NRTL (Non Random Two Liquids) y UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical Activity Coefficients). De la literatura se conoce que son modelos adecuados para la correlación de datos del equilibrio de fases líquido-líquido. En el capítulo 4, se presenta una descripción de los modelos así como los resultados de la correlación para cada uno de los sistemas estudiados.

Como se mencionó previamente, en el presente trabajo se adicionó a los sistemas pseudoternarios un co-disolvente y un tensoactivo los cuales también se correlacionaron con los modelos NRTL y UNIQUAC, adicionalmente para los sistemas con tensoactivo se utilizó el modelo de una micela inversa obtenida a partir de estudios de espectroscopia de infrarrojo (Guo et al., 2002), a partir del cual definir el tipo de interacciones que el tensoactivo presenta con los diferentes compuestos del sistema.

Como se describe, el proyecto consta de diferentes etapas que se desarrollan y que contribuyen al entendimiento del fenómeno de solubilidad.

El presente estudio contempla dos aspectos importantes. Por un lado, el estudio fisicoquímico del equilibrio de fases líquido-líquido de sistemas multicomponentes y el fenómeno de solubilidad y por otro lado, la posibilidad de que los resultados derivados de este proyecto sean la base para una aplicación industrial en el desarrollo de una nueva formulación de gasolina oxigenada. Por tal motivo, a continuación se resaltan datos importantes del origen de este estudio.

El hombre ha vivido mucho tiempo con la idea de que la naturaleza es un bien inagotable, hoy, por el contrario, descubre que es temporal, pues es muy frágil y corre el riesgo de desaparecer, llevándose consigo, a la humanidad entera; por ello el tema de la conservación ambiental ha pasado a formar parte de los objetivos fundamentales del hombre. Los agentes contaminantes pueden afectar el aire, el agua, el suelo, la vida animal y vegetal que se encuentran en ellos y como consecuencia la vida humana. Se puede decir que la mayoría de los contaminantes están relacionados con el consumo de energía y la mayor contribución es la proveniente de la utilización del petróleo y del carbón, esto es ocasionado principalmente por el desarrollo de actividades productivas sustentadas en un aprovechamiento irracional de los recursos naturales.

Enfocando la investigación en el aire, se conoce que las principales fuentes de contaminación son las industrias y los vehículos. Se calcula que las industrias emiten un total de 20% de contaminantes atmosféricos y los vehículos un 75%, los cuales constituyen la fuente más importante de emisión de gases y partículas suspendidas en el aire del Valle de México. Existe además, otra fuente de contaminantes que es la natural a la cual se le atribuye el 5% de la contaminación, como se muestra en la Figura A.1.

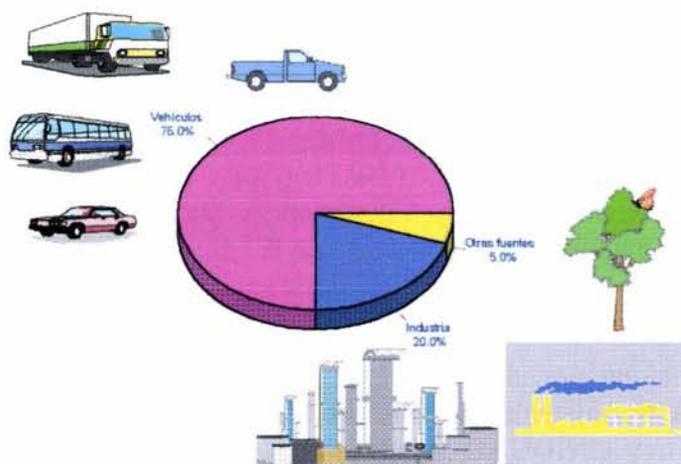


Figura A.1. Principales fuentes de contaminación atmosférica

Los contaminantes atmosféricos se clasifican por su origen en primarios (directamente emitidos por la fuente) y secundarios (formados por reacciones), los cuales a su vez, se clasifican en gases y partículas, así como en orgánicos e inorgánicos. En general los seis contaminantes fundamentales son:

Bióxido de azufre (SO_2). Contaminante originado principalmente (97 %) por la actividad industrial y el resto (3%) corresponde a la emisión por vehículos automotores diesel.

Oxidos de nitrógeno (NO_x) y monóxido de carbono (CO). Son causados por la combustión de vehículos automotores, los cuales aportan a la atmósfera 62% de NO_x y 98.5% de CO . La industria es la segunda fuente en importancia, con el 38% y 1.5%, respectivamente.

Hidrocarburos (HC). La aportación de hidrocarburos se atribuye a los automóviles en un porcentaje de emisión del orden del 69% y a la industria en 31%.

Ozono (O_3). Se considera un contaminante secundario pues se forma en la atmósfera por la interacción de los óxidos de nitrógeno e hidrocarburos en presencia de radiación solar.

Partículas. A las fuentes naturales se les atribuye el mayor porcentaje de aporte de partículas (60%) debido a tolvaneras y otros fenómenos.

Es notable que los automóviles son la principal fuente de contaminación. Por esta razón, las formulaciones de gasolina han venido sufriendo una transformación. En 1970 se introducen los combustibles sin plomo tratando de reducir las emisiones contaminantes, en 1995 y hasta la fecha, estos combustibles han tenido que cumplir con las normas ambientales propuestas por las agencias gubernamentales encargadas del control ambiental, para lograr la reducción de emisiones contaminantes a la atmósfera. Las formulaciones de gasolinas utilizadas actualmente y otras que se formulen, deben de cumplir con los límites

máximos permitidos internacionalmente (Agencia de Protección del Ambiente, EPA por sus siglas en inglés, 1994), como los indicados en la Tabla A.1. En donde se observa que la gasolina debe de tener el contenido de oxígeno de 2 % requerido, ya que los hidrocarburos de una gasolina por si solos tienen dificultad en quemarse del todo y convertirse en bióxido de carbono y agua, compuestos no considerados contaminantes pero que contribuyen al efecto de invernadero, es decir, al calentamiento global, por lo cual es necesario utilizar en la formulación de gasolina compuestos con alto contenido de oxígeno para reducir las emisiones contaminantes a la atmósfera (Documento de internet: II. La energía). La presión de vapor es un parámetro importante que indica la volatilidad de la gasolina para un buen encendido del motor en las diferentes zonas y estaciones del año (Documento de internet: II. La energía). Los hidrocarburos aromáticos son compuestos que poseen alto contenido de octano, sin embargo, causan incremento a las emisiones de monóxido de carbono y de hidrocarburos a la atmósfera, por tal motivo se tienen máximos permitidos (Documento de internet: Characteristics of unleaded gasoline), el benceno también es un compuesto aromático y se separa de los otros aromáticos por clasificarse como un compuesto tóxico del ambiente (Documento de internet: Characteristics of California phase 2 RFG). El azufre también tiene un máximo permitido para reducir las emisiones de bióxido de azufre a la atmósfera que se produce durante la combustión (Documento de internet: Nuestros productos y Martínez et al., 1996). Los límites de las olefinas son para reducir la reactividad de pérdidas evaporativas y por otro lado se reducen para evitar emisiones de óxidos de nitrógeno mientras decrece la cantidad de compuestos volátiles (Documento de internet: Characteristics of California phase 2 RFG). Uno de los parámetros que miden la volatilidad de una gasolina es su curva de destilación, en la cual se registra la temperatura a diferentes cantidades de volumen condensado hasta cuando se deja de obtener el destilado. En la industria, la curva se conoce como curva de puntos de ebullición de una gasolina y esta dividida en tres partes: volatilidad inicial, intermedia y final. La volatilidad inicial debe de ser balanceada para tener fácil arranque en frío o en caliente, la intermedia debe de ajustarse para una buena economía del combustible, rápido calentamiento, suave arranque, buena potencia y aceleración así como la protección contra la congelación dentro del carburador y la final (T90 °C) debe de balancearse para proporcionar una buena del combustible después de que el motor se calentó, no provocar la formación de depósitos y una mínima dilución del aceite lubricante. (Documento de internet: Las gasolinas).

Tabla A.1. Modelos de normas para gasolina.

	LINEA BASE	MODELO SIMPLE	MODELO COMPLEJO
	(1990)	(1995-1997)	(1998-A la fecha)
Oxígeno (%w)	0	2.0	2.0
RVP (psi)	8.7-14	7.2-8.1	6.7-7.6
Benceno (% vol)	1.53	1.0	1.0
Aromáticos (% vol)	32.0	25.0	25.0
Olefinas (% vol)	9.2	12.0	9.2
Azufre (mg/kg)	339	339	50-100
T90 (°C)		167	165

Todas las acciones que se emprenden para reducir la contaminación se enmarcan dentro de algunos lineamientos de política ambiental, la cual se encamina a expedir y vigilar estrechamente normas técnicas ecológicas que incluyan límites más estrictos a las emisiones de contaminantes a la atmósfera. Con respecto a los vehículos, se pretende producir gasolinas con alto contenido de octanaje para los automotores (Rodríguez, 1997). Por ello, muchas investigaciones se realizan sobre compuestos oxigenados como componentes de hidrocarburos combustibles para motores. En México, PEMEX-Refinación ha establecido como objetivo estratégico que sus productos cumplan con los estándares ambientales internacionales. En este contexto, la industria de refinación deberá producir gasolinas reformuladas que cumplan con las normas ambientales propuestas en el modelo complejo mostrado en la Tabla A.1. En diversos laboratorios se realizan estudios fisicoquímicos enfocados a la reformulación de gasolina con diversos hidrocarburos que contienen oxígeno cuya estructura proporciona un razonable valor antidetonante. Los compuestos oxigenados son buenos sustitutos de hidrocarburos aromáticos y pueden reducir la formación de smog de los gases de escape, por lo que han tomado gran importancia. Existen diversos compuestos oxigenados para la formulación de gasolina dentro de los cuales destacan los éteres y los alcoholes, como se muestra en la Tablas A.2.

Tabla A.2. Principales compuestos oxigenados considerados para la formulación de gasolina.

Alcoholes	Éteres
Metanol (MEOH)	Éter Metil terButilico (EMTB)
Etanol (ETOH)	Éter Metil terAmílico (ETAM)
Isopropanol (IPA)	Éter Etil terButilico (EETB)
Alcohol tert-Butilico (ATB)	Éter Diisopropilico (EDIP)
2-Butanol (ASB)	Éter Dimetilico (EDM)
Alcohol Isobutilico (AIB)	Éter Metil Fenílico (Anisol)
	Éter Etil terAmílico (EETA)
	Éter Isopropil terButilico (EIPTB)

La gasolina que actualmente se consume en México (Magna y Premium), utiliza éter metil terbutílico (EMTB) como compuesto oxigenado para cumplir con las especificaciones ambientales, ya que reduce las emisiones contaminantes. Sin embargo, de acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental de los Estados (EPA), en el documento EPA420-F-00-011, de marzo del 2000, el uso de EMTB se encuentra en debate por los organismos ambientales debido al impacto negativo que ha tenido en mantos acuíferos, por lo que en algunos lugares de Estados Unidos se ha decidido ya no utilizarlo. Cabe mencionar que los estudios sobre EMTB no se han definido con claridad y PEMEX-Refinación debe de evaluar las implicaciones del uso de EMTB y las ventajas y desventajas de eliminar su uso. No obstante, es necesario contar con compuestos oxigenados alternativos para una nueva formulación de gasolina que proporcione el oxígeno y octanaje requerido, funcione adecuadamente en los automóviles, cumpla con las especificaciones ambientales, se cuente

con reservas suficientes para cumplir con la demanda, además de que sea un compuesto con precio accesible para adicionarlo a la gasolina.

En la Tabla A.2 se muestra que existen diferentes compuestos oxigenados que pueden utilizarse para la reformulación de gasolina. Como se sabe, las tendencias en diversos países están enfocadas al uso de etanol, sin embargo, el utilizar este depende directamente de la producción de recursos renovables como maíz, caña, papa, etc., para lo cual se tiene que destinar un elevado presupuesto para la producción de etanol (Figura A.2). En México difícilmente se cuenta con el presupuesto suficiente para la producción de este compuesto, por tal motivo se propone en este trabajo al metanol como compuesto oxigenado para la reformulación de gasolina, debido a que como se mostrará es un compuesto con características adecuadas para dicha aplicación.

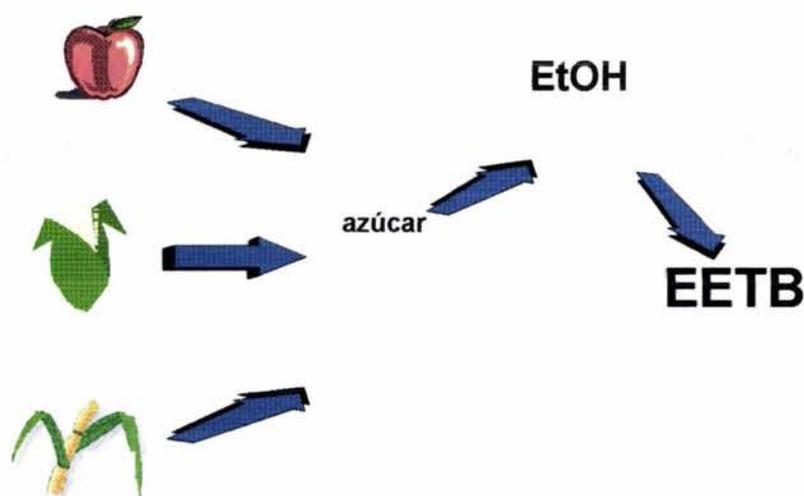


Figura A.2. Producción de etanol a partir de fuentes renovables.

Algunas de las características del metanol que lo hacen un excelente prospecto para la producción de gasolina son: alto índice de octano y su facilidad para quemarse, por lo que el metanol produce emisiones mucho más bajas de NOx e hidrocarburos que cualquier gasolina sin plomo e inclusive que etanol. El metanol es económicamente atractivo ya que se puede producir en grandes cantidades por diferentes mecanismos tales como: gas natural, carbón y biomasa, recursos con los que México cuenta (Documentos de internet: Methanol production y Emisiones). El costo del metanol es competitivo con el de la gasolina y mucho menor que EMTB, el metanol es menos flamable que la gasolina (Documentos de internet: Methanol basics y Methanol fuels and fire safety). El metanol se evapora cuando se expone al aire y se disuelve completamente cuando se mezcla con agua. Se ha demostrado que no es tóxico para los humanos, a menos que se ingiera en grandes cantidades, ya que en bajas concentraciones el cuerpo humano, animales y plantas lo desechan fácilmente (Documentos

de internet; Laboratory safety, Study says methanol safer for the environment than gasoline; methanol video to premiere y Chemical in the environment: methanol).

En la Tabla A.3 se comparan algunas propiedades del metanol con EMTB, EMTA y gasolina, de las cuales se muestra que el metanol es una excelente opción para aplicaciones prácticas. El EMTB y el EMTA han mejorado en gran proporción la calidad de la gasolina, no obstante, se establece que metanol compite favorablemente con estos compuestos oxigenados como se muestra en esta tabla, ya que tiene un índice de octanaje similar al de los éteres y superior al de la gasolina. Su contenido de oxígeno es mayor que el de los éteres, su temperatura de ebullición es similar al del EMTB y menor que el de EMTA, no obstante se encuentra dentro del intervalo en el que ebulle la gasolina. Existen además otras propiedades, como son su presión de vapor y la afinidad hacia el agua, que tal vez no lo hacen tan atractivo, (Ruzicka et al., 1986).

Tabla A.3. Comparación de propiedades entre metanol, EMTB, EMTA y gasolina

PROPIEDAD	EMTB	EMTA	MeOH	Gasolina
Octanaje de la mezcla (R+M)/2	110 ⁽¹⁾	105 ⁽¹⁾	107 ⁽²⁾	93
Octanaje investigación (RON)	115 ⁽²⁾	108 ⁽²⁾	122 ⁽²⁾	91-105 ⁽⁶⁾
Octanaje de motor (MON)	97 ⁽²⁾	96 ⁽²⁾	93 ⁽²⁾	88 ⁽⁵⁾
Presión de Vapor (100°F)(psi)	7.8 ⁽¹⁾	2.5 ⁽¹⁾	4.6 ⁽¹⁾	7-15 ⁽⁶⁾
Contenido de oxígeno (%w)	18.2 ⁽⁴⁾	15.7 ⁽⁴⁾	49.9 ⁽⁴⁾	--
Solubilidad en agua (%w)	1.4 ⁽³⁾	0.6 ⁽³⁾	100 ⁽¹⁾	240ppm ⁽⁶⁾
Densidad (g/cm ³)	0.74	0.77	0.79	0.74 - 0.78
Punto de ebullición (°C)	55 ⁽⁵⁾	187 ⁽⁵⁾	65 ⁽⁵⁾	20/200 ⁽⁶⁾

MeOH=Metanol; RON=Research Octane Number; MON=Motor Octane Number.

(1) Piel (1994); (2) Prezelj (1987); (3) Hesse et al. (1993); (4) Unzelman (1993); (5) Pigott (1982); (6) McCallum et al. (1982).

Debido a que el metanol posee características fisicoquímicas adecuadas para usarse como combustible o como aditivo para la reformulación de gasolina, ha sido utilizado exitosamente en diferentes partes del mundo; principalmente en las organizaciones como el Laboratorio Nacional de Energía Renovable de Estados Unidos en colaboración con el Laboratorio de Investigación y Desarrollo Ambiental, Gaithersburg, Maryland; el Laboratorio de Prueba de Automóviles, Marysville, Ohio; el Laboratorio Ambiental Técnico Humano Aurora y el Laboratorio de Estudios Ambientales en Canadá. Estas organizaciones han llevado a cabo pruebas en diferentes automóviles y con diferentes combustibles como M50 (50% metanol y 50 % gasolina), M85 (85% metanol y 15 % gasolina) y M100 (100% metanol) y han mostrado que las emisiones de NOx, hidrocarburos y CO se reducen notablemente (Documento de internet: Emisiones contaminantes de metanol), por lo que la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) ha concluido que con el metanol sí se obtienen reducciones en las emisiones, principalmente de NOx e hidrocarburos. Por lo anterior, en el presente proyecto de

investigación se lleva a cabo un estudio fisicoquímico para una nueva formulación de gasolina en México utilizando al metanol como compuesto oxigenado.

Las formulaciones desarrolladas en diferentes partes del mundo, dependiendo de la utilización del combustible, son específicas. En México es importante una formulación de gasolina cuya concentración del compuesto oxigenado sea la necesaria para proporcionar el 2% de oxígeno, por lo que es importante definir en el diagrama de fases ese 2% de oxígeno y posteriormente realizar estudios del equilibrio de fases líquido-líquido (ELL) para mostrar si se presenta separación de fases en la zona de interés, ya que la separación de fases que presenta el metanol con algunos hidrocarburos presentes en la gasolina ha sido la principal limitante para su uso, como consecuencia es importante contar con una evaluación fisicoquímica completa de la formulación.

Como se sabe, la gasolina es una mezcla compleja y la principal desventaja en el estudio del equilibrio de fases en sistemas que contienen gasolina, es la representación propia de la mezcla compleja multicomponente. Entonces se realiza una aproximación convencional para representar la gasolina (mezcla compleja) por unos cuantos compuestos clave bien definidos. Leper y Wankat (1982) reportaron el uso de una mezcla de heptano-tolueno para representar la gasolina en una investigación de la extracción de etanol del agua, usando gasolina como disolvente. En el estudio de la extracción de aromáticos de una mezcla de hidrocarburos multicomponente, Mukhopadhyay y Dongaonkar (1983) aproximaron una mezcla multicomponente por una parafina o un hidrocarburo nafténico y un compuesto aromático. Rahman et al. (1984), en una investigación de la extracción de aromáticos con disolventes, consideró la mezcla multicomponente en un modelo detallado de 72 compuestos y un modelo simplificado de 12 componentes. Los compuestos representativos fueron seleccionados a partir de un análisis de espectrometría de masas donde se identifican las principales clases de hidrocarburos.

Muy frecuentemente, la selección de los compuestos representativos es de forma arbitraria, sin embargo, es preferible seleccionarlos a partir del análisis de alguna propiedad, i.e., a partir de una curva de destilación y contenido parafínico-nafténico-aromático (PNA) (Ruzicka et al., 1983), de un análisis de espectrometría de masa (Rahaman et al., 1984) o de un análisis cromatográfico, como el utilizado en este estudio, para determinar los principales tipos de hidrocarburos en la gasolina mexicana (Tabla A.4) y cuyo análisis fue realizado en el Instituto Mexicano del Petróleo (Aguilar, 1996). Se observa que la mayor representación la tienen las parafinas, los aromáticos y las isoparafinas.

La selección de los compuestos representativos de una gasolina es importante también para el modelado de los datos, puesto que el tiempo de cálculo en el momento de la correlación puede hacer más eficiente al programa de computadora que cuando se tienen que considerar todos los compuestos de la gasolina.

En los últimos años el estudio de mezclas de alcoholes + hidrocarburos ha tomado gran auge, principalmente por su aplicación en aditivos y gasolina, además de que este tipo de mezclas tienen un comportamiento complejo. Sin embargo, aunque existe gran cantidad de datos reportados de diferentes propiedades termodinámicas para este tipo de sistemas, es

necesario determinar algunas otras que no se encuentran reportadas en literatura y que son necesarias para estudios específicos, como es el objetivo del presente estudio.

Tabla A.4. Concentración de los grupos de hidrocarburos en una gasolina mexicana

Compuesto	Concentración (%w)
Parafinas	50.01
Isoparafinas	17.46
Nafténicos	5.57
Aromáticos	22.06
Olefinas	3.99

Datos experimentales sobre la solubilidad mutua del metanol con hidrocarburos saturados están reportados en la compilación de Sorensen y Arlt (1979). En esta colección se presentan datos del metanol y parafinas (pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, tetradecano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 3-metilpentano, 2,2,4-trimetilpentano, 2,2,5-trimetilhexano, 3-metilheptano) y del metanol con hidrocarburos nafténicos (ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano). En el artículo de Bernabe et al. (1988) también se reportan datos de la solubilidad de metanol + parafinas (pentano, heptano, nonano y undecano). Sorensen y Arlt (1980) presentan datos solamente para un sistema ternario y un cuaternario sobre sistemas conteniendo metanol, hidrocarburos parafínicos, hidrocarburos nafténicos e hidrocarburos aromáticos contenidos en gasolina. El sistema metanol + n-heptano + benceno fue estudiado a las temperaturas de (279.95, 286.95 y 305.95) K y el sistema metanol + n-heptano + tolueno a las temperaturas de (253.95, 273.05, 288.15 y 304.15) K (Kubicek, 1984). En el artículo de Higashiuchi et al. (1987) se reportan datos del ELL de algunos hidrocarburos representativos de la gasolina con metanol a la temperatura de 298.15 K y en el artículo de Terzoni et al. (1971) se reporta el sistema isooctano + metanol + tolueno a las temperaturas de (255.15, 273.150 y 293.15) K.

Se han realizados estudios del ELL para diferentes sistemas, aunque la mayoría son para sistemas binarios debido a que estudios con mezclas multicomponentes se vuelven muy complejos. En el presente proyecto se seleccionaron los sistemas de acuerdo al análisis de la Tabla A.4. Para tener más detalle de los compuestos que forman estos grupos de hidrocarburos en la Tabla A.5 se presentan compuestos representativos.

Para la selección de los diferentes componentes a estudiar, se consideró en primer lugar al metanol, el segundo componente es un compuesto del grupo de los hidrocarburos aromáticos puesto que es importante cumplir con las normas ambientales y estos compuestos son de importancia. En la Tabla A.5 se muestra que los de mayor concentración y más representativos son: benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno y etilbenceno, por lo que se realizan estudios con cada uno de ellos. El tercer compuesto

seleccionado en este estudio es miembro de la serie de las parafinas ya que son las más estudiadas y se encuentran datos reportados en la literatura. Las olefinas son las menos representativas, por lo que se decidió que el otro compuesto fuera del grupo de las isoparafinas o de los nafténicos. En el caso de los nafténicos el metilciclohexano es el compuesto representativo de este grupo, por lo que es un compuesto que se estudia en el presente trabajo. Del grupo de las isoparafinas, existen diferentes compuestos representativos, sin embargo, considerando que el 2,2,4 trimetilpentano (isooctano) es el compuesto que se toma como referencia para medir el octanaje de la gasolina se considera importante estudiar este compuesto como representativo de la gasolina. Por consiguiente los sistemas a estudiar están formados por: isooctano - hidrocarburo aromático - metanol y metilciclohexano - hidrocarburo aromático - metanol. Considerando que en las diferentes regiones de México las temperaturas oscilan entre (278.15 y 310.15) K, es necesario estudiar los diagramas de fases en el intervalo de esas temperaturas.

Tabla A.5. Componentes de una gasolina mexicana

Parafinas		Isoparafinas		Olefinas		Aromáticos		Nafténicos	
	%w		%w		%w		%w		%w
C ₅ , C ₆ , C ₇	15.07	2 metilpentano	5.37	hexeno-1	0.27	benceno	2.52	metilciclohexano	5.57
C ₈ , C ₉ , C ₁₀	13.66	2,3 dimetilbutano	0.94	hexeno-2	0.27	tolueno	6.01		
C ₁₂	21.28	3 metilhexano	4.76	2 metilpenteno-1	0.25	o-xileno	4.85		
		2,4 dimetilpentano	0.44	4 metilpenteno-1	0.22	m-xileno	2.43		
		3 metilheptano	3.85	4 metilpenteno-2	0.30	p-xileno	2.46		
		2,5 dimetilhexano	0.47	hepteno-1	0.27	etilbenceno	1.27		
		2,2,4 trimetilpentano	0.94	hepteno-2	0.30	cumeno	0.75		
		2,2,5 trimetilhexano	0.69	hepteno-3	0.27	n-propilbenceno	0.94		
				octeno-1	0.27	n-butilbenceno	0.50		
				octeno-2	0.25	n-hexilbenceno	0.33		
				2 etilhexeno-1	0.30				
				noneno-1	1.02				
				noneno-1	1.02				
TOTAL	50.01		17.46		3.99		22.06		5.57

Instituto Mexicano del Petróleo (Aguilar, 1996)

Con el estudio de estos sistemas, el objetivo planteado inicialmente de la obtención de diagramas de fases líquido-líquido para conocer la región de concentración en la que se observa miscibilidad parcial del metanol con hidrocarburos representativos de la gasolina es altamente viable, porque no es obtener máxima separación de uno de los componentes en una de las fases como para los procesos de extracción, sino más bien es una variante de su aplicación. En este proyecto, se pretende conocer con precisión la región de concentración en donde los hidrocarburos no presenten separación de fases en presencia del alcohol (metanol) o que la separación de fases se presente en un intervalo reducido, es decir la idea es obtener una zona de miscibilidad parcial reducida. Los resultados del ELL con miscibilidad parcial reducida son de utilidad para una aplicación distinta a la de extracción lo cual desde el punto de vista fisicoquímico, es de gran relevancia puesto que los datos del

equilibrio de fases pueden ser de utilidad para otra aplicación como la obtención de una nueva formulación de gasolina.

Por otra parte, es conocido que el agua podría infiltrarse en los tanques de almacenamiento o de transporte de la gasolina. En los diagramas de fases reportados en la literatura, como el trabajo de Terzoni et al. (1971), se reporta el sistema isooctano + metanol + tolueno a las temperaturas de (255.15, 273.15 y 298.15) K con diferentes concentraciones de agua, En el trabajo de Letcher et al. (1986) se incluyen algunos resultados a 298.15 K sobre los sistemas agua + metanol + gasolina, agua + etanol + gasolina, agua + 1-propanol + gasolina, agua + 1-butanol + gasolina, agua + SASOL (67 % w de etanol, 18 % w de 1-propanol, 15 %w de alcoholes de mayor masa molecular) + gasolina. Los diagramas de fases se modifican en gran proporción cuando los sistemas contienen agua, sin embargo, en la actualidad no se cuenta con diagramas de fases completos con alguna concentración específica de este líquido para establecer adecuadamente el efecto que ejerce sobre el equilibrio de fases líquido-líquido, por lo que es importante realizar estudios sistemáticos de diagramas de fases con diferentes concentraciones de este compuesto. Estos son resultados que se presentan en este trabajo, con curvas de tolerancia de agua y diagramas de fases completos con concentración constante de agua.

Si bien es cierto que la concentración de agua que pudiera infiltrarse en la gasolina es pequeña, en este trabajo se pretende entender lo más ampliamente posible el comportamiento fisicoquímico de los sistemas que se estudian, por lo cual, las concentraciones de agua que se consideran tienen el fin de observar la influencia del agua sobre los diagramas de fases.

Con la presencia de agua en los sistemas seleccionados surge otra etapa de investigación en este proyecto como es el estudio del fenómeno de solubilidad, para lo cual se requiere de la adición de una sustancia ajena al sistema original para lograr la solubilidad del sistema y se puede llevar a cabo por medio de los mecanismos como co-disolvencia o solubilización, la sustancia adicional será para la co-disolvencia un alcohol de masa molecular superior a la de metanol, para este estudio será 2-metil-1-propanol (isobutanol) (Pigott, 1982, Haq 1981, Melpolder 1985).y para la solubilización será un tensoactivo (Armstrong, 1985, Rosen, 1978) llamado sulfosuccinato de bis(2-etil hexil) sodio (AOT). El fenómeno de solubilidad, además de su importancia para la experimentación, es un gran reto puesto que implica la adición de un quinto componente al sistema original y se requiere un método experimental para la determinación de sistemas quaternarios. Con la adición de cada componente la complejidad del sistema se incrementa y a su vez los resultados muestran que dicha complejidad permite una mayor solubilidad de los compuestos de interés.

Una parte muy importante en este proyecto, sin dejar de lado las contribuciones de los diferentes estudios ya mencionados, fue la selección del tensoactivo a estudiar debido a que existe una gran variedad, como se describe en el libro de Rosen (1976). De acuerdo con resultados presentados en la literatura para lograr el fenómeno de solubilización en tensoactivos no-iónicos, se necesita que el tensoactivo empleado contenga un balance hidrofílico-lipofílico (BHL), es decir, un balance entre la porción hidrofílica (atractiva

hacia los compuestos polares) y la porción lipofílica (atractiva hacia los compuestos no-polares) mayor de 10 de acuerdo con la Figura A.3, además de tener referencias de que es adecuado para el tipo de sistema para el cual se desea lograr una alta solubilidad (Huibers, 1996)

En la Figura A.3, se muestra que el BHL es un parámetro que indica cual será el efecto en el sistema en presencia de tensoactivos no-iónicos. Si un tensoactivo tiene BHL cero será un antiespumante, si el tensoactivo tiene un BHL dentro del intervalo de 0-10 se producirán emulsiones agua/aceite (A/Ac), es decir, el bulto corresponderá a un sistema en donde prevalece el agua. Para tensoactivos con valor de BHL mayor de 10 se tendrán emulsiones aceite/agua (Ac/A), en donde el agua es solubilizada, es decir, se tiene un medio en el cual predomina el hidrocarburo (Catálogo ICI, 1990).

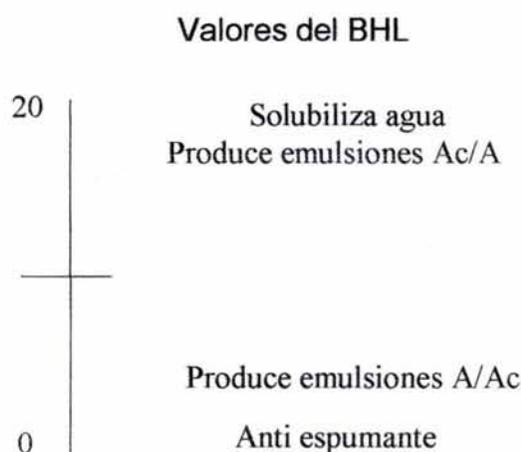


Figura A.3. Valores de BHL para tensoactivos no -iónicos y su funcionalidad.

En este estudio se desea solubilizar en una mezcla de hidrocarburos agua y metanol, que son los precursores de la formación de dos fases líquidas, entonces se tendrá un tipo de emulsión agua en aceite (A/Ac), las cuales, se producen debido a la presencia de un tensoactivo aniónico, por consiguiente es posible que en el esquema de la Figura A.3 para tensoactivos aniónicos, el tipo de emulsión se invierta, o sea que en el intervalo de 0-10 se tenga una emulsión Ac/A y en la escala de 10-20 una emulsión A/Ac en la cual el agua se solubiliza de acuerdo con los trabajos de Huibers (1996) y Huibers y Sha (1997).

Una emulsión A/Ac conduce a la formación de micelas inversas como la que se muestra en la Figura A.4a, formada por varios anfifilos representados en la Figura A.4b, en el interior de la micela el agua queda atrapada. En este diagrama se muestra, que cuando un tensoactivo es disuelto en compuestos orgánicos, la agregación ocurre y en ese caso, el grupo hidrofílico o parte polar (cabezas ●) del tensoactivo (Figura A.4b) es localizado en el interior de los agregados mientras que el grupo lipofílico o parte no-polar (colas ) del

tensoactivo (Figura A.4b), se extiende dentro de la fase continua no polar, es decir, forman micelas inversas. Para un tensoactivo específico como el sulfosuccinato de bis(2-etilhexil) sodio AOT, la estructura del anfifilo es de la forma que se muestra en la Figura A.4c.

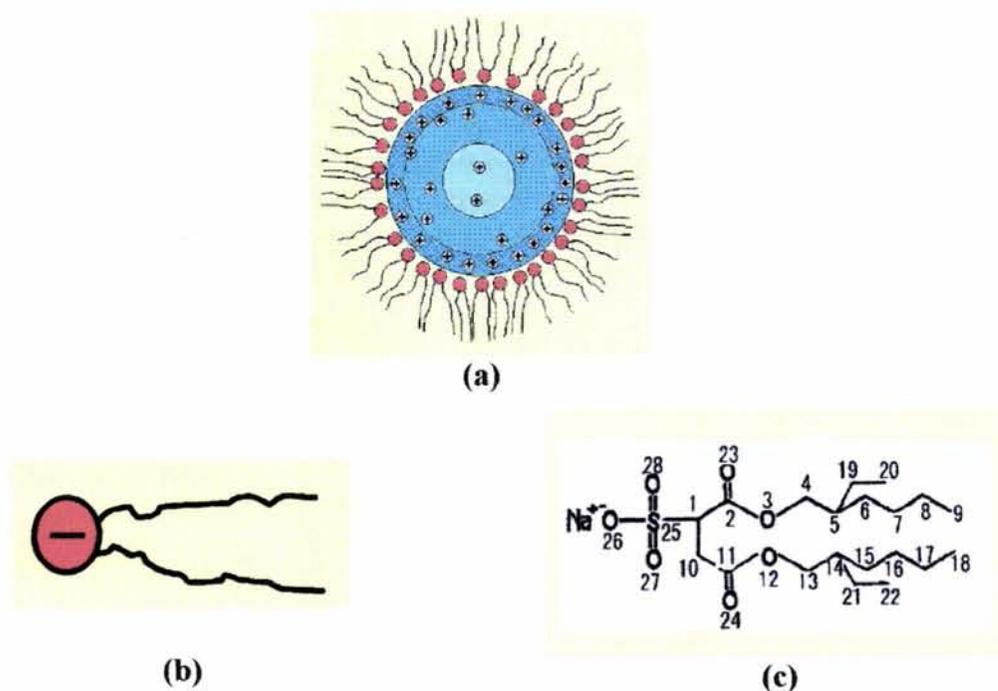


Figura A.4 Diagrama de una micela inversa

Las fuerzas intermoleculares importantes que gobiernan el fenómeno de autoagregación de anfifilos (en estructuras bien definidas, tales como micelas), se derivan de las interacciones hidrofóbicas en la interfase agua-hidrocarburo, las cuales inducen a las moléculas a asociarse y debido a la naturaleza hidrofílica de los grupos polares de los anfifilos, permanecen en contacto con el agua. Uno de los procesos del efecto micelar es la solubilización en el interior de la micela. Las fuerzas que conducen a la formación de las micelas, su comportamiento de aglomeración, estructura y propiedades se deben principalmente a las interacciones entre pares de iones y a las interacciones dipolares entre el tensoactivo y sus contraiones predominantemente en un medio orgánico no polar. Es importante destacar que para la formación de una micela inversa intervienen varios factores como son, la naturaleza del tensoactivo, su concentración, el disolvente, la temperatura y la presencia de agua.

Las micelas inversas tienden a ajustar su tamaño para acomodar o rodear al soluto y/o el agua, por lo que esos compuestos son introducidos dentro de la solución. Diferentes cantidades de agua y otros disolventes polares pueden ser solubilizados en el corazón hidrofílico de una micela inversa, puesto que tienen la capacidad para solubilizar selectivamente una variedad de solutos polares en un medio no-polar (Armstrong, 1985).

Las micelas son estructuras relativamente pequeñas que pueden estar integradas por unas pocas docenas hasta unos pocos miles de moléculas, que se atraen las unas a las otras para reducir la tensión superficial.

En este trabajo se estudian sistemas formados por compuestos no polares y compuestos polares además de la presencia del tensoactivo, esto permite hacer la consideración de que existirá la formación de micelas inversas y consecuentemente el aumento de la solubilidad del sistema.

El tensoactivo que se emplea en este estudio es el sulfosuccinato de bis(2-etilhexil) sodio (AOT). Es un tensoactivo aniónico (Figura A.5), que se ha utilizado ampliamente porque tiene la propiedad de formar micelas inversas y solubilizar el agua como se muestra en el trabajo de Rabie et al. (1997), donde presentan resultados de solubilización para el sistema AOT-heptanol-decano-agua-sal. Así mismo, en el trabajo de Lossia et al. (1992) en un estudio de espectroscopía para el sistema AOT-agua-isooctano, se muestra la existencia de micelas inversas en la fase orgánica, las cuales tiene la propiedad de solubilizar en su interior agua, alcoholes y otros disolventes polares.

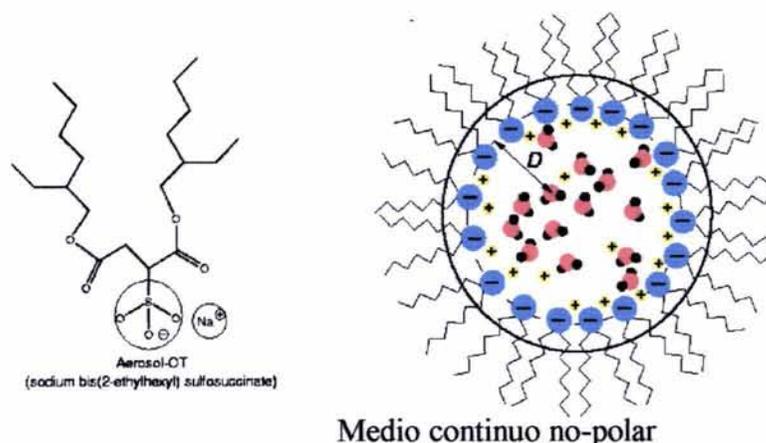


Figura A.5. Modelo de una micela inversa del tensoactivo sulfosuccinato de bis(2-etilhexil) sodio (AOT) en donde el agua está atrapada en el centro de la micela (Feader, 1999).

En el trabajo de Pérez-Casas (1997), se muestra que el radio de la micela aumenta cuando se adiciona metanol o etanol, el hinchamiento de las micelas inversas al agregar un alcohol de cadena corta, sugiere que metanol y etanol se encuentran atrapados en el núcleo de agua de la micela. Esto está de acuerdo con el comportamiento de solubilidad de los alcoholes en agua y en hidrocarburos, puesto que el metanol y el etanol son solubles en agua y poco solubles en hidrocarburos.

Para comprender aún más el fenómeno de solubilidad es importante evaluar otras propiedades que proporcionen información relevante. Una propiedad que proporciona este

tipo de información es la tensión interfacial, aunque es posible que la solubilidad se realice por diferentes mecanismos, finalmente es debido al aumento o a la disminución de la tensión interfacial que manifiesta el fenómeno, por ello, se realizaron estudios de esta propiedad. Además para la medición de esta propiedad se requieren datos de densidad de los sistemas a estudiar y es evidente que para los sistemas estudiados en este trabajo no existen datos reportados en la literatura, por lo que fue necesario medir en este trabajo la densidad de cada una de los sistemas.

Existen trabajos como los de Shinoda y Becher (1974) y Osorio y Gracia (1990), en donde estudian diagramas de fases como función de temperatura y concentración de los sistemas agua - tensoactivo etoxilado - metil isobutil cetona. Estos diagramas muestran las diferentes fases que puede presentar un sistema, esto permite tener un panorama de las diferentes zonas miscibles o parcialmente miscibles que se pueden presentar en un diagrama de este tipo, sin embargo, no se tienen datos del equilibrio en una región específica del diagrama de fases que sea de interés como es el caso específico del presente estudio, en el cual el objetivo es determinar la región líquido-líquido, ya que el interés es investigar la solubilidad de los sistemas en esa región.

En el trabajo de Donahve y Bartell, (1952) se reporta la tensión interfacial de varios compuestos en agua, dentro de los cuales está el valor para isobutanol como se muestra en la Tabla A.6. Este valor es de 2 mN/m, el cual es pequeño comparado con otros valores reportados también en esta tabla, si se pone atención en el valor del benceno, el cual es otro compuesto que se estudia en el presente trabajo, se observa, que hay gran diferencia entre su valor de tensión interfacial y el de isobutanol, por ello el isobutanol es usado como co-disolvente y además es considerado como un seudotensoactivo, por lo tanto disminuye más la tensión interfacial y permite que se tenga mayor solubilidad.

Tabla A.6. Tensión interfacial de diferentes compuestos en agua.

Compuesto	Tensión Interfacial (mN/m)
Isobutanol	2.0
Benceno	34.1
Tolueno	36.1
o-Xileno	36.4
m-Xileno	35.5
p-Xileno	35.7
Etilbenceno	36.5
Hexano	49.7
Heptano	50.2
Metilciclohexano	41.9

En el artículo de Backes et al. (1990) se presentan resultados de tensión interfacial de sistemas parcialmente miscibles formados por agua - benceno - 1,4-dioxano, agua - hexano

- 1-propanol. La tensión interfacial fue medida para cada línea de equilibrio y los resultados muestran cómo dicho valor va disminuyendo a medida que se acerca al punto crítico, por lo que se puede concluir que un sistema que tenga un valor de tensión interfacial pequeño tendrá mayor solubilidad.

Las bases que influyen en el proceso de transporte de masa para dar paso a la solubilidad son complicadas. En el artículo de Weiss and McClements (2000) se menciona que en ausencia de micelas el transporte de masa ocurre por el movimiento individual de las moléculas del tensoactivo o co-disolvente en las diferentes fases que se formen, mientras que en presencia de micelas las moléculas de tensoactivo forman agregados donde atrapan el agua para dar paso a la solubilidad.

Los resultados de este proyecto, permitirán comprender el comportamiento fisicoquímico de sistemas en los cuales están involucrados compuestos polares, como los alcoholes y el agua, compuestos no polares, como las parafinas e hidrocarburos aromáticos, y además compuestos con propiedades tensoactivas como el AOT.

Será necesario aplicar modelos que permitan correlacionar el comportamiento fisicoquímico de los sistemas que se estudian a partir de la obtención de parámetros de ajuste con significado físico, es decir, parámetros característicos de interacción para dar una interpretación del comportamiento de las diferentes sustancias involucradas y que permitan el entendimiento del comportamiento de estos sistemas a nivel molecular.

Con el desarrollo de este proyecto se espera obtener las contribuciones siguientes:

Aportar datos experimentales del equilibrio de fases líquido-líquido de sistemas multicomponentes a diferentes temperaturas, que no se encuentran reportados en la literatura.

Contar con un método experimental adecuado para la determinación de curvas de tolerancia de agua y precisar la concentración máxima de agua que pueden soportar los sistemas de hidrocarburos en presencia de metanol así como conocer cómo se modifica el intervalo parcialmente miscible con diferentes concentraciones de agua y evaluar fisicoquímicamente la factibilidad de utilizar al metanol en una nueva formulación de gasolina.

Estudiar un co-disolvente o un tensoactivo con los sistemas estudiados para abatir en alguna proporción la miscibilidad parcial que presentan esos sistemas y así tener un intervalo de miscibilidad más amplio, es decir, lograr el fenómeno de solubilidad. La adición de un tensoactivo es importante puesto que se espera la formación de micelas inversas que son las que atrapan el agua y de esa forma aumentar la miscibilidad del sistema.

Aplicar modelos adecuados para el tipo de sistemas que se estudiarán, para obtener información que permita definir el tipo de interacciones que se presentan en ellos y que permitan una buena interpretación de los resultados macroscópicos y un buen entendimiento a escala molecular, además de que se contará con los parámetros de interacción binarios de este tipo de sistemas que no se reportan en la literatura.

Todo lo anterior sustentará la propuesta de metanol como compuesto oxigenado para la formulación de gasolina ambientalmente aceptable.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar-Romero M. Análisis cromatográfico de una gasolina mexicana. Instituto Mexicano del Petróleo. Informe, México D.F., 1999.
- Armstrong D. W. Micelles in separations a practical and theoretical review. Separation and purification methods, 1985, 14 (2), 213-304.
- Backes, H. M., Jing J. M., Beneder E., Maurer G. Interfacial tension in binary and ternary liquid-liquid systems. Chem. Eng. Sci., 1990, 45 (1), 275-286.
- Catálogo ICI, ICI Mexicana S.A. de C.V., 1990.
- Documento de internet. Characteristics of California phase 2 RFG. <http://www.chevron.com/prodserv/bulletin/phase2rfg/char.html>
- Documento de internet. Characteristics of unleaded gasoline. <http://www.civil.mtu.edu/~ajdill/classes/ce459/projects/R02/gas2.html>
- Documento de internet. Chemical in the environment: methanol. By of pollution prevention and toxics U.S. environmental protection agency. <http://rtk.net/E10148T676>
- Documento de internet. Emisiones. <http://www.laneta.apc.org/emis/portada/areli1.htm>
- Documento de internet. Emisiones contaminantes del metanol. <http://alconafta.com.ar/24.htm>
- Documento de internet. II. La Energía. http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/159//htm/sec_6htm.
- Documento de internet. Laboratory safety. methanol. <http://www.hhmi.org/science/labsafe/lcss/lcss58.htm>
- Documento de internet. Methanol basics. <http://www.epa.gov/orcdizux/07-meoh.htm>
- Documento de internet. Methanol fuels and fire safety. <http://www.epa.gov/orcdizux/08-fire.htm>
- Documento de internet. Methanol production. <http://www.methanol.org/methanol/press/pr99128-2.html>
- Documento de internet. Nuestros productos: Algunas preguntas sobre gasolinas que se emplean en la zona metropolitana de la ciudad de México. <http://www.franquiciapemex.com/octanaje/nstrprda10.htm>

- Documento de internet. Nuestros productos: Las gasolinas: características e impacto en la operación de los vehículos y el medio ambiente <http://www.franquiciapemex.com/octanaje/nstrprd7.html>
- Documento de internet. Study says methanol safer for the environment than gasoline; methanol video to premiere. American Methanol Institute (AMI). <http://www.methanol.org/methanol/fact/sumprop.html>
- Donahve J. D., Bartell F. E. The boundary tension at water - organic liquid interfaces. J. Phys. Chem. 1952, 56, 480-484.
- Documento de internet: Secretaria de Desarrollo Social, Norma Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994. Contaminación atmosférica-Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles. <http://shogun.eco.imp.mx/nom/aire/FIJAS/NOM-086.html>
- EPA420-F-00-011, de marzo del 2000. Documento de internet. Legislative principles for protecting drinking water supplies, preserving clean air benefits, and promoting renewable fuels. <http://www.epa.gov/otaq/consumer/fuels/mtbe/mtbe.html>.
- Feader J. Documento de internet. The current reverse micelle simulation model. 1999. <http://www.weizman.ac.il/chemphys/feader/micelles99/current.html>
- Haq M. A. Parameters for phase separation, Hydrocarbon Processing. 1981, 159-162.
- Hesse R., Anderson N., Hallberg D. Showing Comercial Promise: Manufacturing ethanol, methanol and their ethers within the same complex. Fuel Reformulation. 1993, March/April, 50-57.
- Higashiuchi H., Watanabe T., Arai Y. Liquid-liquid equilibria of ternary systems containing alkane, methanol and ether. Fluid Phase Equilib. 1997, 136, 141-146.
- Huibers P. D. T. Surfactant self-assembly, kinetics and thermodynamics of micellar and microemulsions systems. Tesis de doctorado. Universidad de Florida, Estados Unidos. 1996.
- Huibers P. D. T., Shah D. O. Evidence for synergism in nonionic surfactant mixtures: enhancement of solubilization in water-in-oil microemulsions. Langmuir. 1997, 13, 5762-5765.
- Kubicek, V. System methanol + n-heptane + toluene. Tesis de doctorado. Institute of Chemical Technology, Praha, 1984.
- Leeper S. A., Wankat P. C. Gasohol production by extraction of ethanol using gasoline as solvent. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1982, 21, 331-334

- Letcher T. M., Heyward C., Wootton S., Shuttleworth B. Ternary phase diagrams for gasoline-water-alcohol mixtures. *Fuel*. 1986, 65, 891-894.
- Lossia S. A., Flore S. G., Nimmala S., Li H., Schlick S. ESR of AOT reverse micelles, location of cation guest and comparison with perfluorinated ionomers. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 6071-6075.
- Martínez B. Ma. de L., Salazar S. D., Leyva N. M. La reformulación de gasolina en México. *Revista del IMIQ*. 1996, 7-8, 10-18.
- Melpolder F. W. Effect of cosolvent-metanol blends on water bottoms growth in gasoline storage tanks. *Am. Chem. Soc.* 1985, 24, 623-630.
- McCallum, P. W., Timbario, T. J., Bechtold, R. L., Ecklund, E. E. Methanol/ethanol: alcohol fuels for highway vehicles. *Chem. Eng. Prog.* 1982, 78, 52-59.
- Mukhopadhyay M., Dongaonkar K. R. Prediction of liquid-liquid equilibria in multicomponent aromatics extraction systems by use of the UNIFAC group contribution model. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1983, 22, 521-532.
- Osorio J. F., Gracia-Fadrique J. Pseudobinario solución acuosa de tensoactivo (7%) -metil isobutil cetona zona rica en agua. Informe, Facultad de Química UNAM 1990.
- Pérez-Casas, S. Autoasociación de fenoles en disolventes inertes. Tesis de Maestría. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. 1989.
- Piel W. Diversify future fuel needs with ethers. *Fuel Reformulation*. 1994, March/April, 28-33.
- Pigott W. Oxygenates and future demands for transport fuels. *Institute of Petroleum*, 1982, 1-17.
- Prezeli M. Pool octanes via oxygenates. *Hydrocarbon Processing*. 1987, September, 68-70.
- Rahman M., Mikitenko P., Asselineau L. Solvent extraction of aromatics from middle distillates. Equilibria prediction method by group contribution. *Chem. Eng. Sci.* 1984, 19, 1543-1558.
- Rodríguez M. N. Gasolinas Reformuladas. *Revista Octanaje*. 1997, Abril.
- Rabie H. R., Helou D., Weber E., Vera J. H. J. Comparison of the titration and contact methods for the water solubilization capacity of AOT reverse micelles in the presence of a cosurfactant. *Colloid Interface Sci.* 1997, 189, 208-215.
- Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomena. John Wiley & Sons. New York, 1978.

- Ruzicka V., Fredeslund A., Rasmussen P. Representation of petroleum fraction by a group contribution method. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1983, 22, 49-53.
- Ruzicka V., Frydova R., Novak J. Liquid-Liquid Equilibrium in methanol + gasoline blends. *Fluid Phase Equilib.* 1986, 32, 27-47.
- Sorensen J. M., Arlt W. Liquid-liquid equilibrium data collection, binary systems, Vol. V, Part 1. DECHEMA Chemistry Data Ser., DECHEMA, Frankfurt am Main, Germany. 1979.
- Sorensen J. M., Arlt W. Liquid-liquid equilibrium data collection, ternary systems, Vol. V, Part 2. DECHEMA Chemistry Data Ser., DECHEMA, Frankfurt am Main, Germany. 1980.
- Sorensen J. M., Arlt W. Liquid-liquid equilibrium data collection, Ternary and quaternary systems, Vol. V, Part 3. DECHEMA Chemistry Data Ser., DECHEMA, Frankfurt am Main, Germany. 1980.
- Sorensen J. M., Magnussen T., Rasmussen P., Fredeslund A. Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. *Fluid Phase Equilib.* 1979, 3, 47-82.
- Terzoni G., Pea R., Acillotti F. Improvement of the water tolerability of methanol-gasoline blends, *Alcohol Fuel Technology*, 3rd. Symp, Asilomar, C.A. 1971, May 28-31, Association for Scientific Research of ENI Group Companies- S. Donato Milanese-Italy, 1-12.
- Unzelman G. More insight on ethers for RFG, *Fuel Reformulation*. 1993, November/December, 37-40.
- Weiss J., McClements D. J. Mass transport phenomena in oil-in-water emulsions containing surfactant micelles: solubilization. *Langmuir*. 2000, 16, 5879-5883.



CAPÍTULO 1

Termodinámica del equilibrio de fases



TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES

La Termodinámica nace como una necesidad de describir el funcionamiento de máquinas de vapor. Estos principios se generalizaron a postulados conocidos como la primera y segunda leyes de la termodinámica. Estas leyes no tienen una demostración matemática, sin embargo, a través de un proceso de deducciones matemáticas, estas leyes conducen a un conjunto de ecuaciones que tienen aplicación en diferentes ramas de las ciencias. La aplicación a cualquier problema real comienza con la identificación del sistema y su estado termodinámico el cual se define en términos de propiedades macroscópicas medibles como: masa, temperatura, cantidad de sustancia, etc.

Un sistema en equilibrio es aquél que a unas condiciones dadas no presenta un cambio de estado. Entonces un sistema en equilibrio puede describirse como aquél sistema donde todas las fuerzas tienden a un balance exacto (Smith et al., 1997).

Cuando dos o más componentes se ponen en contacto entre sí, tienden a interactuar unos con otros y pueden formar una o más fases. En particular, si se separan en dos fases líquidas la composición de cada fase alcanza un valor constante; entonces se dice que las fases están en equilibrio. Las concentraciones de equilibrio de dos fases frecuentemente son diferentes una de otra y precisamente esa diferencia es la que permite separar mezclas por destilación, extracción o por otras operaciones en las que se ponen en contacto fases distintas. Las concentraciones de equilibrio de cada fase dependen de variables como la temperatura, la presión, la naturaleza química y la concentración original de las sustancias en la mezcla. La termodinámica del equilibrio de fases trata de establecer las relaciones entre las distintas propiedades, particularmente entre temperatura (T), presión (P) y concentración (x), es decir, las propiedades intensivas, las cuales son independientes de la masa, tamaño o forma de la fase. El número de propiedades intensivas, que se deben especificar para fijar el estado de equilibrio está definido por la regla de las fases de Gibbs (Prausnitz et al., 2000).

1.1 Regla de las fases de Gibbs

La regla de las fases de Gibbs relaciona el estado de un sistema, el cual se determina cuando las propiedades de las fases individuales son fijas. Tales propiedades son independientes de la cantidad o extensión del sistema y de las fases individuales, por lo que la regla de las fases proporciona la misma información para un sistema grande que para uno pequeño, sin importar las cantidades relativas de las diversas fases presentes (Smith et al, 1997).

El equilibrio termodinámico entre dos o más fases se define en términos de las propiedades: temperatura, presión y el potencial químico. La igualdad de estas propiedades en todas las fases presentes determina el equilibrio del sistema. Entonces, en un sistema heterogéneo compuesto por π fases y n componentes, el equilibrio se cumple con la

igualdad de las ecuaciones (1.1), (1.2) y (1.3), donde el superíndice indica la fase y el subíndice se refiere al componente. Estas ecuaciones proporcionan el criterio básico del equilibrio entre fases (Prausnitz et al., 2000).

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (1.1)$$

$$P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (1.2)$$

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad (i = 1..n) \quad (1.3)$$

En un sistema con n componentes, el potencial químico de cada componente en la fase α es función de las variables $T, P, x_1^{(\alpha)}, x_2^{(\alpha)}, \dots, x_{n-1}^{(\alpha)}$. El potencial químico de cada componente en la fase β es función de $T, P, x_1^{(\beta)}, x_2^{(\beta)}, \dots, x_{n-1}^{(\beta)}$. Si existen π fases, la serie completa de variables independientes está constituida por T, P y $\pi (n - 1)$ fracciones molares; por lo que es claro que en total existen $2 + \pi (n - 1)$ variables. Existen $\pi - 1$ ecuaciones de igualdad de potencial químico para cada componente, o sea, un total de $n (\pi - 1)$ ecuaciones. Por consiguiente, el número F de variables intensivas que pueden asignarse, está determinado por la ecuación (1.4) (Prausnitz et al, 2000).

$$F = n - \pi + 2 \quad (1.4)$$

El hecho de que $n - \pi + 2$ variables del conjunto $[T, P, x_1^{(\alpha)}, x_2^{(\alpha)}, \dots, x_{n-1}^{(\alpha)}]$ puedan asignarse a un sistema con n componentes y π fases se conoce como *regla de las fases de Gibbs*.

El número F puede interpretarse también como el número de grados de libertad termodinámicos y definido como el número de parámetros independiente para lograr el equilibrio termodinámico de un sistema dado.

La regla de las fases de Gibbs puede, por tanto, enunciarse como sigue: *en un sistema con n componentes y π fases coexistentes, es posible prefijar los valores de $n - \pi + 2$ variables del conjunto $[T, P, x_1^{(\alpha)}, x_2^{(\alpha)}, \dots, x_{n-1}^{(\alpha)}]$ o del conjunto $[T, P, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n]$* (Callen, 1981).

En este trabajo se estudian sistemas con 3, 4 y 5 componentes, de acuerdo con la ecuación 1.4 se tiene los grados de libertad indicados a continuación en la Tabla I.1:

Tabla I.1 Grados de libertad para sistemas con 3, 4 y 5 componentes

No. de componentes	No. de fases	Grados de libertad
3	2	3
4	2	4
5	2	5

1.2 Equilibrio líquido-líquido (ELL)

Cuando dos líquidos se mezclan en diferentes proporciones a ciertas condiciones de temperatura y presión, no producen una sola fase homogénea sino dos fases líquidas de diferente concentración. Si las fases están en equilibrio termodinámico, el fenómeno muestra un **Equilibrio Líquido-Líquido (ELL)** (Van Ness y Abbott, 1982).

La descripción termodinámica del ELL está en función de T, P y de la fugacidad (f) para cada especie química en ambas fases. Entonces el criterio del equilibrio líquido-líquido en un sistema de n -componentes con T y P específicas está definido como:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (i=1,2,\dots,n) \tag{1.5}$$

o en función de los coeficientes de actividad, como:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha (f_i^\circ)^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta (f_i^\circ)^\beta \quad (i=1,2,\dots,n) \tag{1.6}$$

Considerando que todas las especies existen como líquidos puros a la temperatura del sistema y definiendo los coeficientes de actividad con respecto al estado estándar de Lewis-Randall se tiene que $(f_i^\circ)^\alpha = (f_i^\circ)^\beta = f_i$ para $(i = 1, 2, \dots, n)$ (Van Ness y Abbott, 1982). Entonces la ecuación (1.6) puede escribirse como:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (i=1,2,\dots,n) \tag{1.7}$$

La ecuación (1.7) es la ecuación que gobierna el ELL y se puede escribir en forma equivalente como:

$$\hat{a}_i^\alpha = \hat{a}_i^\beta \quad (i=1,2,\dots,n) \tag{1.8}$$

donde \hat{a}_i es la actividad de cada especies i (Prausnitz et al, 2000)

En la ecuación (1.7), los coeficientes de actividad γ_i^α y γ_i^β se derivan de la misma función G^E/RT ; entonces ellos son funcionalmente idénticos, sólo distinguidos matemáticamente por la fracción molar en las cuales se aplican. Para un sistema líquido-líquido con n especies químicas:

$$\begin{aligned} \gamma_i^\alpha &= \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{n-1}^\alpha, T, P) \\ \text{y} \\ \gamma_i^\beta &= \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{n-1}^\beta, T, P) \end{aligned} \quad (1.9)$$

De acuerdo con las ecuaciones (1.7) y (1.9), se tienen n ecuaciones de equilibrio y $2n$ variables (T , P , y $n-1$ fracciones molares independientes para cada fase), que cumplen con la regla de las fases (Van Ness y Abbott, 1982 y Smith et al., 1997).

Para sistemas ternarios de acuerdo con la regla de las fases descrita en la sección anterior se tienen tres grados de libertad, entonces las variables son (T , P y x_1), para un sistema cuaternario, las variables son (T , P , x_1 y x_2) y para un sistema con cinco componentes el diagrama de fases se define con las variables (T , P , x_1 , x_2 y x_3) (Walas, 1985).

1.3 Condiciones de equilibrio.

La termodinámica relaciona varias propiedades del sistema en equilibrio y las diferencias entre esas propiedades en distintos estados de equilibrio. Un estado de equilibrio se caracteriza porque tiene un máximo en la entropía y un mínimo en la función de energía de Gibbs a T , P , x dadas. En líquidos que presentan solubilidad limitada, puede considerarse como un fenómeno que manifiesta no-idealidad, sin embargo, su equilibrio también está representado como un mínimo de energía de Gibbs (Walas, 1985).

El análisis de estabilidad termodinámica indica que una mezcla líquida se separa en dos fases líquidas si disminuye su energía de Gibbs. En la Figura 1.1 se muestra gráficamente como sucede esto. Considerando un sistema de dos líquidos, 1 y 2, cuya energía de Gibbs de la mezcla se calcula a T y P constantes, se representa por la línea T_1 .

Si la concentración del sistema es la que corresponde al punto a , la energía molar de Gibbs de la mezcla es:

$$G_{mez}(en a) = x_1 G_{1_{puro}} + x_2 G_{2_{puro}} + \Delta G_a \quad (1.10)$$

Si el sistema se separa en dos fases líquidas, una con la fracción molar x_1' y la otra con la fracción molar x_1'' , la variación de la energía de Gibbs debida al proceso de mezcla está dada por el punto b y la energía de Gibbs molar de la mezcla de las dos fases es:

$$G_{mez}(en\ b) = x_1 G_{i_{puro}} + x_2 G_{2_{puro}} + \Delta G_b \quad (1.11)$$

Las fracciones molares x_1 y x_2 en la ecuación (1.10) representan concentración global y son las mismas que en la ecuación (1.11).

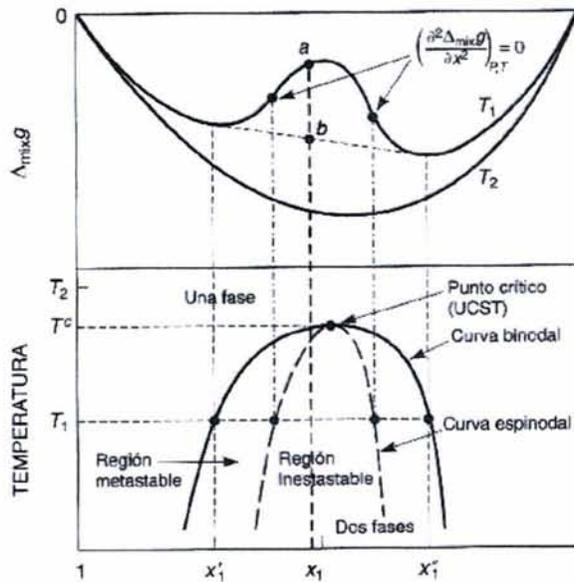


Figura 1.1. Energía de Gibbs molar de la mezcla y diagrama T-x de un sistema a presión constante: T_1 , parcialmente miscible; T_2 , totalmente miscible

A partir de la Figura 1, es evidente que el punto b representa una energía de Gibbs de la mezcla más baja que la del punto a . Por tanto, a la temperatura T_1 , la mezcla líquida con concentración global x_1 se separa en dos fases con fracciones molares x_1' y x_1'' . El punto b representa la energía de Gibbs más baja posible que la mezcla puede alcanzar, sujeta a las restricciones de temperatura, presión y concentración global x_1 .

Un descenso en la energía de Gibbs del sistema líquido binario debido a la formación de otra fase líquida sólo puede ocurrir si la curvatura de la energía de Gibbs de la mezcla frente a la fracción molar es convexa. La condición de inestabilidad de la mezcla líquida binaria es

$$\left(\frac{\partial^2 G_{mez}}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (1.12)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta_{mez} G}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (1.13)$$

En el diagrama T - x mostrado en la parte inferior de la Figura 1.1, T^c es la temperatura crítica de solución. A temperaturas $T > T^c$, el sistema es completamente miscible porque para todas las fracciones molares $(\partial^2 \Delta_{mez} G / \partial x^2)_{T,P} > 0$. A $T < T^c$, la mezcla es parcialmente miscible porque en parte del intervalo de fracciones molares $(\partial^2 \Delta_{mez} G / \partial x^2)_{T,P} < 0$. La *curva binodal* es la frontera entre la región de una fase y la región de dos fases. Dentro de la región de dos fases, la *curva espinodal* $[(\partial^2 \Delta_{mez} G / \partial x^2)_{T,P} = 0]$ separa la región inestable $[(\partial^2 \Delta_{mez} G / \partial x^2)_{T,P} < 0]$ de la región metaestable $[(\partial^2 \Delta_{mez} G / \partial x^2)_{T,P} > 0]$. Si la fracción molar global de la mezcla se encuentra en la región inestable, se producirá separación espontánea de la mezcla en dos fases (Prausnitz et al., 2000).

Si se introduce la función de exceso de la energía de Gibbs definida como:

$$G^E \equiv G_{(disolución\ real\ a\ T,P,y,x)} - G_{(disolución\ ideal\ a\ la\ misma\ T,P,y,x)} \quad (1.14)$$

Las propiedades de exceso se pueden escribir en términos de propiedades parciales molares como:

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} \quad (1.15)$$

$$\bar{G}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i$$

donde $\Gamma_i(T)$ es la constante de integración a T constante y \hat{f}_i es la fugacidad de la especie i en solución. Para una solución ideal se tiene que

$$\bar{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i f_i$$

entonces

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

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (1.16)$$

por consiguiente

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (1.17)$$

y como $\ln \gamma_i$ es una propiedad parcial molar con respecto G^E/RT , se puede escribir la siguiente ecuación (Smith et al., 1997).

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (1.18)$$

Otra forma de escribir la ecuación (1.15) es la siguiente:

$$G^E \equiv g_{mez} - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) - x_1 G_{1puro} - x_2 G_{2puro} \quad (1.19)$$

Substituyendo (1.19) en la ecuación (1.12) se obtiene para la inestabilidad, la relación

$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0 \quad (1.20)$$

Para una disolución ideal, $G^E = 0$, para todos los valores de x , en ese caso la desigualdad no puede producirse nunca para los valores de x_1 y x_2 entre el intervalo de cero y uno. Por consiguiente se concluye que una disolución ideal es siempre estable y no puede exhibir una separación de fases.

Suponiendo que la energía de Gibbs de exceso no es cero, sino que está dada por la ecuación de Margules (Prausnitz, 2000), por considerar el ejemplo más simple de un sistema no ideal, la energía de Gibbs de exceso se puede representar con un sólo parámetro, entonces

$$\frac{G^E}{RT} = Ax_1 x_2 \quad (1.21)$$

donde A es una constante que depende de la temperatura.

Entonces se puede escribir

$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = -2A \quad (1.22)$$

Substituyendo en la ecuación (1.20) se obtiene

$$-2A < -RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) \quad (1.23)$$

Multiplicando ambos miembros por -1, se invierte la desigualdad y la condición de inestabilidad se puede escribir en la forma

$$2A > RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) = \frac{RT}{x_1 x_2} \quad (1.24)$$

El valor más pequeño que satisface esta desigualdad es

$$A = 2RT \quad (1.25)$$

por lo tanto, la inestabilidad ocurre cuando

$$\frac{A}{RT} > 2 \quad (1.26)$$

La línea divisoria entre inestabilidad y estabilidad de una mezcla líquida se denomina *inestabilidad incipiente*. Esta condición corresponde a un estado crítico y tiene lugar cuando los dos puntos de inflexión mostrados en la Figura 1.1 coinciden en un sólo punto. La inestabilidad incipiente se caracteriza por las dos ecuaciones siguientes:

$$\left(\frac{\partial^2 G_{mez}}{\partial x^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (\text{límite de estabilidad}) \quad (1.27)$$

$$\left(\frac{\partial^3 G_{mez}}{\partial x^3} \right)_{T,P} = 0 \quad (\text{punto crítico}) \quad (1.28)$$

Otra forma de caracterizar la inestabilidad incipiente equivalente a la anterior, en función de la actividad, está dada por

$$G_{mez} = RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) - x_1 G_{1,puro} - x_2 G_{2,puro} \quad (1.29)$$

Para la inestabilidad incipiente se obtiene

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (1.30)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln a_1}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (1.31)$$

En la gráfica de la Figura 1.2, se ilustra la inestabilidad, la inestabilidad incipiente y la estabilidad en una mezcla binaria. Esta gráfica representa la actividad en función de la fracción molar calculada a partir de la ecuación de Gibbs de exceso de la ecuación (1.21). Para este caso la actividad está dada por:

$$\ln a_1 = \ln \gamma_1 + \ln x_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 + \ln x_1 \quad (1.32)$$

Cuando $A/RT > 2$, la curva tiene un máximo y un mínimo; en este caso, hay dos fases líquidas estables cuyas concentraciones vienen dadas por x_1' y x_1'' , como se muestra en la Figura (1.2). Cuando $A/RT = 2$, los puntos máximo y mínimo coinciden y la inestabilidad incipiente se presenta. Para $A/RT < 2$, sólo hay una fase líquida estable (Prausnitz et al., 2000).

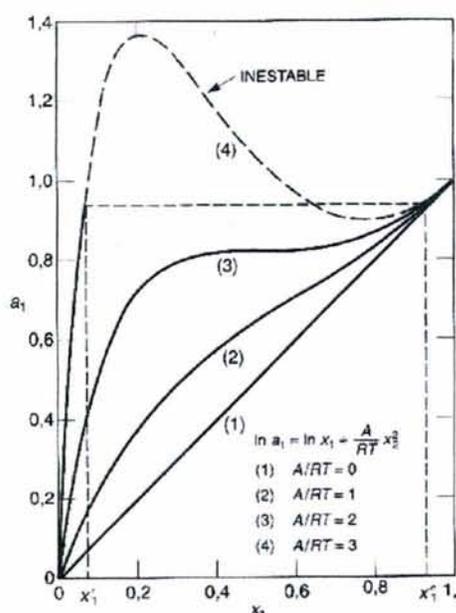


Figura 1.2. Actividad del componente 1 en una disolución líquida binaria para diferentes valores de A/RT . La curva (3) muestra inestabilidad incipiente.

Una representación similar al comportamiento mostrado en la Figura 1.2, son los sistemas binarios acuosos y los alcoholes metanol, etanol, n-propanol y n-butanol a 298.15 K. El metanol y el etanol son completamente miscibles en agua y cuando se lleva a cabo su representación gráfica, no presentan puntos de inflexión. El n-propanol también es completamente miscible a esa temperatura, pero en el límite la curva de datos presenta un punto de inflexión. El n-butanol es miscible con agua sólo en pequeños intervalos de concentración y presentan un máximo y un mínimo en la actividad en función de la concentración, lo que indica una región de dos fases Prausnitz et al., (2000).

1.4 Temperatura crítica superior e inferior

La inestabilidad de una mezcla líquida binaria depende de la no idealidad de la disolución y de la temperatura. En el caso más simple de un sistema no ideal, la energía de Gibbs de exceso se puede representar con un sólo parámetro y a esa temperatura de inestabilidad incipiente se le conoce como temperatura crítica. Esta temperatura puede ser una temperatura máxima (superior) o mínima (inferior) en un diagrama $T-x$, como se muestra en la Figura 1.3 (a) y 1.3 (b). En la Figura 1.3 (c) se muestra que a medida que aumenta la temperatura hay primero un mínimo y luego un máximo mientras que la Figura 1.3 (d), muestra que a medida que aumenta la temperatura, hay primero un máximo y luego un mínimo. La temperatura crítica superior es más frecuente que la inferior, aunque esta última se observa, a veces, en mezclas de componentes que forman enlaces de hidrógeno

intermoleculares (Prausnitz et al, 2000). Algunos sistemas con punto crítico superior se presenta en los sistemas: heptano-tolueno-metanol, tolueno-2-propano-agua, benceno-2-metil pirrolidona-2 amino etanol, metano-n-butano-decano, heptano-benceno-N-metilpirrolidona, etc. Walas (1985), en la compilación de Sorensen et al. (1979, 1980) se incluye un gran número de sistemas con punto crítico superior.

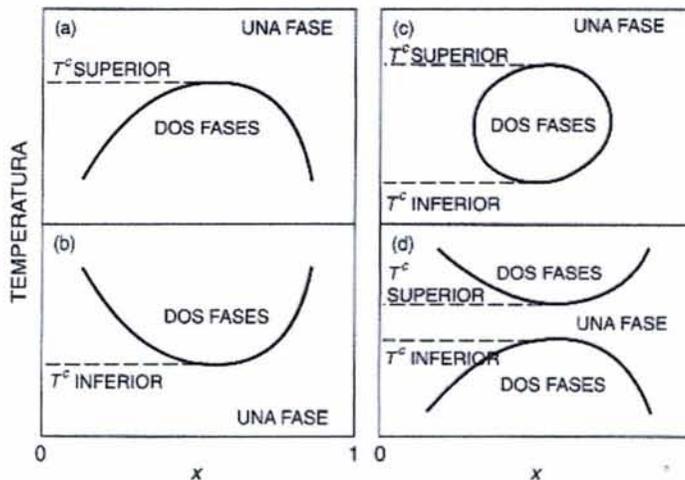


Figura 1.3. Estabilidad de fases en cuatro sistemas líquidos binarios.

La termodinámica indica que la inestabilidad no solamente ocurre cuando la energía de Gibbs de exceso es positiva, en principio, una mezcla líquida binaria puede ser parcialmente miscible aunque tenga una energía de Gibbs de exceso negativa, aunque este comportamiento es poco probable porque la dependencia de la concentración en una energía de Gibbs de exceso negativa es difícil de satisfacer la condición de inestabilidad dada por la ecuación (1.20), Prausnitz et al., (2000).

1.5 Sistemas multicomponentes

Una de las principales aplicaciones de las funciones de exceso para describir las propiedades termodinámicas de las mezclas líquidas consiste en establecer relaciones termodinámicamente consistentes para las mezclas que contienen cualquier número de componentes; a partir de estas relaciones se pueden calcular los coeficientes de actividad necesarios para encontrar la fugacidad de cada uno de los componentes que se encuentran en la fase líquida. Las expresiones para las funciones de exceso requieren un determinado número de constantes y muchas de ellas pueden ser evaluadas a partir de datos binarios solamente; en algunos casos, es posible obtener todas las constantes necesarias, a partir de datos binarios. Por consiguiente la aplicación de las funciones de exceso a mezclas de más

de dos componentes es un procedimiento de ahorro que minimiza el trabajo experimental necesario para describir una mezcla de muchos componentes.

Para el equilibrio líquido-líquido en un sistema de m componentes, existen m ecuaciones de equilibrio. A partir de las ecuaciones (1.5) y (1.6) y suponiendo que la fugacidad del estado estándar de cada componente i en la fase (F') es la misma que en la fase (F''), estas ecuaciones tienen la forma idéntica a la ecuación (1.33), una para cada componente i .

$$F_i(x_i')x_i' = F_i(x_i'')x_i'' \quad (i = 1, \dots, m) \quad (1.33)$$

La solución de estas m ecuaciones, partiendo de una ecuación para G^E , no es evidente cuando $m > 2$. Para calcular el equilibrio líquido-líquido multicomponente, se requiere de una expresión para la energía de Gibbs de exceso en función de la concentración. En esta expresión aparecen parámetros binarios que caracterizan las interacciones binarias. El equilibrio calculado es muy sensible a estos parámetros. El éxito del cálculo depende directamente de la elección de estos parámetros binarios. Los modelos de solución como NRTL y UNIQUAC, representan adecuadamente diagramas de fases multicomponentes aplicando funciones de exceso a mezclas de más de dos componentes. El desarrollo termodinámico para los dos modelos se describe en el capítulo 4 del presente trabajo (Prausnitz et al., 2000).

Los diagramas de fases líquido-líquido a P y T constantes para sistemas multicomponentes presentan diferentes tipos de comportamiento y es posible conocer mediante estos diagramas el número de pares parcialmente miscibles, así como la región de miscibilidad que presente el sistema. Los diagramas de fases de sistemas ternarios se representan comúnmente en coordenadas triangulares, aunque puede ser en rectangulares o en un tetraedro rectangular para sistemas cuaternarios. Los tipos de diagramas de fases se clasifican de acuerdo al número de pares que son parcialmente miscibles en un sistema dado. En la Tabla 1.2 se describen los diferentes tipos de sistemas ternarios y en la Figura 1.4 se muestran esquemáticamente los diferentes tipos de diagramas dependiendo del número de pares parcialmente miscibles (Treybal, 1980).

Tabla 1.2. Tipos de diagramas de fases líquido-líquido de sistemas ternarios

Pares parcialmente miscibles	Tipo
1	I
2	II
3	III

En la Figura 1.4 se muestran tres diagramas del tipo I (a, g, h). En el diagrama (h) se presenta un fenómeno que se conoce como solotropía doble, es decir se tienen dos puntos de pliegue en el mismo diagrama, donde el punto pliegue o punto crítico líquido-líquido es el punto o composición a partir del cual las dos fases en equilibrio se vuelven miscibles. Los diagramas del tipo II (b, c, d, e) no presentan punto de pliegue con excepción del diagrama (d), el cual consta de dos diagramas del tipo I. El diagrama (f) se conoce como curva cerrada, la figura (g) es una modificación del diagrama (f) cuando la temperatura cambia. Los diagramas (i, j) corresponden a diagramas del tipo III (Treybal, 1980). El 95 % de los diagramas de fases líquido-líquido reportados en la literatura para sistemas ternarios (Sorensen et al., 1979) corresponden a los tipos de diagramas representados por las Figuras (a), (b) y (c). Algunos ejemplos de los diferentes tipos de diagramas se incluyen en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Diferente tipos de diagramas

Diagrama	Tipo	Sistema
a	I	heptano-metanol-tolueno
b	II	fenol-acido acético-éter butil anilina
c	II	ciclohexano-benceno-agua
d	II	2 butanol-2 butanona-agua
e	II	nicotina-2 butanona agua
f	Cerrado	fenol-2 propanol-agua
g	I	fenol-2 propanol-agua
h	I	agua-1 propanol-heptano
i	III	anilina-agua-heptano
j	III	etilenglicol-nitrometano-1-dodecanol

Los diferentes diagramas de fases del equilibrio líquido-líquido se definen por medio de líneas de equilibrio que a su vez delimitan la región parcialmente miscible con una curva llamada curva binodal, en el capítulo 2 se describen detalladamente los diagramas tipo I y II. Para obtener las líneas de equilibrio se fijan algunas variables y se definen las otras, de acuerdo con la regla de las fases (ecuación 1.4), para sistemas con 3, 4 y 5 componentes se tienen diferentes grados de libertad como se muestra en la Tabla 1.1 y de las ecuaciones (1.7) y (1.9) se conoce que las variables intensivas son (T, P, y n-1 fracciones molares), en función de esto se define completamente el diagrama de fases líquido-líquido.

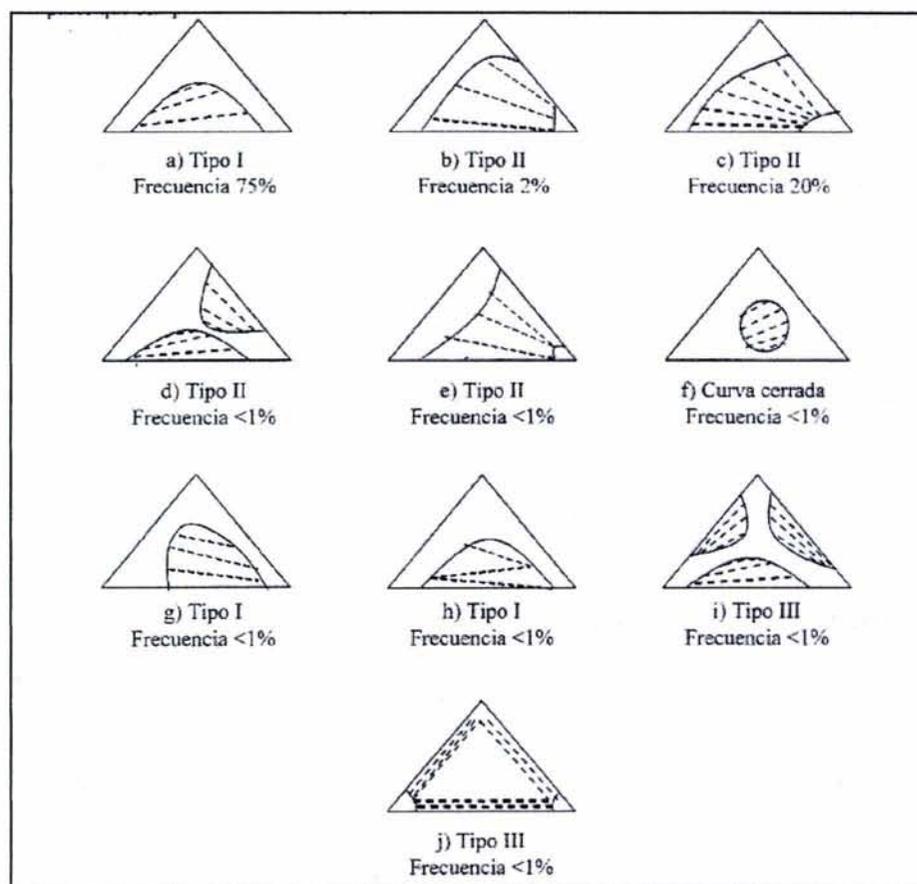


Figura 1.4. Clasificación de diagramas de fases del equilibrio líquido-líquido para sistemas ternarios.

Los diagramas de fases son principalmente utilizados para la extracción selectiva de compuestos en donde se requiere la mayor inmiscibilidad ya que entre mayor sea la región parcialmente miscible es posible que sean más selectivos hacia ciertos solutos. En los procesos industriales es importante contar con datos confiables sobre el reparto en el equilibrio termodinámico de los compuestos de interés y esto se obtiene a partir del estudio del equilibrio de fases. El estudio de estos diagramas también tiene aplicación para el fenómeno de solubilidad en donde es importante conocer las condiciones bajo las cuales se produce este fenómeno con diferentes compuestos y se obtenga máxima solubilidad, que es el objetivo del presente estudio.

1.6 Tensión Interfacial

El estudio experimental de diagramas de fases líquido-líquido con la finalidad de conocer la solubilidad de un sistema, con la presencia de un co-disolvente o un tensoactivo requiere del conocimiento de propiedades adicionales para comprender el fenómeno, una de

esas propiedades es la tensión interfacial la cual juega un papel importante debido a que la presencia de pequeñas cantidades de un co-disolvente o tensoactivo en un sistema parcialmente miscible, modifica notablemente el comportamiento del sistema original. Se conoce como regla general que si la solubilidad se incrementa, se abate el punto crítico, cuando un componente externo al sistema original es mutuamente soluble en cada una de las fases en equilibrio. Si el componente adicional no es soluble en al menos en uno de los constituyentes, la solubilidad mutua disminuye en todas las temperaturas y como consecuencia la temperatura crítica se incrementa. Este comportamiento en la mayoría de los sistemas se cumple, sin embargo puede haber excepciones (Osorio y Gracia, 1990).

La co-disolvencia es el aumento de la solubilidad de un soluto con la adición de un componente extra (Gauter, 1999), al componente extra se le da el nombre de co-disolvente, el cual tiene la función de incrementar la solubilidad del sistema. Para este trabajo la co-disolvencia se aplica en la solubilidad de sistemas multicomponentes y el co-disolvente que se emplea es un alcohol de masa molecular alta (isobutanol).

Existe otro mecanismo para aumentar la solubilidad de un soluto dado, dicho fenómeno se conoce como solubilización que se define como el aumento de solubilidad de solutos debido a la presencia de agregados moleculares por efecto de sustancias tensoactivas (Nagarajan y Ruckenstein, 1991). La solubilización es un mecanismo que se presenta cuando se tiene la formación de una seudofase (micela) la cual tiene propiedades disolventes diferentes a las del sistema original. Cuando se tiene un sistema con una fase rica en hidrocarburo se tiene la presencia de micelas inversas, i. e., la formación de agregados tensoactivos genera una interfase entre la región del corazón hidrofílico rodeando a los compuestos polares y la parte hidrofóbica dirigidas hacia la fase continua hidrocarburo como se muestra en la Figura A.4. El mecanismo de solubilización se presenta a partir de la concentración micelar crítica (cmc), i.e., la concentración a la cual el tensoactivo satura la interfase y entonces se distribuye en el bulto iniciando la formación de micelas (Rosen, 1978). Es importante notar que generalmente se necesita una pequeña cantidad de tensoactivo para obtener la cmc y consecuentemente para aumentar la solubilidad del sistema, sin embargo, esto dependerá del tipo de sistema que se esté estudiando (Shinoda y Becher, 1974), en particular para este trabajo se emplea el tensoactivo sulfosuccinato de bis(2-etilhexil) sodio AOT.

Para comprender cómo se lleva a cabo la solubilidad en los fenómenos citados se estudia la tensión interfacial, la cual es una de las propiedades básicas que ayudan al entendimiento de transferencia de masa, para diferentes sistemas que dan origen a la coagulación de gotas, separación de fases, solubilización, etc. En el presente trabajo se estudia la tensión interfacial con el fin de interrelacionar esta propiedad con la concentración de las líneas de equilibrio del diagrama de fases líquido-líquido con y sin presencia de un co-disolvente o un tensoactivo, para observar cómo se modifica la solubilidad del sistema parcialmente miscible.

Cuando se tiene un sistema en equilibrio de fases líquido-líquido existe un zona A que corresponde al área de la interfase entre las dos fases líquidas α y β , el número de moléculas contenidas en la región interfacial es proporcional a A . Considerando además un proceso reversible que aumenta el área de la superficie interfacial en una cantidad dA , el

aumento en el número de moléculas es proporcional a dA . Si llamamos σ a esta constante de proporcionalidad, entonces σdA es el trabajo reversible necesario para aumentar el área interfacial, a la magnitud σ se le denomina tensión interfacial. Como es necesario un trabajo positivo para aumentar A , el valor de σ es positivo. Cuando son mayores las interacciones moleculares de un líquido, mayor es el trabajo necesario para trasladar las moléculas desde alguna de las fases hasta la interfase, por lo que el valor de σ es mayor.

La tensión interfacial se considera como una energía libre por unidad de área, al igual que como una fuerza por unidad de longitud, por lo que se puede escribir como la ecuación (1.34) (Van Ness y Abbott, 1982).

$$dW = \sigma(dx) \quad (1.34)$$

o bien

$$dW = \sigma(dA) \quad (1.35)$$

donde $dA = dx$ representa un incremento de área.

Por otro lado, se conoce que para un proceso reversible se tiene que (Van Ness y Abbott, 1982).

$$dW_{rev} = -PdV + \sigma dA \quad (1.36)$$

donde P y V son la presión y el volumen de las diferentes fases, respectivamente.

Entonces cuando se tienen dos fases α y β el trabajo está dado por

$$dW_{rev} = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA \quad (1.37)$$

como

$$dV = dV^\alpha - dV^\beta = 0 \quad (1.38)$$

entonces la ecuación (1.37) se puede escribir como

$$(P^\alpha - P^\beta) dV^\alpha = \sigma dA \quad (1.39)$$

o bien

$$P^\alpha - P^\beta = \sigma (dA/dV^\alpha) \quad (1.40)$$

esta expresión es conocida como la ecuación de Laplace y Young (Adamson et al., 1967).

Dependiendo de la geometría de la superficie a tratar las diferenciales dA y dV^α tomarán diferentes formas, por lo tanto la ecuación (1.40) cambiará.

En este trabajo se determina la tensión interfacial por medio del método de gota pendiente, entonces es conveniente considerar la geometría de una esfera, el radio de la esfera de la fase α es R , entonces $A = 4\pi R^2$, y $V^\alpha = (4/3)\pi R^3$, por lo que $dA = 2(4\pi R)$ y $dV^\alpha = 3(4/3)\pi R^2$, entonces substituyendo estos valores en la ecuación (1.40) se tiene:

$$P^\alpha - p^\beta = \sigma \left(\frac{2\pi h}{2\pi R h} \right) = \frac{2\sigma}{R} \quad (1.41)$$

En función de radios de curvatura la ecuación (1.40) se puede escribir como:

$$P^\alpha - p^\beta = \sigma \left(\frac{\frac{xy\delta\tau}{R_1} + \frac{xy\delta\tau}{R_2}}{xy\delta\tau} \right) = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.42)$$

Esta última expresión es otra la forma de escribir la ecuación de Laplace and Young (Adamson et al., 1967).

Un método menos directo que permite llegar a una solución más rápida y precisa es por medio de la ecuación diferencial de la superficie de la gota (Andreas et al., 1938).

Si z es la coordenada vertical medida lejos de un lugar de origen en el punto donde el eje de rotación corta la superficie de la gota y b es el radio de la curvatura de la gota en el origen, la presión debida a la curvatura en algún punto es igual a:

$$P^\alpha - p^\beta = \frac{2\sigma}{R} - g\rho z \quad (1.43)$$

Entonces igualando esta última expresión con la ecuación (1.42) se obtiene que:

$$\sigma = \Delta\rho g (de)^2 (1/H) \quad (1.44)$$

La cual depende de un parámetro de forma S expresado como:

$$S = \frac{d_e}{d_s} \quad (1.45)$$

$\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre las dos fases en Kg m^{-3} , g es la aceleración de la gravedad en m s^{-2} , d_e es el diámetro horizontal máximo en m, d_s diámetro horizontal menor en m, H el factor de forma obtenido de tablas y S el parámetro de forma.

En la figura 1.5 se muestra la geometría de la gota pendiente, cuyas dimensiones mostradas en esta figura, son las correspondientes a las ecuaciones (1.44) y (1.45)

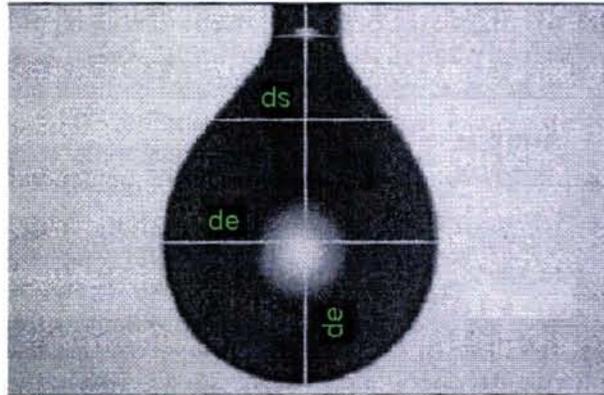


Figura 1.5. Gota pendiente

En el presente proyecto dos técnicas que se han utilizado independientemente, una para la determinación del equilibrio de fases líquido-líquido y la otra para la determinación de tensión interfacial se conjuntan de manera que se obtengan resultados importantes de sistemas parcialmente miscibles y que ayudan al entendimiento del fenómeno de solubilidad en presencia de un co-disolvente y de un tensoactivo.

BIBLIOGRAFIA

- Adam N. K. The physics and chemistry of surfaces, 2nd edition. The Clarendon Press, Oxford. 1938.
- Adamsón A. W. Physical chemistry of surfaces, 3^a. edition, Wiley, New York. 1967.
- Andreas J. M., Hauser E. A., Tucker W. B. Boundary tension by pendant drops. Fifteenth Colloid Symposium, held at Cambridge, Massachusetts. 1938.
- Callen H. B. Termodinámica, John Wiley & Sons, Inc., New York. 1981.
- Osorio J. F., Gracia-Fadrique J. Seudobinaria solución acuosa de tensoactivo (7%) -metil isobutil cetona zona rica en agua. Informe, Facultad de Química UNAM. 1990.
- Prausnitz J. M., Lichtenthaler Rudiger N., Gomes de Acevedo E. Termodinámica molecular de los equilibrios de fases. 3^a. Edición, Prentice Hall Iberia, Madrid. 2000.
- Rosen M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena, Wiley-Interscience, New. York. 1978.
- Smith J. M., Van Ness H. C., Abbott M. M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química, 5^a. Edición, McGraw-Hill, México. 1997.
- Shinoda K, Frigerg J. S. Emulsions & solubilization. J. Wiley, London. 1986.
- Sorensen J. M., Magnussen T., Rasmussen P., Fredeslund. A. Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. Fluid Phase Equilib. 1979, 3, 47-82.
- Sorensen J. M., Arlt W. Liquid-liquid equilibrium data collection, binary systems, Vol. V, Part 1. DECHEMA Chemistry Data Ser., DECHEMA, Frankfurt am Main, Germany. 1979.
- Sorensen J. M., Arlt W. Liquid-liquid equilibrium data collection, ternary systems, Vol. V, Part 2. DECHEMA Chemistry Data Ser., DECHEMA, Frankfurt am Main, Germany. 1980.
- Sorensen J. M., Arlt W. Liquid-liquid equilibrium data collection, ternary and quaternary systems, Vol. V, Part 3. DECHEMA Chemistry Data Ser., DECHEMA, Frankfurt am Main, Germany. 1980.
- Treybal, R. E. Operaciones de transferencia de masa. McGraw-Hill, New York, USA. 1980.
- Van Ness H. C., Abbott M. M. Classical Thermodynamics of nonelectrolyte solutions, McGraw-Hill Book Company, New York. 1982.

Walas S. M. Phase equilibria in chemical engineering, Butterworth Publishers, United States. 1985.



CAPÍTULO 2

Métodos experimentales



MÉTODOS EXPERIMENTALES

El estudio de diagramas de fases es de gran importancia tanto experimental como teóricamente y existe gran variedad de ellos que se definen en función de los tipos de sustancias y las condiciones termodinámicas en las cuales se requieren estudiar. Dentro de esta gran variedad los diagramas de fases líquido-líquido presentan diferentes comportamientos como el que se presenta en la Figura 1.4 del capítulo 1. En este capítulo se describe la técnica experimental para la obtención y representación de diagramas líquido-líquido y el equipo experimental utilizado. El método de análisis para determinar la concentración de cada fase en equilibrio se define en función del tipo de sustancias que forman al sistema que se estudie.

2.1 Método experimental para determinar diagramas de fases ternarios

Para la obtención de diagramas de fases líquido-líquido de sistemas ternarios, se utilizaron celdas de vidrio diseñadas en el Laboratorio de Termodinámica del Instituto Mexicano del Petróleo con las cuales se han realizado varios estudios por el método de análisis directo, [Cruz, (1993), Eliosa, (1995), Peñas, (1995), Galicia, (1998)], en donde se muestra que los resultados obtenidos tienen alta precisión.

El método de análisis directo emplea una celda de vidrio similar a la descrita originalmente por Romero y Trejo (1995). La celda de equilibrio mostrada en la Figura 2.1 tiene un volumen de 10 cm^3 , el sistema a estudiar se coloca dentro de la celda que está equipada con mamparas y en su interior se deposita una barra magnética recubierta con teflón. Las mamparas contribuyen a que la turbulencia generada durante la agitación sea mayor, lo cual propicia mayor contacto entre las fases y una mejor transferencia de masa. El tiempo requerido de agitación depende de las sustancias presentes. Para los sistemas que se estudiaron en el presente trabajo, la agitación fue de 4 horas como mínimo para asegurar que existe una buena transferencia de materia entre las fases del sistema. Esta agitación se realiza a la temperatura de estudio, la cual es controlada mediante la recirculación de un fluido (agua) a través de una chaqueta de vidrio que rodea a la celda. La temperatura se mide con un termómetro digital (Systemtechnik S 1200) con precisión de $\pm 0.001 \text{ K}$ (Figura 2.2). Posteriormente, la agitación se detiene para que las muestras alcancen el equilibrio a la temperatura de medición. Nuevamente para garantizar la separación total de las fases, se requiere de un periodo de tiempo de reposo mínimo de 4 horas para los sistemas estudiados. Una vez que se alcanza el equilibrio las fases se muestrean por medio de jeringas que se muestran en la Figura 2.1. La celda está diseñada con un tubo capilar en la fase inferior en donde la jeringa ajusta perfectamente con el fin de evitar que exista espacio muerto con muestra y como consecuencia el no obtener el valor correcto de las concentraciones del sistema que se estudie. En la parte superior se coloca un inserto de teflón, que es un material polimérico inerte, por el cual pasa la aguja de la jeringa para

obtener muestra de la fase superior del sistema estudiado. El inserto es importante para evitar se genere una fase vapor y como consecuencia no tener equilibrio entre dos fases líquidas, que es el objetivo de este trabajo. Ambas jeringas se ajustan perfectamente con tapones roscados. Las muestras de ambas fases se analizan en un cromatógrafo de gases (Figura 2.2), con una columna cromatográfica megaboro DB-5 de silica fundida, para determinar la concentración de las fases en equilibrio por medio de una curva de calibración que se realiza previamente, de este modo generar las diferentes líneas de equilibrio que definen el diagrama de fases líquido-líquido como se muestra en la Figura 2.3. Este método permite obtener simultáneamente las líneas de unión en equilibrio y la curva binodal con un número adecuado de líneas de unión, obteniendo así, la región de dos fases líquidas en equilibrio y la región de miscibilidad total para cada sistema bajo estudio.

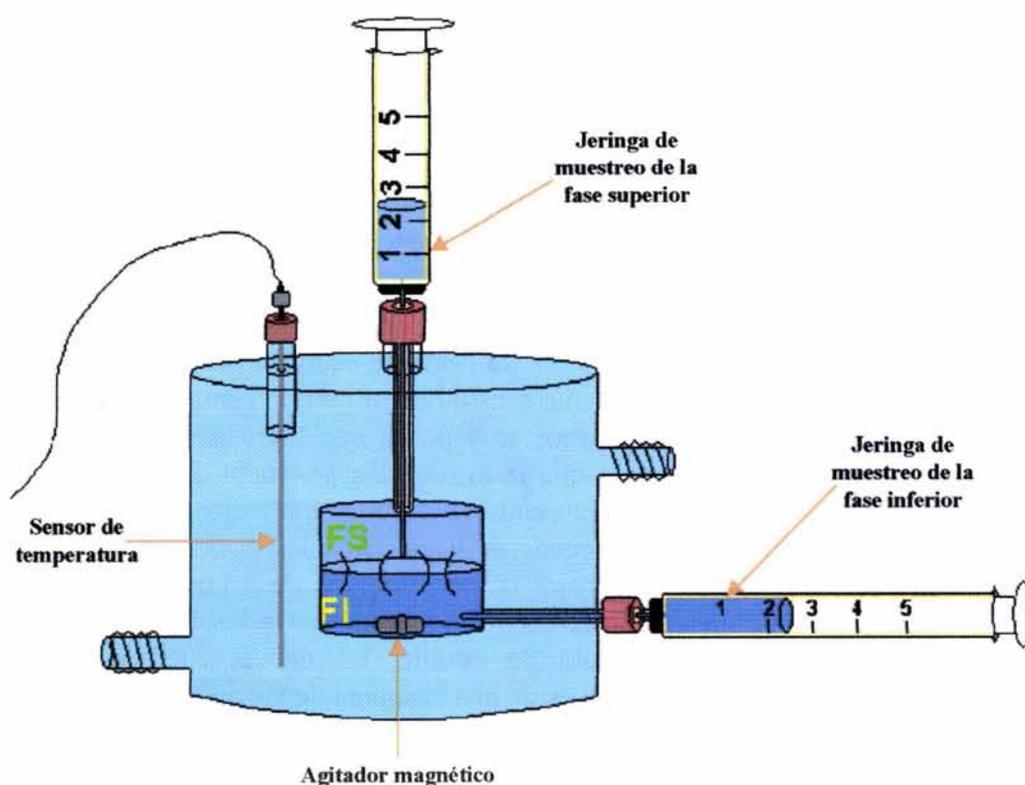


Figura 2.1. Celda para el estudio del equilibrio líquido-líquido.

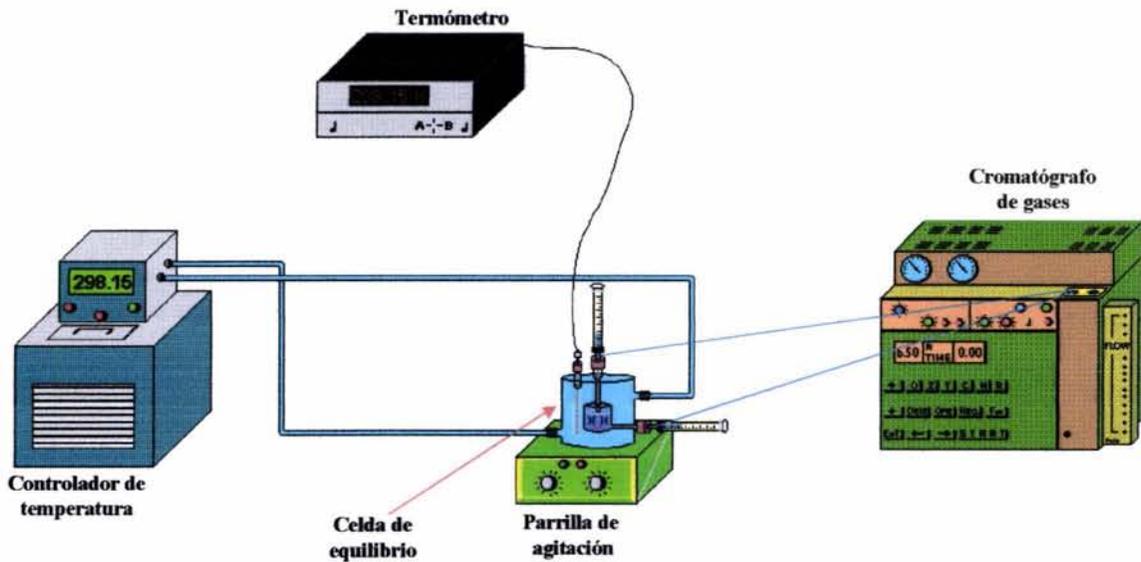


Figura 2.2. Dispositivo experimental para el estudio del equilibrio líquido-líquido.

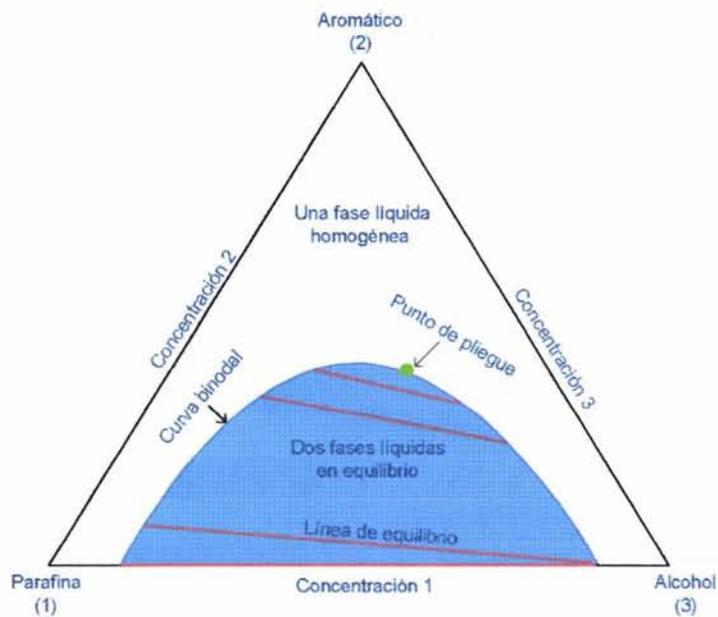


Figura 2.3. Diagrama del equilibrio líquido-líquido tipo I, para un sistema ternario a temperatura constante.

2.2 Curvas de calibración

Para la determinación de la concentración de cada componente de cada una de las fases líquidas en equilibrio se utiliza la técnica del estándar interno, la cual se considera la más adecuada para cuantificación en cromatografía. Esta técnica, consiste en adicionar un compuesto extra a los que forman el sistema que se estudiará y es llamado estándar interno (Cruz-Delgado, 1993; García-Flores, 1994). La cantidad en masa del estándar interno es constante tanto en los sistemas para preparar la curva de calibración como en las muestras extraídas de los sistemas en equilibrio y debe de cumplir con los requisitos siguientes:

- No debe contenerlo la muestra por analizar
- Ser de alta pureza, estable y no debe de reaccionar con los componentes de la muestra
- Su comportamiento debe de ser similar al de los compuestos de interés
- Debe ser soluble en la muestra por analizar
- En el cromatograma, debe eluir cerca de los compuestos de interés.

Este método consiste en preparar varias muestras de diferente concentración y composición conocida en el intervalo totalmente miscible, de tal manera que cubran el intervalo de concentración que se espera determinar en la región de medición del ELL. De cada muestra de composición conocida se hacen tres inyecciones al cromatógrafo y se obtiene el área de cada componente (A_i) y la del estándar interno (A_s) para obtener la relación (A_i/A_s). Al preparar las muestras de concentración y composición conocida por pesada en una balanza analítica se determina la masa de cada componente (w_i) y la del estándar interno (w_s) y se calcula su cociente (w_i/w_s). Con los cocientes de las áreas cromatográficas y de las masas, se hace un ajuste a una recta de (A_i/A_s) en función de (w_i/w_s) para cada componente (Figura 2.4), el ajuste es lineal porque se trata de conocer la funcionalidad entre la respuesta del detector del cromatógrafo y la concentración de los compuestos a estudiar para posteriormente emplear esta calibración para definir concentraciones de mezclas en equilibrio no conocidas. Lo esperado y más adecuado es que dicha funcionalidad sea lineal al menos en el intervalo en que se empleará la calibración, una vez que se tenga dicha funcionalidad el ajuste proporciona ecuaciones de calibración (2.1) para cada uno de los componentes que formen el sistema de la forma siguiente:

$$w_i = \left(\frac{A_i}{A_s} - b \right) \left(\frac{w_s}{m} \right) \quad (2.1)$$

donde w_i es la masa del componente i que se desea conocer a partir de las muestras del equilibrio de las fases líquidas, A_i es el área cromatográfica del compuesto i , A_s el área del compuesto utilizado como estándar interno, b la ordenada al origen, w_s la masa del estándar interno y m la pendiente.

En la figura 2.4 se presenta esquemáticamente una calibración para cada componente de un sistema ternario. Cuando se tienen más componentes se tiene el número de rectas correspondiente al número de componentes. No obstante que las líneas de calibración se presentan individualmente para cada componente, son el resultado del estudio de las mezclas con el número de componentes del sistema del equilibrio de fases que se estudie. El valor de la pendiente de las rectas depende del componente que se trate y además lo ideal es que la ordenada al origen sea igual a cero ($b=0$) ya que el detector no da señal sin muestra.

Es importante que al ajustar los valores de (A_i / A_s) vs (w_i / w_s) a la ecuación de una recta, el valor del coeficiente de correlación cuando menos contenga tres nueves para obtener valores precisos y exactos en el resultado final de la concentración de las fases en equilibrio, como se mostrará en el capítulo 3 (Delgado-Cruz, 1993).

Es adecuado mencionar que la masa no es la única forma de conocer el comportamiento del detector, puesto que se puede emplear alguna de las diferentes variables de concentración, sin embargo, el contar con una balanza de una gran precisión, facilita la forma de obtener esa calibración de forma más directa generando resultados también de gran precisión.

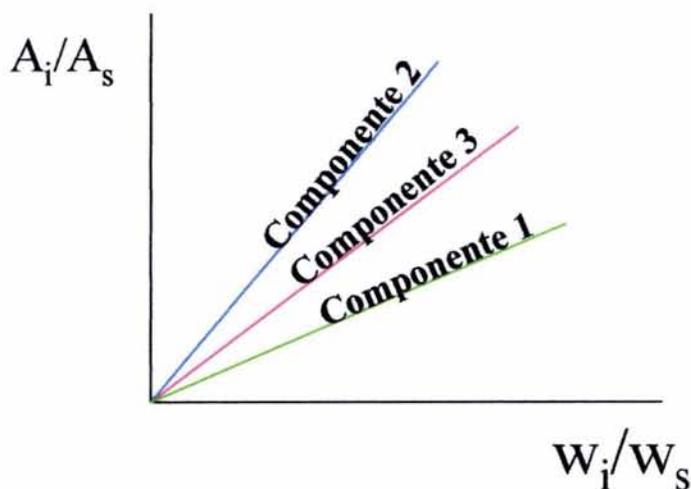


Figura 2.4. Calibración de la señal cromatográfica por el método del estándar interno

La preparación de las mezclas de concentración conocida para la curva de calibración se realiza en viales de 1 cm^3 con el fin de minimizar la evaporación, en los viales se coloca el estándar interno con una masa constante para cada vial, la que se mide con una balanza Sartorius con una resolución y exactitud de $\pm 0.0001 \text{ g}$. Posteriormente se agregan los demás componentes a estudiar, uno por uno con la ayuda de una jeringa y variando su concentración de tal forma que se cubra todo el intervalo de medición para los análisis de las fases en equilibrio. Una vez preparadas, las muestras se agitan con una barra magnética

para su homogeneización y posteriormente se analizan en el cromatógrafo de gases mostrado en la Figura 2.2. La concentración de las mezclas para elaborar la curva de calibración se seleccionó muy próxima a la curva binodal, como se muestra en la Figura 2.5, de tal forma que se minimicen los errores, puesto que entre más cercana esté la curva de calibración a las concentraciones que se espera determinar, mayor precisión se tiene de los datos que se obtienen, como lo muestra Millar y Millar, (1988). Cuando no se conoce la amplitud del diagrama de fases, es necesario hacer una curva de calibración previa que proporcione información de la forma del diagrama de fases, posteriormente conociendo la amplitud se hace otra curva de calibración con concentraciones muy cercanas a la curva binodal, siempre asegurando que las mezclas para la calibración sean totalmente miscibles, como se muestra en la Figura 2.5.



Figura 2.5. Diagrama representativo para la selección de las concentraciones, para la realización de la curva de calibración (•).

Cabe subrayar que la curva de calibración se representa siempre con la respuesta del instrumento en el eje vertical (y) y la concentración estándar sobre el eje horizontal (x), por lo que en el presente trabajo, en el eje vertical (y) se representa la relación de áreas del componente i y el estándar interno s ($y = A_i/A_s$), en el eje (x) se representa la concentración definida como la relación de masas del componente i y del estándar interno s ($x = w_i/w_s$).

Como se sabe, las mediciones experimentales, están sujetas a diferentes tipos de errores como son: **crasos**, **aleatorios** y **sistemáticos**. El primer caso es el más grave, por lo que se analizó la pureza de las sustancias que es uno de los factores que pueden afectar la medición, al igual que la limpieza del material utilizado, la calibración del termómetro, la toma de muestras del equilibrio y se cuidó de tomar en cuenta todos los detalles que pudieran provocar este tipo de errores. Los errores aleatorios y sistemáticos afectan la

precisión y exactitud del experimento, por lo que se repitió una medición conocida varias veces hasta tener la seguridad de que los resultados obtenidos estuvieran dentro del error experimental que los equipos pueden proporcionar.

Por lo regular los procedimientos de pesadas se encuentran asociados con errores aleatorios muy pequeños. En el laboratorio en donde se realizó este trabajo se utilizan balanzas con resolución de cuatro cifras decimales por lo que el error que se comete no debería ser mayor que ± 0.0002 g. Debido a que la cantidad que se pesa por lo general se encuentra alrededor de 1 g, resulta evidente que el error aleatorio expresado en un porcentaje de la pesada efectuada, no es mayor del 0.02%.

Aunque los errores aleatorios nunca pueden eliminarse, estos pueden minimizarse atendiendo particularmente las técnicas experimentales.

La precisión de los resultados obtenidos utilizando una curva de calibración por estándar interno depende en gran medida de los componentes que son analizados (Silva et al., 1990) ya que la banda de error en concentración tiende a ser mayor para los componentes altamente volátiles o fuertemente higroscópicos que para aquellos que no presentan tales características.

El error al valor de (w_i/w_s) para las curvas de calibración es de 0.1% ya que las muestras se prepararon por pesadas con un error de 0.02% para cada componente, mientras que las mediciones instrumentales podrían variar entre un 1% o más. Los errores en los valores de (A_i/A_s) son los que se describen a continuación.

Como se desea establecer una relación lineal entre la señal analítica (y) y la concentración (x), ajustando la mejor línea recta a través de los puntos de la calibración, se buscó la recta que minimice las desviaciones en la dirección (y) entre los puntos experimentales y la línea calculada. La línea calculada de esta forma se conoce como la recta de regresión de (y) sobre (x). La recta de regresión calculada se utiliza para estimar la concentración de las muestras problema por interpolación. Los errores aleatorios en los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen son importantes, por lo que se consideran las siguientes ecuaciones para calcularlos (Miller y Miller, 1988). Primero se calcula el dato estadístico $S_{y/x}$, que está dado por la ecuación (2.2):

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (2.2)$$

donde $S_{y/x}$ es la desviación estándar de la recta de y sobre x, y_i son los datos experimentales del componente i , los valores de \hat{y}_i son los puntos sobre la recta de regresión calculada, correspondientes a los valores individuales de (x) es decir, los valores de (y) "ajustados". El denominador contiene el término (n-2) que corresponde al número de grados de libertad en el cálculo de regresión lineal.

Después de obtener un valor de $S_{y/x}$, se calculan S_m y S_b , la desviación estándar para la pendiente (m) y la ordenada (b), dadas por las siguientes expresiones:

$$S_m = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (2.3)$$

$$S_b = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (2.4)$$

Con los valores de S_m y S_b se calcularon límites de confianza para la pendiente y la ordenada en el origen como: $m \pm tS_m$, donde el valor de t (valor t Student) se obtiene para un nivel de confianza deseado y se encuentra reportado para diferentes niveles en tablas (Miller y Millar, 1988). De manera similar, los límites de confianza para la ordenada se determinan como $b \pm tS_b$.

Una vez determinada la desviación estándar de la pendiente y la ordenada de la recta de regresión, se calcula la desviación estándar de la variable x, utilizando la siguiente expresión:

$$S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{m} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{m^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (2.5)$$

donde y_0 es el valor experimental de (y) a partir del cual se determina el valor x_0 , p corresponde al valor de n-2 y n es el número de puntos de la calibración.

La incertidumbre final de la concentración que se obtiene utilizando las ecuaciones (2.2 a 2.5) se le denomina incertidumbre fraccional (Taylor, 1982), la cual indica la calidad de la medida experimental. Una incertidumbre fraccional del 10% o más es usualmente característica de medidas medianamente aproximadas. Una incertidumbre fraccional de 1 o 2% es característica de medidas precisas y exactas y son las mejores que se pueden esperar para cualquier experimentación en el laboratorio, por lo que en el presente estudio se espera obtener resultados con incertidumbre fraccional menor del 10 % y muy cercanas al 2% para que los resultados sean precisos y exactos.

2.3 Método experimental para la determinación de curvas de tolerancia de agua.

En un sistema que presenta miscibilidad parcial líquido-líquido dentro de un intervalo reducido de concentración, se modifica la región de miscibilidad parcial cuando se adiciona otro componente. En este trabajo se tiene gran interés en el estudio de agua para mostrar la influencia que ésta ejerce con diferentes concentraciones sobre la separación de fases. Para mostrar esto se llevó a cabo la determinación experimental de líneas de tolerancia de agua, utilizando una celda similar a la del ELL. En la Figura 2.6 se muestra la celda utilizada cuya temperatura se controla con el mismo equipo mostrado en la Figura 2.2. En la celda de la Figura 2.6 no es necesario el tubo capilar inferior como el que contiene la celda de la Figura 2.1, puesto que, en este caso no es necesario obtener muestras de las fases en equilibrio, ya que en éste método se parte de una región miscible y se va adicionando pequeñas cantidades de agua hasta obtener el punto de niebla, que es el punto en donde se tiene una transición de fases, por eso, es importante tener mucho cuidado cuando el punto de niebla se presenta. Entonces el diseño de la celda no contiene mamparas porque pueden obstruir la visibilidad para identificar ese punto. La celda contiene un agitador recubierto con teflón para una agitación continua de la mezcla para homogeneizarla, con pequeños intervalos de tiempo en que se detiene la agitación para observar cuidadosamente el sistema para establecer si no se ha formado una emulsión, indicativo de que se tienen dos fases parcialmente miscibles.

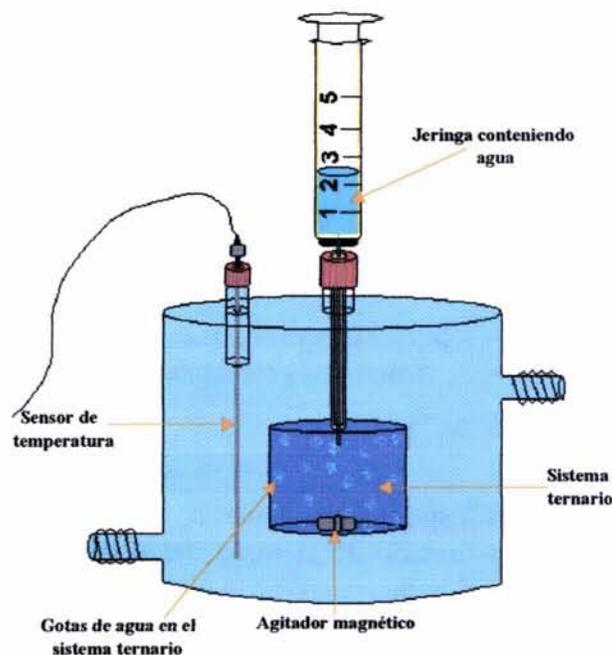


Figura 2.6. Celda de equilibrio para determinar curvas de tolerancia de agua.

El procedimiento experimental es el siguiente: se preparan inicialmente mezclas en diferentes proporciones de masa del binario AB, como se muestra en la Figura 2.7. En esta figura las letras A, B y C, representan los componentes de un sistema ternario que presenta miscibilidad parcial representada por la región sombreada. Las mezclas binarias de concentración conocida pueden ser, por ejemplo, los puntos identificados con las letras D, E, F y G. A estas mezclas se adiciona el tercer componente que es el C en diferentes cantidades de tal forma que se obtengan mezclas ternarias sobre las líneas DC, EC, etc, correspondientes a sistemas ternarios completamente miscibles de concentración conocida. A cada mezcla ternaria se le agrega agua con una jeringa como se muestra en la Figura 2.6, hasta que se observa opalescencia que indica miscibilidad parcial. La cantidad de agua se conoce por medio de la diferencia de las masas inicial y final, obtenidas en una balanza analítica (Sartorius) con una resolución y exactitud de ± 0.0001 g.

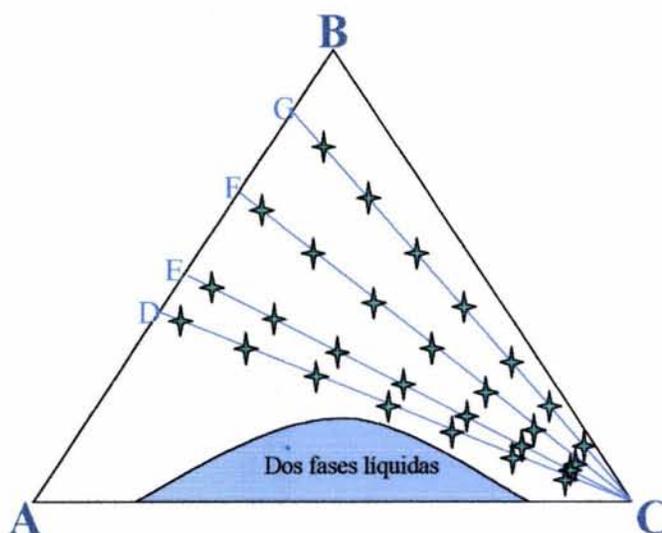


Figura 2.7. Sistemas ternarios seleccionados para determinar curvas de tolerancia de agua, a temperatura constante.

Con los datos obtenidos experimentalmente a temperatura constante se preparan gráficas de masa de agua en función de la masa del componente C, como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.8, de acuerdo con el método de Briggs y Comings (1943). A cada uno de los puntos marcados con una estrella en la Figura 2.7, que corresponden a un sistema ternario con miscibilidad total, se le adiciona agua y con el conjunto de datos así obtenidos se construye cada una de las curvas de la Figura 2.8, que corresponden a las curvas de concentración constante de los componentes A y B, identificadas por el cociente de masas de los componentes A y B. Todas las curvas se obtienen a concentración

constante y son correspondientes a la temperatura a la que se obtuvo la región de miscibilidad parcial sin agua. A partir de esta gráfica por medio de interpolaciones se conoce la cantidad en gramos del componente C para una masa constante de agua que produce miscibilidad parcial incipiente, de esta manera se obtienen diferentes líneas de tolerancia de agua como se muestra en la Figura 2.9. A la derecha de las curvas de tolerancia corresponde miscibilidad total y a la izquierda se observa miscibilidad parcial, de esta forma se puede definir cómo el diagrama de miscibilidad parcial del sistema ternario se modifica en presencia de diferentes concentraciones de agua. En el apéndice IV, se describe el procedimiento de interpolación completo.

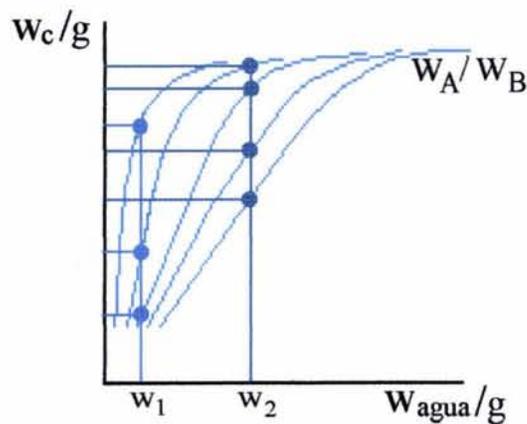


Figura 2.8. Gráfica de w_c vs w_{agua} para definir la miscibilidad parcial incipiente debido al agua en sistemas ternarios, a temperatura constante.

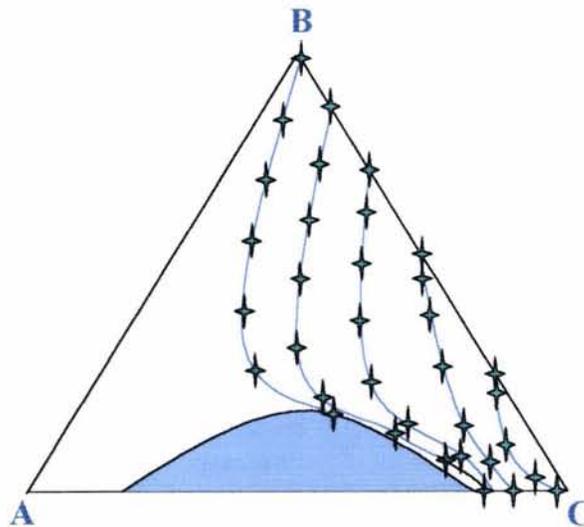


Figura 2.9. Diagrama que representa curvas de tolerancia de agua para un sistema ternario, a temperatura constante.

2.4 Método experimental para la medición de líneas de equilibrio de sistemas cuaternarios

El método experimental utilizado para el estudio de diagramas líquido-líquido de sistemas cuaternarios es similar al descrito en la sección 2.1 para sistemas ternarios, i.e. se utiliza la celda de la Figura 2.1. La diferencia es que la mezcla a estudiar contiene cuatro componentes en lugar de tres, sin embargo, la preparación de la mezcla se lleva a cabo de la misma forma. Muestras en equilibrio de ambas fases, superior e inferior, son obtenidas por medio de las jeringas y analizadas en el cromatógrafo con un detector de conductividad térmica, para determinar la concentración de cada componente a partir de la curva de calibración previamente establecida.

Es importante mencionar que para los sistemas cuaternarios estudiados en este trabajo, el definir las curvas de calibración se vuelve complicado puesto que el diagrama es de tipo II, como el que se indica esquemáticamente en la Figura 2.10, es decir, el sistema presenta dos sistemas binarios parcialmente miscibles, uno entre la parafina y el alcohol - agua y el otro entre el aromático y el alcohol - agua. La amplitud de estas dos regiones como se muestra en las Figuras 1.4 d y 1.4 e es tan amplia que se juntan ambas fases parcialmente miscibles y dan origen a la formación del diagrama tipo II, teniendo así una zona parcialmente miscible muy amplia. Como la curva de calibración de la señal cromatográfica se realiza en el intervalo de concentración de mezclas miscibles, el cual es muy reducido, presenta mayor dificultad para su determinación, por lo que para este sistema se tuvieron que realizar dos curvas de calibración por separado en las dos zonas miscibles, finalmente al llevar a cabo el ajuste se unen ambas curvas y se presenta como una sola curva de calibración para el sistema. No obstante lo anterior las mediciones se llevaron a cabo con extremo cuidado, por lo que los datos obtenidos tienen gran precisión.

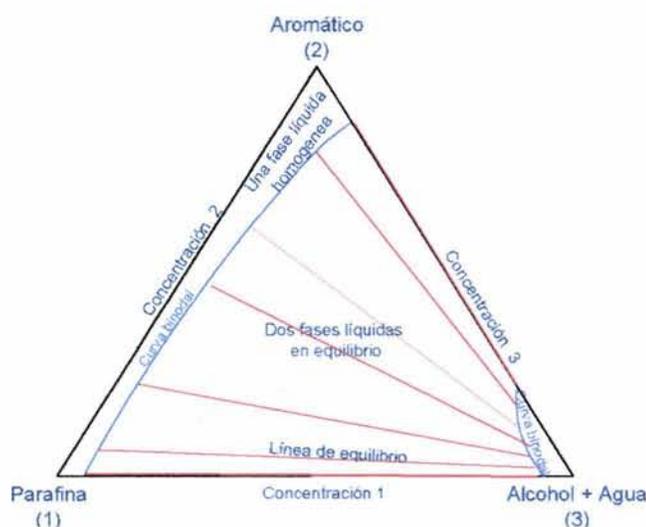


Figura 2.10. Diagrama esquemático del equilibrio de fases líquido-líquido tipo II para un sistema cuaternario representado como seudoternario, a temperatura constante.

En el diagrama esquemático de la Figura 2.10 se muestra una región de dos fases líquidas en equilibrio muy amplia, delimitada por los extremos de las diferentes líneas de equilibrio (curva binodal). Puede también apreciarse que las zonas miscibles son reducidas, esto es provocado por la presencia de un compuesto adicional al sistema ternario original, de forma que se tiene un sistema seudoternario o un corte a una concentración dada del sistema cuaternario, es decir, sería un corte del sistema mostrado en la Figura 2.11.

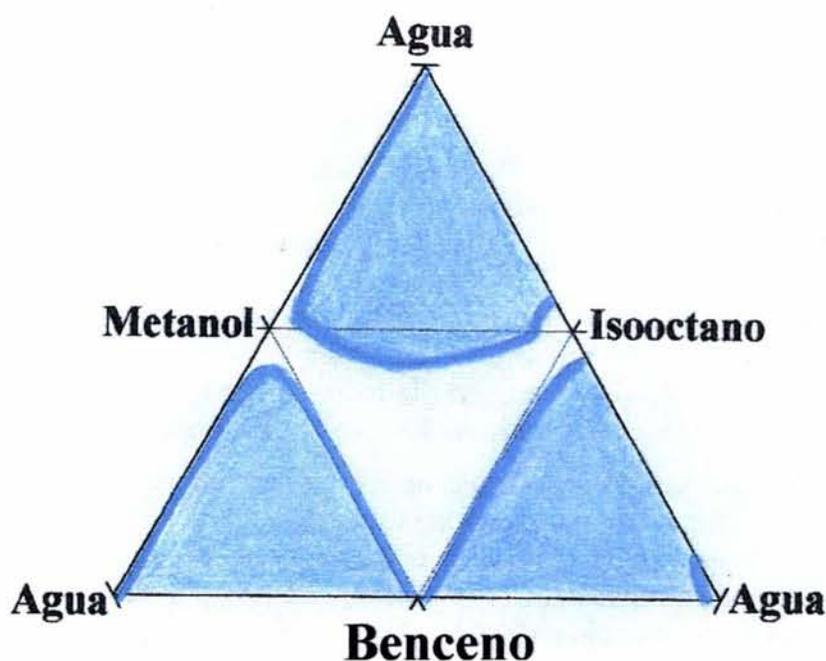


Figura 2.11. Diagrama esquemático del equilibrio líquido-líquido del sistema: isooctano – benceno – metanol – agua, a temperatura constante.

El cuarto componente que se adiciona a los sistemas ternarios es agua, este compuesto es de interés para el presente trabajo, sin embargo, el adicionar este compuesto al sistema ternario original, provoca que en el momento de analizar este sistema en el cromatógrafo con un detector de conductividad térmica y con la columna empleada con el sistema ternario, se observa que el agua tiene el mismo tiempo de retención que el metanol por ser ambos compuestos polares, entonces fue necesario seleccionar una nueva columna cromatográfica y la columna adecuada fue una columna Porapak Q, esta columna separa los diferentes compuestos que forman el sistema, así como también el estándar interno. Independientemente de que el análisis del agua se realice por medio de un aparato Karl Fischer, AQUATEST 8, es importante que la columna cromatográfica separe cada uno de los compuestos para cuantificar correctamente la concentración de cada uno de ellos.

2.5 Método experimental para la medición de líneas de equilibrio de sistemas quaternarios

Con el fin de lograr obtener mayor solubilidad en los sistemas cuaternarios, fue necesario el estudio de diagramas de fases líquido-líquido con cinco componentes. Se estudiaron sistemas en donde el quinto componente fue un alcohol de masa molecular relativamente grande, como co-disolvente en concentraciones de 5 y 15 % masa, así como también se estudiaron sistemas en donde el quinto componente fue un tensoactivo también con 5 y 15 % masa. Los porcentajes de 5 y 15 % masa, se seleccionaron después de realizar varias pruebas cualitativas con diferentes concentraciones y éstas fueron las más adecuadas para mostrar de manera óptima el fenómeno de solubilidad.

La experimentación se realiza de forma similar que para los sistemas ternarios y cuaternarios utilizando la celda y dispositivo experimental como el de las Figuras 2.2 y 2.3. La variante fue el tamaño de la celda, puesto que es necesario un mayor volumen por la cantidad adicional, ya sea de 5 o 15 % masa del co-disolvente o 5 o 15 % masa del tensoactivo. Es importante mencionar que la selección del tensoactivo adecuado no es directa, puesto que, algunos tensoactivo que tienen las características para ser un buen solubilizador del sistema, al momento de introducirlo para solubilizar, éste no produce efecto alguno sobre la solubilidad, por ello después de varias pruebas se seleccionó al AOT.

El análisis de las muestras de cada una de las fases en equilibrio nuevamente se efectuó por el método cromatográfico, utilizando la misma columna que para el sistema cuaternario i. e., la columna Porapak Q. Para los sistemas que contienen el co-disolvente se llevó a cabo el análisis de los cinco componentes, sin embargo, para los sistemas con tensoactivo esto no fue posible, puesto que las columnas para el análisis de tensoactivos son muy específicas así como también, el cromatógrafo que se utilice debe tener las características adecuadas para dicho análisis. Puesto que en el Laboratorio no se cuenta con dicho equipo se decidió colocar una precolumna en el cromatógrafo que atrapara el tensoactivo pero que permitiera el paso de los demás componentes sin afectar la concentración de los mismos. Esto se verificó analizando una muestra sin tensoactivo antes y después de la precolumna y se obtuvieron los mismos resultados. Por otra parte a través de la precolumna se trató de hacer fluir el tensoactivo diluido en agua con diferentes concentraciones y el único componente que pasó fue el agua. Esto permitió asegurar que el tensoactivo sí se retenía en la precolumna, además, la cantidad de muestra que se inyecta al cromatógrafo para su análisis es mucho menor que con la que se realizaron las pruebas, esto asegura que el tensoactivo no pasa a la siguiente columna y consecuentemente ésta no se daña, de esta forma se obtuvieron los resultados del equilibrio de fases líquido-líquido que se reportan en el siguiente capítulo, en donde se observará que con la concentración de los cuatro componentes se define perfectamente el diagrama de fases y también el efecto del tensoactivo sobre el mismo sin que fuera necesario para este estudio conocer el reparto del tensoactivo en las fases en equilibrio.

Para los sistemas con tensoactivo, no fue necesario realizar la curva de calibración, debido a que no se analiza el tensoactivo por las razones antes mencionadas. Para estos sistemas se utilizó la misma curva de calibración que para el sistema cuaternario debido a

que son los mismos compuestos a analizar, a diferencia del co-disolvente para el cual si fue necesario realizar la curva de calibración, puesto que con la columna utilizada se resolvieron perfectamente cada uno de los picos cromatográficos.

2.6 Determinación experimental de la tensión interfacial

Se ha mencionado en el presente trabajo la importancia que tienen tanto el co-disolvente como el tensoactivo para el estudio del fenómeno de solubilidad en diagramas de fases líquido-líquido y una propiedad que es de igual importancia para dar una interpretación de dichos fenómenos es la tensión interfacial, por lo que se realizaron estudios de esta propiedad para varios sistemas multicomponentes.

Parte de la metodología experimental utilizada para determinar la tensión interfacial es la ya descrita para determinar el equilibrio líquido-líquido, i.e. se prepara la concentración global para cada una de las líneas de unión que se midió del sistema cuaternario o quinario, a temperatura constante, en una celda similar a la de la Figura 2.1, con un volumen mayor de 30 cm^3 . Una vez que se alcanza el equilibrio se obtiene la muestra de cada fase y 1 cm^3 de cada muestra se utiliza para la medición de la densidad y el resto para la medición de tensión interfacial. El valor de la densidad de la mezcla es un dato requerido como parámetro de entrada en la determinación de la tensión superficial. Debido a que no existen datos reportados de densidad de mezclas y mucho menos de las concentraciones específicas que se requieren para este estudio se llevaron a cabo las mediciones en un densímetro Sodev (Figura 2.12) con una precisión de $\pm 0.0001 \text{ g cm}^{-3}$, esta propiedad se debe medir antes de la tensión interfacial ya que como se mencionó, es un parámetro de entrada. La tensión interfacial se mide con un tensiómetro First Ten Angstroms como el mostrado en la Figura 2.13, el cual emplea el método de gota pendiente, el valor que proporciona el tensiómetro resuelve la ecuación (1.44) y proporciona valores con precisión en $\pm 0.5 \text{ mN/m}$.

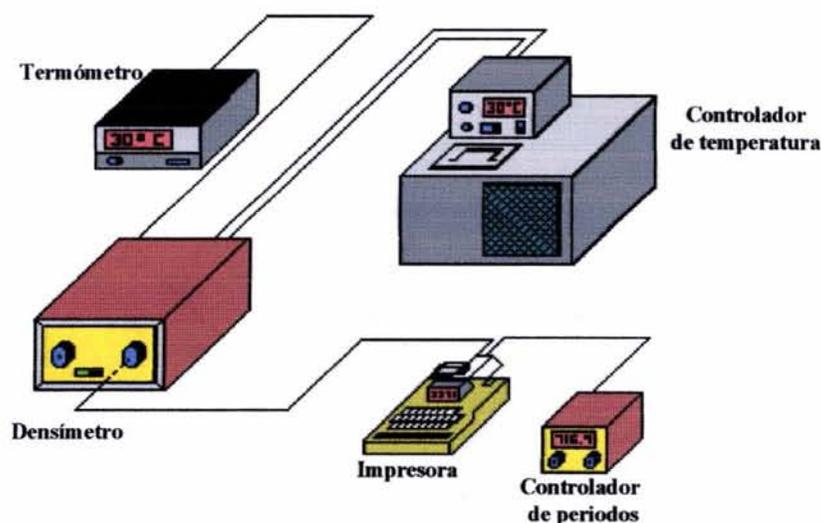


Figura 2.12. Equipo para la determinación de densidad

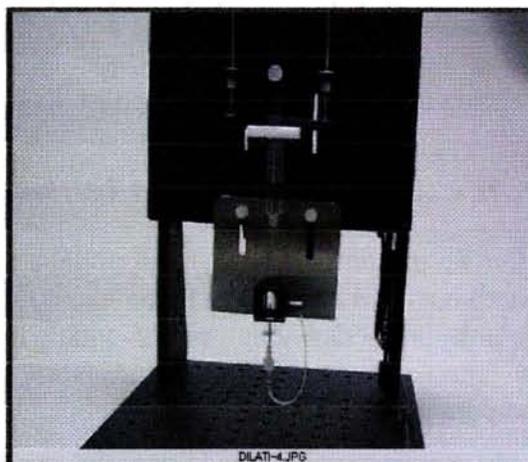


Figura 2.13. Tensiómetro de gota pendiente.

El tensiómetro cuenta con una celda comercial para la determinación de tensión interfacial, sin embargo, la cantidad de muestra requerida para dicha determinación es muy grande (15 cm^3), por lo que en este trabajo se tuvo que diseñar y construir una celda, el cuerpo de la celda se construyó en acrílico para el control de temperatura y la celda interna en donde se lleva a cabo la determinación de la tensión interfacial esta construida en vidrio con capacidad de 2 cm^3 , dicha celda se muestra en la Figura 2.14. La celda se adaptó al tensiómetro y con la cual se llevaron a cabo las determinaciones de tensión interfacial. En la celda se colocó la muestra de la fase superior (fase rica en hidrocarburo) y en una jeringa de plástico con capacidad de 3 cm^3 la fase inferior (fase rica en metanol), con la cual se formaron gotas de la fase inferior en el seno del líquido de la fase superior. Con los parámetros de las dimensiones de gota y los valores de densidad se determinó el valor de la tensión interfacial, para cada una de las líneas de equilibrio en todo el intervalo de miscibilidad parcial. El valor de tensión interfacial es un promedio de seis mediciones como mínimo, a temperatura constante.

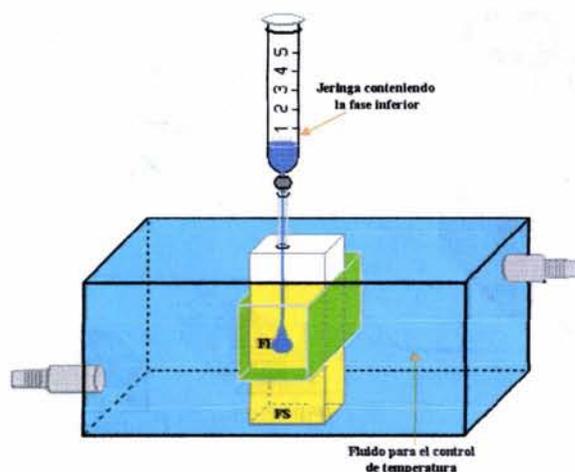


Figura 2.14. Celda diseñada en este trabajo para la medición de tensión interfacial

El control de temperatura tanto para el densímetro como para el tensiómetro se realizó vía un baño circulador Neslab y Poly Science, respectivamente. Para medir la temperatura se utilizó un termómetro con sensor de cuarzo, Hewlett-Packard, con precisión de ± 0.0001 K para la densidad y para la tensión interfacial un sensor de resistencia de platino y un termómetro, Systemtechnik S 1200, con precisión de ± 0.001 K.

2.7 Substancias empleadas

Las sustancias utilizadas en este trabajo se reportan en la Tabla 2.1, todas con una pureza mínima reportada por el proveedor de 99 % molar. Con excepción de isooctano y metilciclohexano que presentaban algunas impurezas y fue necesario destilarlas en una columna de alto reflujo hasta lograr tener una pureza mayor de 99 %, todas las otras sustancias se utilizaron sin previa purificación, debido a que no se detectaron impurezas al analizarlas en un cromatógrafo de gases con Detector de Conductividad Térmica (TCD). Sin embargo, para evitar la presencia de humedad durante el manejo de las sustancias se colocaron en tamiz molecular o sodio metálico, según correspondiera. La cantidad de agua para cada muestra fue cuantificada con un aparato Karl-Fischer, AQUATEST 8, Photovolt. Sobre todo para el metanol, que es altamente higroscópico, se encontró que contenía una cantidad máxima de agua de 3×10^{-3} % masa. En forma continua se verificaban los compuestos, puesto que el agua es un parámetro a valuar en estos estudios y necesariamente se debe de evitar su presencia en los reactivos.

Tabla 2.1. Substancias utilizadas para los diferentes estudios experimentales

Substancia	Marca
Metanol (CH ₃ OH)	Baker
Iso-octano (CH ₃) ₃ CCH ₂ CH (CH ₃) ₂)	Aldrich
Metilciclohexano (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH CH ₃)	Merck
Benceno (C ₆ H ₆)	Philips Petroleum
Tolueno (C ₆ H ₅ CH ₃)	Philips Petroleum
o-Xileno (o-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂)	Aldrich
m-Xileno (m-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂)	Aldrich
p-Xileno (p-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂)	Aldrich
Etilbenceno (C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃)	Baker
Agua (H ₂ O)	Bidestiliada, desionizada y desmineralizada
Isobutanol (CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	Aldrich
sulfosuccinato de bis(2-etilhexil) sodio (AOT). (C ₂₀ H ₃₇ NaO ₇ S)	Aldrich

BIBLIOGRAFÍA

- Briggs, S. W., Comings, E. W. Effect of temperature on liquid-liquid equilibrium. *Ind. Eng. Chem.* 1943, 35, 411-417.
- Cruz-Delgado M. C. Estudio del equilibrio de fases líquido-líquido de sistemas ternarios del tipo isómero de C6 + β -metoxipropionitrilo + benceno. Tesis de licenciatura, Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos, Ver. 1993.
- Eliosa J. G., Trejo A. Determinación experimental del ELL de sistemas seudoternarios, Memorias del IV Congreso Latinoamericano EQUIFASE 95, EQ-54.1 - EQ-54.9, Caracas, Venezuela. 1995.
- Galicia A. G. Determinación experimental y correlación del equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios a 283.15 K. Tesis de licenciatura, Benemérita Universidad Nacional Autónoma de Puebla, Pue. 1998.
- García-Flores B. E. Equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios azeotrópicos: alcanonitrilo + alcano. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F. 1994.
- Miller, J. C., Miller, J. N, *Statistics for analytical chemistry*, 2nd Edition, De Ellis Horwood, London. 1988.
- Peñas E. D. "Estudio experimental del equilibrio líquido-líquido de sistemas seudoternarios", Tesis de licenciatura, UAM, Azcapotzalco, México D. F. 1995.
- Romero M. A., Trejo A. Equilibrio líquido-líquido: su medición y correlación Parte II. Sistemas binarios, Series Científicas del IMP, No.5, p. 21, México D.F. 1995.
- Silva, M. K., Michnick, M. J., Willhite, G. P. The use of statistical tools to estimate the uncertainty of phase composition measurements determined by gas chromatography for mixtures of 2-methyl-2-propanol, water and n-tetradecane at 25 °C. *Fluid Phase Equilib.* 1990, 59, 247-262.
- Taylor J. R. *An introduction to error analysis. The study of uncertainties in physical measurements.* University Science Books. Mill Valley, USA. 1982.



CAPÍTULO 3

Resultados experimentales



RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se incluyen los resultados experimentales del equilibrio de fases líquido-líquido de sistemas multicomponentes, con la finalidad de establecer las condiciones de temperatura y concentración bajo las que se obtiene la máxima solubilidad de algunos compuestos específicos; es decir, se muestra que el estudio del equilibrio líquido-líquido es de gran importancia para conocer la solubilidad de diferentes compuestos en sistemas multicomponentes. Después con la adición de un cuarto componente (agua), en diferentes concentraciones constantes, se obtuvieron resultados de curvas de tolerancia de agua. Se presentan resultados de diagramas de fases de sistemas cuya complejidad va en aumento con la adición de diferentes compuestos pero, a su vez, los resultados muestran que dicha complejidad permite una mayor solubilidad de los sistemas de interés. Como parte de este trabajo se incluyen resultados de tensión interfacial en líneas de equilibrio líquido-líquido, debido a que es una propiedad que indica que si la tensión interfacial disminuye, se produce el fenómeno de solubilidad en los sistemas estudiados.

Se presentan resultados de diagramas de fases líquido-líquido que corresponden a sistemas ternarios formados por: isooctano - hidrocarburo aromático (benceno, o-xileno, m-xileno, p-xileno o etilbenceno) - metanol y metilciclohexano - hidrocarburo aromático (benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno o etilbenceno) - metanol. Los sistemas con isooctano se estudiaron en el intervalo de temperatura de 298.15 a 308.15 K y los sistemas con metilciclohexano, a la temperatura de 298.15 K. Se presentan resultados de curvas de tolerancia de agua, a la temperatura de 298.15 K para el sistema isooctano - benceno - metanol y para el sistema isooctano - o-xileno - metanol en el intervalo de temperatura de 283.15 a 308.15 K. Se incluyen resultados de diagramas de fases de sistemas cuaternarios (seudoternarios) formados por: isooctano - benceno - (80% masa metanol + 20% masa agua), con el fin de mostrar el efecto que el agua ejerce sobre los diagramas de fases de los sistemas ternarios, es decir, conocer como la región de miscibilidad parcial que presentan los sistemas ternarios se modifica con la presencia de agua, a temperatura de 298.15 y 308.15 K. Se muestran resultados para los sistemas formados por: isooctano - benceno - (80% masa metanol + 20% masa agua) + co-disolvente (isobutanol) e isooctano -- benceno - (80% masa metanol + 20% masa agua) + tensoactivo (sulfosuccinato de bis(2-etilhexil) sodio (AOT)). Los resultados obtenidos con la adición del co-disolvente y del tensoactivo en diferentes concentraciones muestran como se abate nuevamente el efecto del agua para lograr el fenómeno de solubilidad o solubilización. El valor de la tensión interfacial indica si la solubilidad en los diferentes sistemas se lleva a cabo, por tal motivo se presentan resultados de tensión interfacial para diferentes líneas de unión de los sistemas: isooctano - benceno - (metanol + agua), isooctano - benceno - (metanol + agua) - isobutanol e isooctano - benceno - (metanol + agua) - AOT, a la temperatura de 298.15 K. Estos resultados experimentales fisicoquímicos pueden ser de utilidad para desarrollar una nueva formulación de gasolina con metanol, por esta razón, al final de cada sección de los resultados experimentales, se da la interpretación correspondiente.

3.1 Sistemas ternarios

Es recomendable cuando se inicia la experimentación para el estudio de alguna propiedad fisicoquímica, llevar a cabo la medición de un sistema de referencia para validar el equipo y método utilizados para garantizar la calidad de los resultados. Para el estudio del equilibrio de fases líquido-líquido de sistemas ternarios, el dispositivo experimental ha sido ampliamente utilizado en diversos estudios previos por Cruz, (1993), Eliosa, (1995), Peñas, (1995) y Galicia, (1998), obteniendo resultados con gran precisión y exactitud. En estos trabajos se estudiaron experimentalmente sistemas ternarios con sulfolano, N-metilpirrolidona (NMP) y metoxipropionitrilo como disolventes y con presencia de n-alcenos e hidrocarburos aromáticos. Estos sistemas tienen aplicación en el diseño y optimización de procesos de extracción en fase líquida. Sin embargo, a pesar de contar con suficientes resultados experimentales que demuestran que el equipo experimental funciona adecuadamente, en este trabajo se decidió estudiar un sistema de referencia con el fin de obtener tanto resultados precisos y exactos como diagramas similares a los de interés para este trabajo de tesis. El sistema de referencia seleccionado fue: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol a temperatura de 298.15 K, reportado por Higashiuchi et al. (1990).

Se realizó la curva de calibración para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, de la forma como se describió en el capítulo 2. Las muestras miscibles de concentración conocida se prepararon en viales de 1 cm³ y el estándar interno utilizado para este sistema fue tolueno, con masa constante de 2 g. Los resultados de esta curva de calibración (A_i/A y w_i/w_s) se reportan en la Tabla I.1 del apéndice I, para cada uno de los componentes. Las condiciones de temperatura en el cromatógrafo a las cuales se obtuvieron los valores de áreas son las siguientes: detector 423.15 K, inyector 403.15 K y en horno de la columna un programa de temperatura de 308.15 a 363.15 K. Los valores de la calibración cromatográfica del ajuste para isooctano, benceno y metanol se indican en la Tabla I.2 para cada uno de los componentes.

Una vez que se cuenta con la curva de calibración cromatográfica, se procede a la determinación experimental de diferentes líneas de equilibrio líquido-líquido, se preparan sistemas ternarios con concentración global dentro de la región de dos fases (una celda para cada línea). Cada sistema se coloca en una celda y se realiza todo el procedimiento experimental hasta que alcanza el equilibrio. Se extrae muestra de cada una de las fases y se coloca en los viales conteniendo el estándar interno, posteriormente se agitan las muestras y se analizan en el cromatógrafo, obteniendo el área de cada componente de ambas fases. A partir de los valores de las curvas de calibración de la Tabla I.2 y la ecuación (2.1) se determina la masa de cada componente, una vez conociendo la masa se determina la concentración en fracción molar por medio de la ecuación (I.1). En la Figura 3.1 se presentan los resultados experimentales con los puntos en color azul (●). En la Tabla II.1 se incluyen los resultados experimentales para este sistema, a la temperatura de 298.15 K.

Los datos de equilibrio de Higashiuchi et al., (1990), se reportan en la Tabla II.2. En la gráfica de la Figura 3.1, se muestran los valores de literatura, representados por el símbolo cuadrado de color rosa (■).

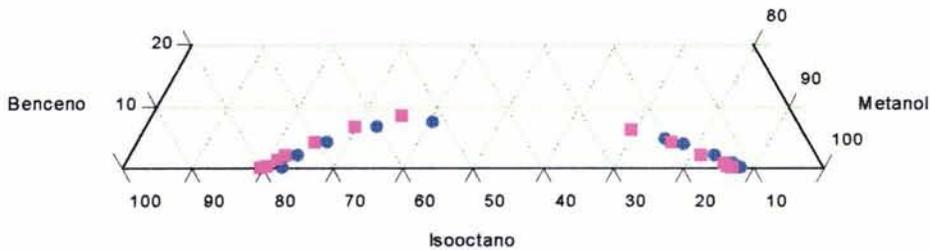


Figura 3.1. Resultados experimentales de este trabajo (●) y de literatura (■) del equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) metanol, a 298.15 K.

De la gráfica se observa que los datos experimentales obtenidos en este trabajo comparan bien con los datos de literatura, excepto por una pequeña diferencia en la fase superior, principalmente en la línea de unión del binario. Esta diferencia es posible que se deba a la presencia de agua en el sistema. Para corroborar que la diferencia es mínima, se realizó el análisis estadístico tanto de los datos experimentales como de los datos de literatura empleando los datos de la curva de calibración de la Tabla I.2 y las ecuaciones (2.2) y (2.5). El análisis se presenta para la concentración de metanol, debido a que es el compuesto que presenta una presión de vapor considerablemente mayor que los otros compuestos, además de que es altamente higroscópico, entonces es el que presenta el mayor error en la determinación experimental, no obstante, se lleva a cabo el mismo análisis para los otros dos compuestos.

Utilizando los datos experimentales del equilibrio de fases obtenidos en este trabajo, reportados en la Tabla II.1 para la primera línea de unión, con concentración de 0.1184, para isooctano y cero para benceno para la fase inferior, entonces la concentración correspondiente al metanol para esta fase es **0.8816** y para la fase superior la concentración de isooctano es de 0.7720 y la de benceno es cero por lo tanto la concentración de metanol es de **0.2280**, entonces se realiza el siguiente análisis.

Empleando los datos de la calibración de la Tabla I.4, se tiene que $n = 11$ y con la ecuación (2.2) se obtuvo un valor de $S_{y/x} = 0.0081$, el valor de la distribución de t para $n-2$ es de 1.83 obtenido de las tablas del libro de Miller y Miller (1993), para un nivel de confianza del 90%.

Entonces utilizando la ecuación (2.5) para la concentración de metanol se tiene que:

Fase inferior: concentración de metanol

para $(n-2) t = 1.83$ para un nivel de confianza del 90%, $S_{XO} = 0.0027$

$$(X_c = \pm tS_{XO})$$

$$X_c = 0.8816 \pm 1.83 * 0.0027 = 0.8816 \pm 0.0049 = 0.8816 \pm 0.56 \%$$

Fase superior: concentración de metanol

para $(n-2) t = 1.83$ para un nivel de confianza del 90%, $S_{XO} = 0.0033$

$$(X_c = \pm tS_{XO})$$

$$X_c = 0.2280 \pm 1.83 * 0.0033 = 0.2280 \pm 0.0060 = 0.2280 \pm 2.65 \%$$

Para los datos de literatura reportados en la Tabla II.2, la concentración en fracción molar para la primera línea de unión en la fase inferior de isooctano es de 0.1184, de benceno cero y por tanto la concentración de metanol en la fase inferior es de **0.8703**, para la fase superior la concentración en fracción molar de isooctano es de 0.7720, para benceno cero y para metanol es de **0.1986**, entonces

Fase inferior: concentración de metanol

para $(n-2) t = 1.83$ para un nivel de confianza del 90%, $S_{XO} = 0.0027$

$$(X_c = \pm tS_{XO})$$

$$X_c = 0.8703 \pm 1.83 * 0.0027 = 0.8703 \pm 0.0049 = 0.8703 \pm 0.57 \%$$

Fase superior: concentración de metanol

para $(n-2) t = 1.83$ para un nivel de confianza del 90%, $S_{XO} = 0.0037$

$$(X_c = \pm tS_{XO})$$

$$X_c = 0.1983 \pm 1.86 * 0.0034 = 0.1986 \pm 0.0062 = 0.1986 \pm 3.12 \%$$

Como se observa de los resultados del análisis estadístico, el porcentaje de error de los datos de literatura es similar al obtenido para los datos experimentales de este trabajo en la fase inferior. La mayor diferencia se presenta en la fases superior, en donde la concentración de metanol es más pequeña, en esta fase el error porcentual para los datos del presente trabajo es menor que para los de literatura. El análisis indica la confiabilidad de los datos del presente trabajo por medio de la precisión y exactitud de los mismos.

En este trabajo se muestra que el porcentaje de error es menor del 10 %, indicativo de que las mediciones experimentales realizadas son confiables y como se observa también cuando se tienen valores de concentración más grandes el error es menor del 2 %, esto muestra gran precisión de los resultados experimentales.

Para el sistema isooctano - benceno - metanol se determinaron cinco líneas de equilibrio las cuales definen completamente el diagrama de fases (Figura 3.2). En la Tabla II.1 se incluyen los resultados experimentales para este sistema, a la temperatura de 298.15 K.

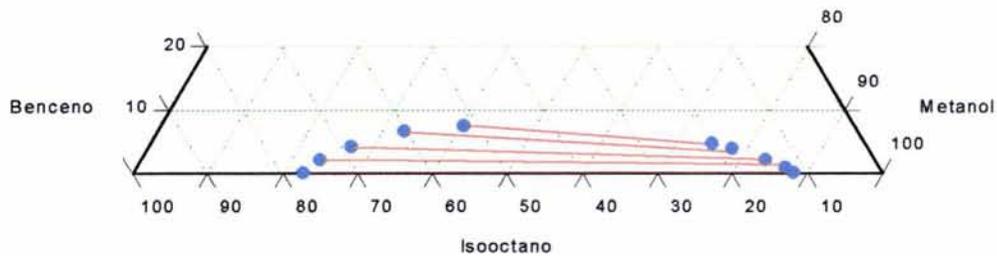


Figura 3.2. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, a 298.15 K.

La Figura 3.2, presenta un diagrama de fases con una región de miscibilidad parcial reducida, menor del 10 % fracción molar de benceno. Entonces es claro que la región miscible es muy amplia, es decir, el sistema presenta solubilidad total con una concentración mayor del 0.065 en fracción molar de benceno de acuerdo con el punto de pliegue, el intervalo parcialmente miscible está limitado por la concentración del compuesto aromático. Este diagrama exhibe un diagrama de fases del tipo I, solamente con un par de líquidos parcialmente miscibles.

El punto de pliegue o punto crítico es el punto donde finaliza la miscibilidad parcial. Es difícil determinar experimentalmente este punto, debido a que la longitud de las líneas de unión varía extremadamente rápido cerca de este punto y se pierde precisión en la medición, por eso en este trabajo ese punto se determinó gráficamente, por el método descrito por Bailes (1989). El conocer el punto de pliegue ayuda a definir el intervalo de solubilidad que presentan los componentes de un sistema. Para este sistema se definió el punto de pliegue con concentración $x_1 = 0.328$ y $x_2 = 0.065$. Sin embargo, valores más exactos se obtienen con algún modelo del estado líquido que represente adecuadamente los datos, como se muestra en el capítulo 4.

Una vez demostrado con el sistema isooctano - benceno - metanol que los datos del equilibrio líquido-líquido, obtenidos mediante el método experimental desarrollado en este trabajo son confiables, se continuó con el desarrollo del estudio del equilibrio de fases líquido-líquido. Como se reporta en la Tabla A.5, la gasolina está compuesta por una gran cantidad de hidrocarburos, por lo que con un solo diagrama de fases sería erróneo tratar de dar una interpretación del comportamiento de metanol con los diferentes compuestos, sin embargo, no es fácil llevar a cabo experimentalmente el estudio con todos ellos y mucho menos dar una interpretación del diagrama de fases de un sistema multicomponente, por lo que muchos estudios se realizan de forma cualitativa. En el presente estudio, para tener un

panorama completo del comportamiento de los diferentes compuestos, en una primera etapa se seleccionaron los compuestos aromáticos representativos (aquellos con mayor concentración en la gasolina), como tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno y por supuesto benceno. En la serie de Sorensen (1979) y en el trabajo de Higashiuchi et al. (1990), se reportan algunos sistemas con isooctano metanol y los aromáticos benceno, tolueno y p-xileno. En el presente estudio se llevó a cabo el estudio experimental de los sistemas: (x_1) isooctano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol, (x_1) isooctano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol, (x_1) isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol e (x_1) isooctano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol, para definir el comportamiento de estos compuestos representativos de la gasolina, puesto que el ELL proporciona información acerca de la solubilidad del metanol con los hidrocarburos.

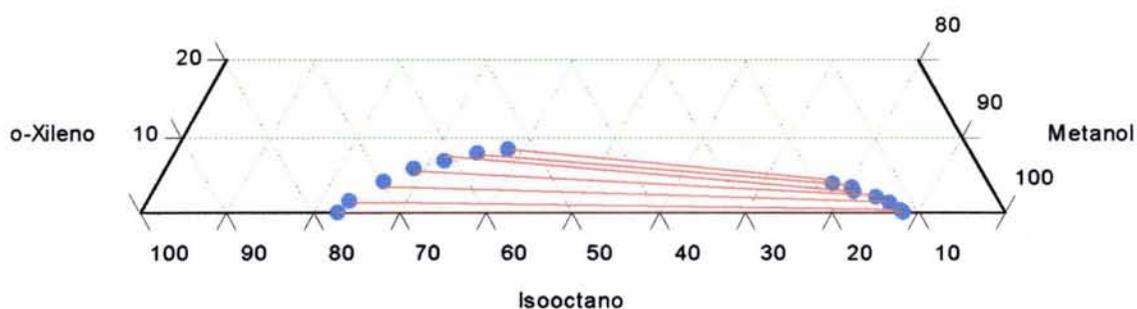
Se obtuvieron las curvas de calibración correspondientes a cada sistema (isooctano - hidrocarburo aromático - metanol), los valores se encuentran en la Tabla I.6. Estos corresponden a la calibración de cada sistema y de cada componente, cumplen con el requisito de tener como mínimo tres nueves en el coeficiente de correlación (r), para garantizar la precisión de los datos del equilibrio al menos en la tercera cifra decimal en fracción molar. De la Tabla I.6 se observa que para algunos compuestos el coeficiente de correlación tiene cuatro nueves y para un compuesto el coeficiente de correlación es de la unidad, esto implica mayor precisión y exactitud en fracción molar de los datos del equilibrio de fases. Si en todos los compuestos que forman un sistema se obtuviera un coeficiente de correlación con un mínimo de cuatro nueves se podría tener una precisión y exactitud en la cuarta cifra decimal, para algunos sistemas que se estudiaron en este trabajo se obtienen esos valores.

Los resultados de concentración obtenidos para cada una de las líneas de unión que definen el diagrama de fases líquido-líquido, se reportan en la Tabla II.3 y en la Figura 3.3 se presentan los diagramas de fases para cada uno de los cuatro sistemas estudiados. Todos los sistemas tienen una línea de unión que corresponde al sistema binario isooctano - metanol, y las demás líneas corresponden a un sistema ternario.

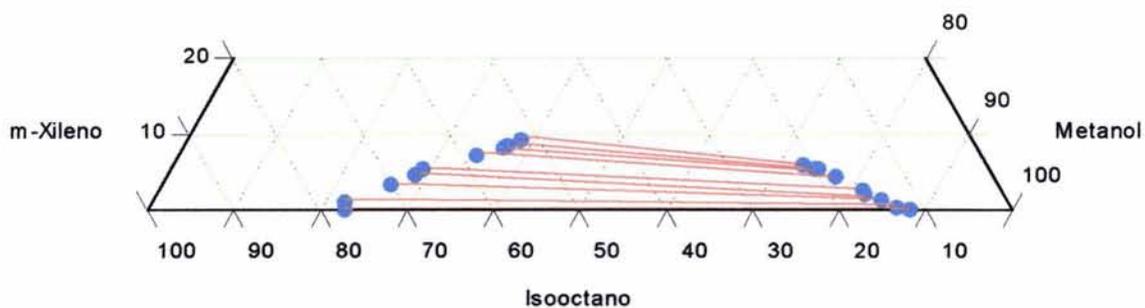
En la Figura 3.3 (a-d) se presentan gráficamente cada uno de los sistemas estudiados. El número de líneas de unión obtenidas es de 7 a 9, las cuales son suficientes para definir apropiadamente los diagramas de fases. Los cuatro sistemas presentan un diagrama de fases tipo I. Las gráficas muestran claramente que el intervalo de miscibilidad parcial es reducido. Para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol, se estimó gráficamente el punto de pliegue, las concentraciones correspondientes a ese punto son $x_1 = 0.336$ y $x_2 = 0.079$, se observa para este sistema que con una concentración mayor de 0.079 en fracción molar del hidrocarburo aromático o-xileno, el sistema presenta miscibilidad total.

Para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol, el punto de pliegue estimado en fracción molar es $x_1 = 0.320$ y $x_2 = 0.080$, el sistema presenta miscibilidad parcial para concentraciones de m-xileno menor de 0.080, este sistema presenta un comportamiento similar al sistema con o-xileno con una zona de miscibilidad total bastante amplia.

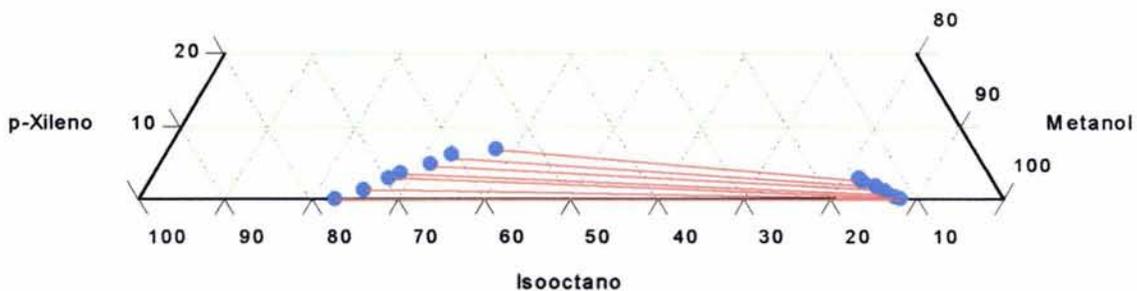
Los sistemas: (x_1) isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol e (x_1) isooctano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol, tienen coordenadas en fracción molar para el punto de pliegue de $x_1 = 0.270$, $x_2 = 0.060$ y $x_1 = 0.305$, $x_2 = 0.066$, respectivamente. De acuerdo con estos valores, la región de miscibilidad parcial de estos sistemas es ligeramente menor que para los sistemas con o-xileno y m-xileno, teniendo nuevamente una región miscible bastante amplia a partir de 0.06 en fracción molar del hidrocarburo aromático. Los cuatro sistemas estudiados muestran que existe un intervalo amplio de miscibilidad total entre metanol y los hidrocarburos representativos de la gasolina.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.3. Continúa en la siguiente página

continuación Figura 3.3

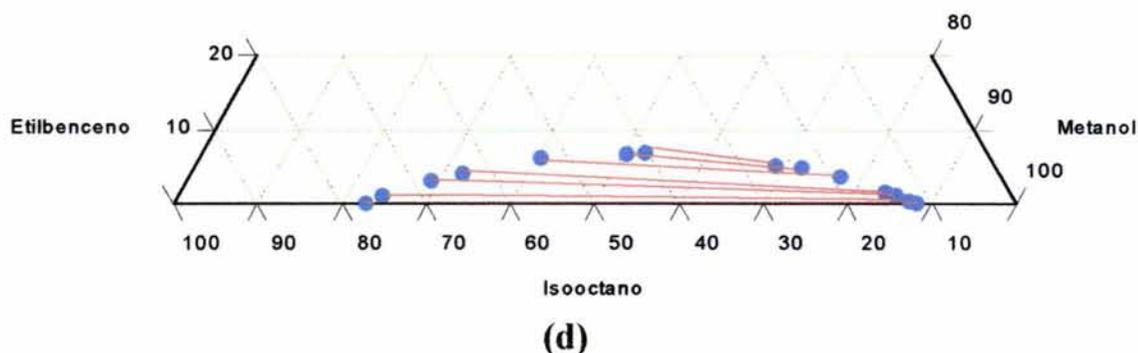


Figura 3.3. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 298.15 K, para los sistemas:
 (a): (x_1) isooctano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol; (b): (x_1) isooctano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol;
 (c): (x_1) isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol; (d): (x_1) isooctano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol.
 Líneas de unión: (● — ●)

En la Figura 3.4 se presenta una comparación entre los diferentes sistemas, isooctano - hidrocarburo aromático - metanol, se observa que el comportamiento del diagrama de fases con los diferentes hidrocarburos aromáticos es similar entre uno y otro diagrama, pequeña diferencia se observa para el sistema con etilbenceno, la región de miscibilidad parcial es ligeramente menor con respecto a los otros hidrocarburos aromáticos.

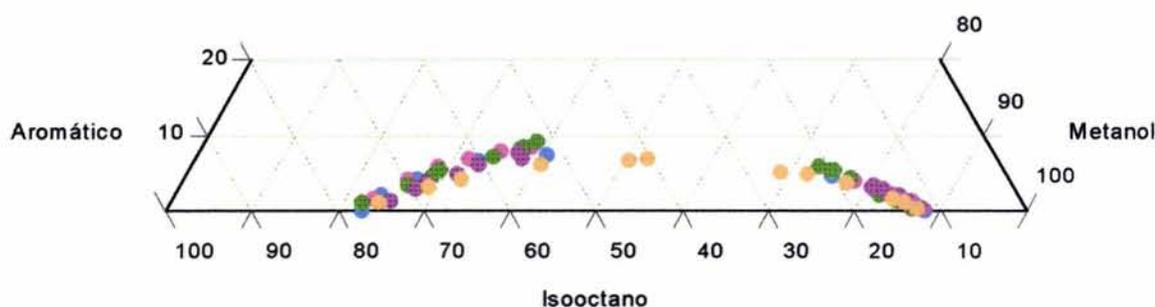


Figura 3.4. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 298.15 K, para los sistemas:
 (x_1) isooctano - (x_2) benceno + (x_3) metanol (●); (x_1) isooctano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol (●);
 (x_1) isooctano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol (●); (x_1) isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol (●);
 (x_1) isooctano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol (●).

Para estos sistemas, el hidrocarburo aromático (benceno, o-xileno, m-xileno, p-xileno y etilbenceno) es el compuesto que cambia de un sistema a otro, su comportamiento como ya se mencionó es similar entre uno y otro sistema, el cual se debe principalmente a las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de las diferentes sustancias del sistema. Existen dos fuerzas que se deben de considerar, las fuerzas de atracción y las fuerzas de

repulsión. El hecho de que un sistema se solubilice, indica que existen fuerzas predominantemente atractivas, cuando existe miscibilidad parcial predominan las fuerzas de repulsión. Un conocimiento exacto de las fuerzas de interacción es un problema complejo, por lo que solamente se da una explicación cualitativa de las interacciones entre los diferentes compuestos que forman el sistema.

Para los sistemas isooctano - hidrocarburo aromático - metanol se tienen compuestos no polares como isooctano y los diferentes hidrocarburos aromáticos y un compuesto polar como el metanol con momento dipolar de 2.7 Debyes (Tabla II.20), esto permite hacer las siguientes interpretaciones de la interacción entre las diferentes sustancias.

En las moléculas no polares del isooctano y del hidrocarburo aromático hay una atracción, esa atracción se debe al movimiento de electrones que dan como resultado dipolos inducidos, éstos tienden a orientarse produciendo una fuerza predominantemente de atracción conocida como fuerza de London. Los dipolos temporales o inducidos, sólo duran una fracción de segundo y cambian continuamente de orientación, no obstante, su fuerza neta es de atracción, esto hace que las moléculas no polares se atraigan, consecuentemente isooctano y el hidrocarburo aromático son solubles por interacciones conocidas como dipolo inducido - dipolo inducido. Un potencial que describe adecuadamente este tipo de interacciones es el potencial de Lennard-Jones (Hirschfelder et al. 1967; Israelachvili, 1995).

Por otra parte se conoce que el metanol es una molécula polar y el hidrocarburo aromático puede generar un dipolo inducido, debido a la presencia de un campo eléctrico por la polaridad del metanol, por lo tanto la fuerza ejercida entre el dipolo permanente y el dipolo inducido es predominantemente atractiva (Prausnitz, 2000; Israelachvili, 1995), lo que manifiesta que el hidrocarburo aromático y el metanol sean solubles. Este tipo de interacciones se describe con el potencial de Stockmayer para las moléculas polares y el de Lennard-Jones para moléculas no polares (Hirschfelder et al. 1967; Israelachvili, 1995).

Para el binario isooctano - metanol se tienen interacciones del tipo no polar - polar, de forma que existe una fuerza predominantemente de repulsión que hace que estos compuestos presenten inmiscibilidad, sin embargo, esta fuerza de repulsión solamente se da un intervalo de 0.1 - 0.8 en fracción molar de isooctano o bien entre 0.2 - 0.9 de metanol. En el intervalo de 0 - 0.2 y 0.9 - 1.0 en fracción molar del metanol. Se observa que estos compuestos presentan miscibilidad total, es posible que la solubilidad de estos compuestos en esos intervalos, se deba a la formación de dipolos inducidos por la polarizabilidad del isooctano, por la presencia del campo eléctrico que produce el metanol, por lo que existen interacciones dipolo - dipolo inducido, sin embargo, el ordenamiento de los electrones de isooctano cambia en el intervalo de 0.1 - 0.8 en fracción molar, de manera que no se produzca el dipolo inducido, por lo tanto existe la fuerza de repulsión que hace que no se produzca solubilidad entre isooctano - metanol.

En la región parcialmente miscible del sistema ternario, las fuerzas de repulsión entre las moléculas de metanol - isooctano y metanol - hidrocarburo aromático son las que predominan, no obstante, los dipolos inducidos en las moléculas no-polares están cambiando de orientación continuamente, por lo que a medida que la concentración del

hidrocarburo aromático incrementa, se logra una orientación para tener una interacción con el dipolo permanente del metanol, de tal forma que se produce una fuerza de atracción a la concentración del hidrocarburo aromático en el punto de pliegue, por lo que el sistema es miscible a partir de ese punto (Israelachvili, 1992).

Los diagramas de fases mostrados, indican claramente que el efecto del hidrocarburo aromático sobre el comportamiento del diagrama de fases líquido-líquido varía muy poco de uno con respecto del otro, como se muestra en la Figura 3.4. Los resultados son de utilidad para una nueva formulación de gasolina, puesto que al presentar el mismo comportamiento los hidrocarburos aromáticos, permite definir más fácilmente la cantidad del compuesto oxigenado que se puede adicionar a la gasolina sin presentar separación de fases. Una gasolina Mexicana, contiene 26 % vol de hidrocarburos aromáticos, y de acuerdo con las normas ecológicas, debería de ser del 25 % vol, de los resultados de los sistemas estudiados hasta el momento se muestra que con metanol, la separación de fases se presenta en concentraciones de hidrocarburos aromáticos de 10 % vol a la temperatura de 298.15 K, por lo que el metanol es un buen prospecto para las nuevas formulaciones de gasolina desde el punto de vista ecológico y por tener un intervalo parcialmente miscible reducido.

Hasta el momento se ha estudiado la solubilidad que presenta isooctano - metanol con los hidrocarburos aromáticos representativos de la gasolina, sin embargo, algunos hidrocarburos nafténicos también tienen gran concentración en la gasolina, por lo tanto es importante estudiar algunos de estos compuestos para definir su comportamiento sobre la solubilidad en la gasolina con el metanol, por medio de diagramas de fases del equilibrio líquido-líquido. Uno de los hidrocarburos de la gasolina es metilciclohexano como se muestra en la Tabla A.5. Para definir la solubilidad de este compuesto con el metanol y con los diferentes hidrocarburos aromáticos representativos de la gasolina, se determinó experimentalmente el diagrama de fases, en este caso se incluye también al tolueno. En la compilación de Sorensen et al. (1979), los diagramas de fases tanto de benceno como de tolueno se encuentran reportados con metilciclohexano y metanol, no obstante, es importante llevar a cabo nuevamente su determinación, debido a que la presencia de una pequeña impureza (principalmente agua) en cualquiera de los componentes modifica el diagrama de fases.

El estudio del ELL para cada uno de los sistemas como son: (x_1) metilciclohexano - (x_2) benceno - (x_3) metanol; (x_1) metilciclohexano - (x_2) tolueno - (x_3) metanol; (x_1) metilciclohexano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol; (x_1) metilciclohexano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol; (x_1) metilciclohexano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol y (x_1) metilciclohexano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol se llevó a cabo, a 298.15 K.

Como ya se explicó se generan las curvas de calibración correspondientes utilizando el método del estándar interno, los valores de calibración se indican en la Tabla I.7 para cada sistema. Los ajustes de los datos experimentales de las calibraciones muestran gran confiabilidad de los resultados, específicamente los sistemas: (x_1) metilciclohexano - (x_2) hidrocarburo aromático (benceno, tolueno y o-xileno) - (x_3) metanol, presentan la mayor precisión como se muestra con los coeficientes de correlación que tienen valores con cuatro nueves y en algunos casos de la unidad, por tanto la precisión de los datos es de ± 0.0004

en fracción molar. Para los sistemas (x_1) metilciclohexano - (x_2) hidrocarburo aromático (m-xileno, p-xileno y etilbenceno) - (x_3) metanol, la precisión es en la tercera cifra decimal.

En la Figura 3.5 se muestran los diagramas de fases líquido-líquido entre metilciclohexano y los diferentes hidrocarburos aromáticos, para los cuales se definieron entre 6 y 9 líneas de equilibrio para cada sistema, es importante destacar que los sistemas estudiados presentan una zona parcialmente miscible reducida como se muestra en la Figura 3.5. En la Tabla II.5 se presentan los resultados correspondientes.

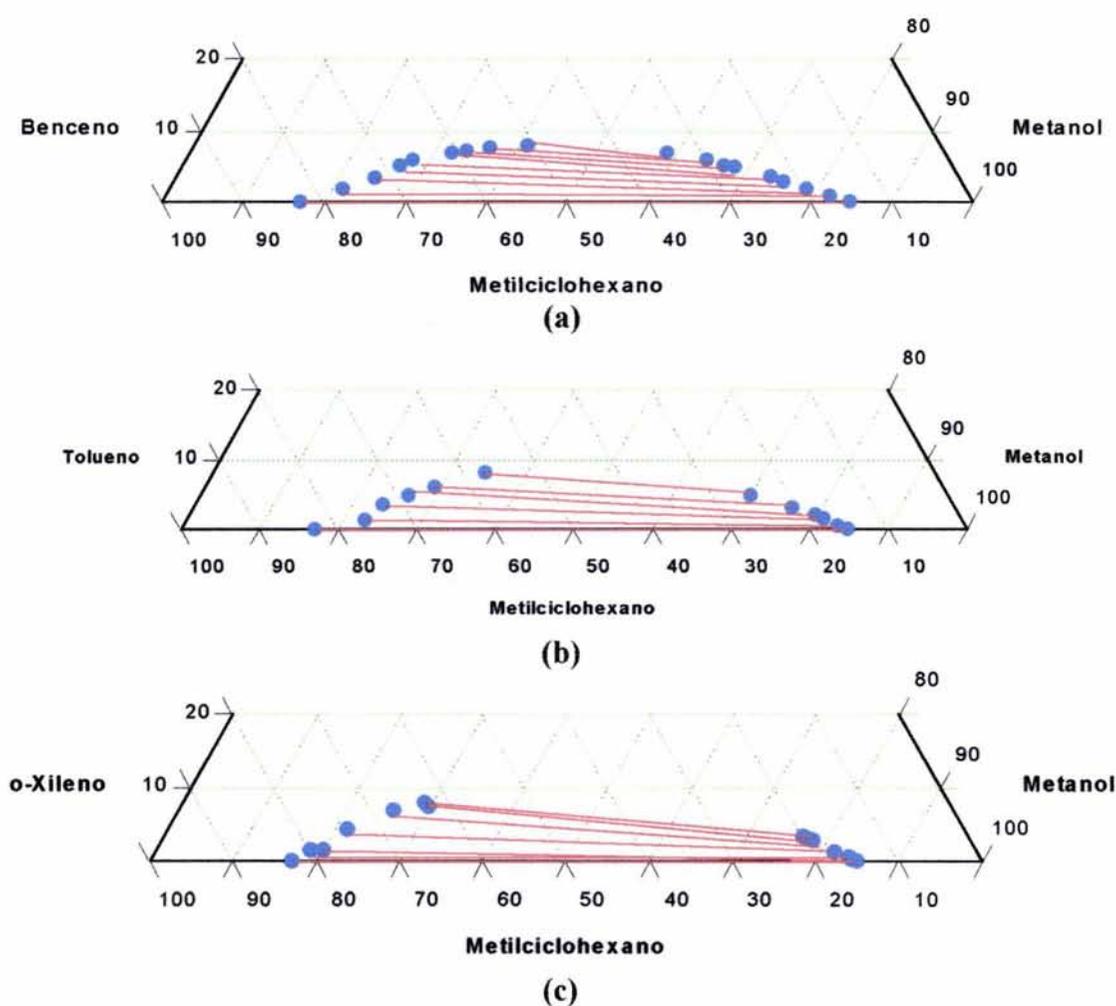


Figura 3.5 Continúa en la siguiente página

continuación Figura 3.5

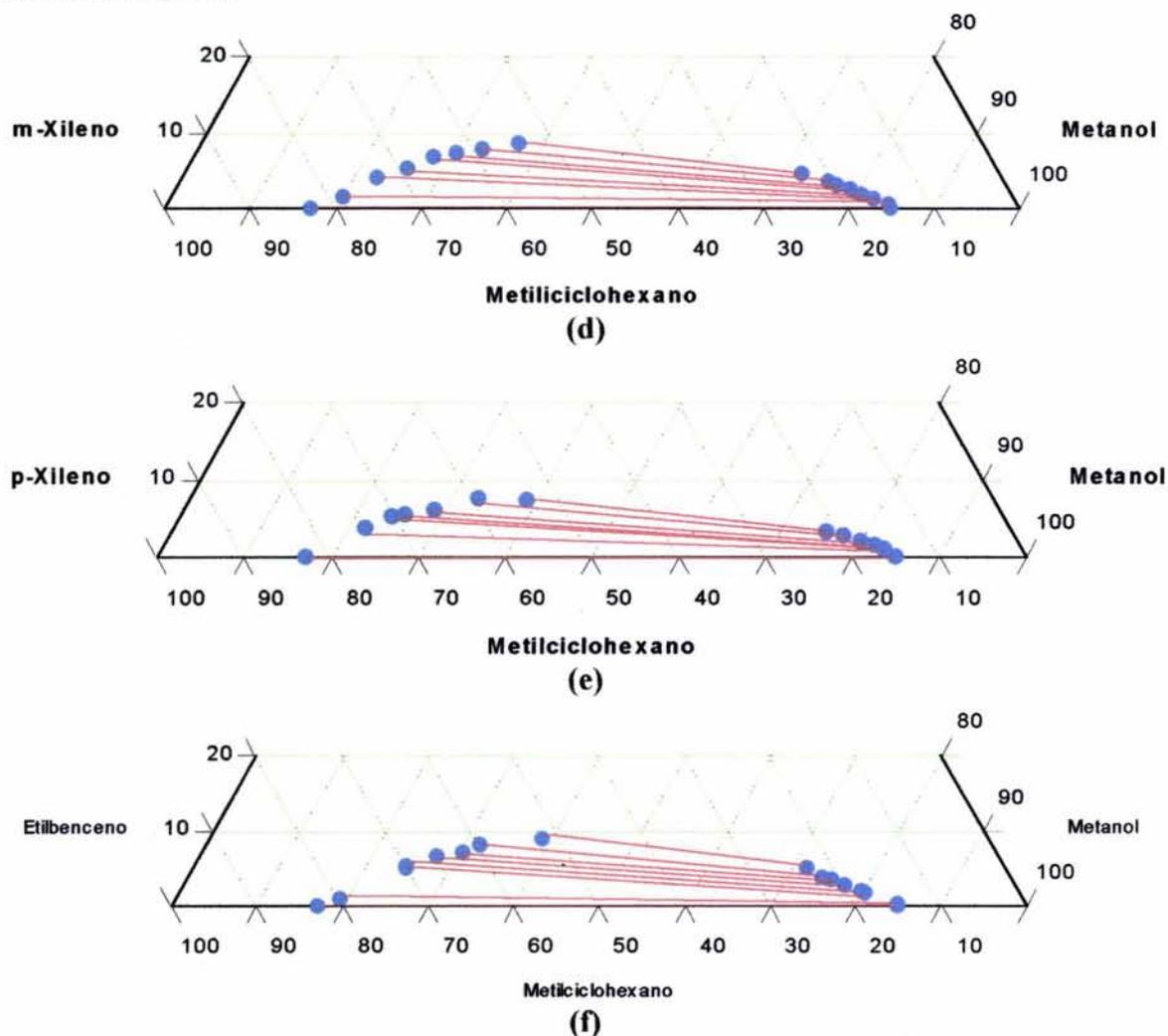


Figura 3.5. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 298.15 K, para los sistemas: (a): (x_1) metilciclohexano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, (b): (x_1) metilciclohexano - (x_2) tolueno - (x_3) metanol, (c): (x_1) metilciclohexano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol, (d): (x_1) metilciclohexano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol, (e): (x_1) metilciclohexano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol y (f): (x_1) metilciclohexano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol. Líneas de unión: (●—●)

Los diagramas del equilibrio de fases entre metilciclohexano y los diferentes hidrocarburos aromáticos estudiados concuerdan con los resultados obtenidos para los sistemas metilciclohexano - (x_2) benceno - (x_3) metanol y metilciclohexano - (x_2) tolueno - (x_3) metanol reportados por Sorensen y Arlt, (1980), los cuales presentan un intervalo de miscibilidad parcial con amplitud similar, esto indica que los resultados obtenidos en el presente trabajo son confiables. El punto de pliegue se definió por el método gráfico ya descrito, los valores obtenidos son los siguientes: para el sistema (x_1) metilciclohexano -

(x_2) benceno - (x_3) metanol el punto de pliegue tiene concentraciones $x_1 = 0.368$ y $x_2 = 0.072$, para el sistema: (x_1) metilciclohexano - (x_2) tolueno - (x_3) metanol $x_1 = 0.375$ y $x_2 = 0.070$, para (x_1) metilciclohexano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol $x_1 = 0.310$ y $x_2 = 0.065$, para (x_1) metilciclohexano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol $x_1 = 0.285$ y $x_2 = 0.105$, para (x_1) metilciclohexano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol $x_1 = 0.330$ y $x_2 = 0.070$ y para (x_1) metilciclohexano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol $x_1 = 0.330$ y $x_2 = 0.075$.

Estos sistemas muestran un comportamiento similar a los sistemas mostrados previamente para el isooctano y los diferentes hidrocarburos aromáticos como se muestra en la Figura 3.6. Esto es de gran relevancia en la utilización de los datos para una nueva formulación de gasolina con metanol puesto que con el punto de pliegue máximo que se tiene para estos sistemas que corresponde al sistema con m-xileno, es de 13 % vol del aromático, entonces las normas ecológicas como ya se mencionó permiten un máximo de los aromáticos del 25 % vol, por lo tanto el metanol no presenta miscibilidad parcial en esa concentración permitida del hidrocarburo aromático. En los trabajos de Iwai et al., (1986), Higashiuchi (1987, 1990) así como en la compilación de Sorensen et al. (1979) se reportan diferentes sistemas ternarios con metanol, hidrocarburos aromáticos y parafinas o nafténicos. Se muestra que los sistemas en donde los compuestos representativos en la gasolina se estudian, presentan comportamiento similar a los estudiados en este trabajo. Por ejemplo, en sistemas con n-hexano y n-heptano presentan miscibilidad parcial alrededor del 13 % vol; con n-octano, alrededor del 23% vol y ligeramente mayor para los sistemas con n-nonano y n-decano, sin embargo, estos últimos no son representativos de gasolina ya que la concentración de estos compuestos en la gasolina es mínima. Con esto se tiene un panorama muy claro del comportamiento de fases del metanol con diferentes hidrocarburos.

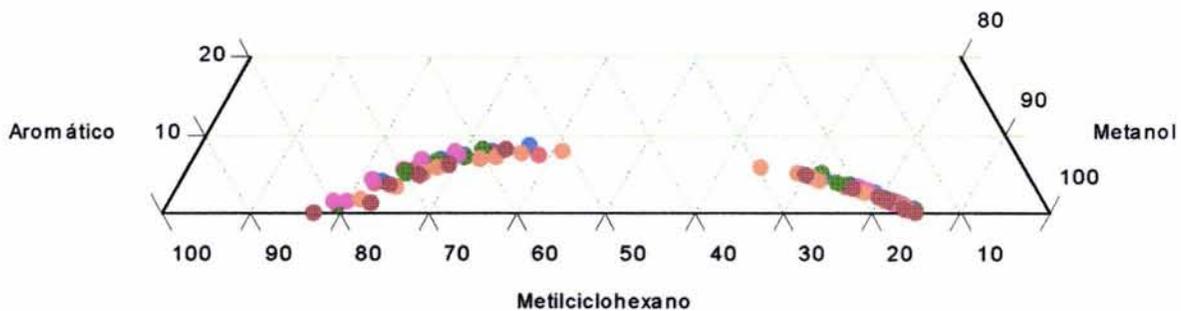


Figura 3.6. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 298.15 K, para los sistemas: (x_1) metilciclohexano - (x_2) benceno - (x_3) metanol (●); (x_1) metilciclohexano - (x_2) tolueno - (x_3) metanol (●); (x_1) metilciclohexano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol (●); (x_1) metilciclohexano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol (●); (x_1) metilciclohexano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol (●); (x_1) metilciclohexano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol (●).

Los diagramas de fases equilibrio líquido-líquido con metilciclohexano y los diferentes hidrocarburos aromáticos, presentan comportamiento similar a los diagramas de fases obtenidos con isooctano y los diferentes hidrocarburos aromáticos, por eso se infiere que

las interacciones moleculares que predominan son análogas. Cuando la concentración del hidrocarburo aromático incrementa, la fuerza de repulsión que existe entre metanol y metilciclohexano se va debilitando, a una concentración mayor de 0.1 en fracción molar del hidrocarburo aromático, esa fuerza de repulsión se vence por completo obteniendo ahora una fuerza de atracción y como consecuencia miscibilidad total del sistema, debida a las interacciones dipolo - dipolo inducido entre metanol - hidrocarburo aromático y metanol - metilciclohexano e interacción dipolo inducido - dipolo inducido entre metilciclohexano - hidrocarburo aromático.

3.2 Efecto de la temperatura en sistemas ternarios

Los estudios del equilibrio de fases líquido-líquido realizados hasta el momento en el presente trabajo y los que se encuentran reportados en la literatura son a temperatura de 298.15 K, sin embargo, debido a que se espera que estos resultados sean de interés para la formulación de gasolina, es necesario conocer el efecto de la temperatura sobre la solubilidad, por lo que es importante enlazar este estudio a las condiciones de temperatura, de las diferentes regiones del país. Entonces es importante investigar cómo la zona parcialmente miscible se modifica con cambios de temperatura. Los sistemas estudiados presentan un comportamiento de diagrama de fases líquido-líquido del tipo I, para los cuales se conoce que si la temperatura se incrementa, el diagrama de fases se modifica y en la mayoría de ellos la región parcialmente miscible se reduce y viceversa, si la temperatura disminuye el intervalo de miscibilidad parcial es mayor. Esto último favorece a la obtención de los objetivos de este trabajo, i. e. aumentar la solubilidad de los sistemas formados por compuestos representativos de la gasolina con metanol. Para conocer el comportamiento de la solubilidad de metanol con hidrocarburos en función de la temperatura, se llevaron a cabo nuevas determinaciones a temperatura diferente para algunos de los sistemas que se estudiaron previamente.

Las temperaturas en las diferentes regiones del país son (273.15 y 318.15) K, por lo que son importantes las mediciones en ese intervalo. En el trabajo de Galicia-Aguilar, (1998), se reportan resultados del ELL para los sistemas: (x_1) isooctano - (x_2) hidrocarburo aromático - (x_3) metanol, en donde el hidrocarburo aromático es benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno y etilbenceno a la temperatura de 283.15 K.

En ese trabajo se muestra nuevamente que el cambio del hidrocarburo aromático no modifica el comportamiento del diagrama de fases, es decir, la amplitud del diagrama es similar si se estudia uno u otro aromático. También en estos sistemas se muestra que con una disminución en temperatura, el intervalo parcialmente miscible es más amplio, de tal forma que el diagrama de fases presenta una región de miscibilidad parcial a partir de una concentración del hidrocarburo aromático de aproximadamente 23% vol, menor al valor permitido por las normas ecológicas las cuales admiten un máximo de 25 % vol. Con esto se muestra una vez más que el metanol es un buen prospecto para una formulación de gasolina oxigenada.

Para definir el efecto a una temperatura mayor sobre la solubilidad de los diferentes sistemas estudiados, en el presente trabajo se llevaron a cabo determinaciones de los

diagramas de fases líquido-líquido para los sistemas (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol e isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol a 303.15 K y los sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, (x_1) isooctano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol e (x_1) isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol, a 308.15 K. Como ya se ha demostrado fehacientemente, el cambio del hidrocarburo aromático o del nafténico no modifica el diagrama de fases, luego entonces a las temperaturas de (303.15 y 308.15) K, sólo se realizaron mediciones con tres hidrocarburos aromáticos para los sistemas con isooctano.

En las Tablas II.6 y II.7 se incluyen los resultados obtenidos de la concentración de las líneas de unión, a las dos temperaturas, para los sistemas estudiados. En las Figuras 3.7 y 3.8 se muestran los diagramas de fases a 303.15 y 308.15 K, respectivamente. Se aprecia la manera cualitativa y cuantitativa, cómo se modifica el intervalo de la región parcialmente miscible. Estos resultados son muy importantes, debido a que el intervalo de miscibilidad parcial es cada vez menor a medida que la temperatura se incrementa, lo cual indica que con este incremento disminuye la probabilidad de separación de fases entre los hidrocarburos representativos de la gasolina y el metanol. Además los resultados indican que a una temperatura mayor de 308.15 K es posible que ya no exista separación de fases entre estos compuestos, puesto que a 308.15 K el intervalo de miscibilidad parcial es muy corto.

A las temperaturas de 303.15 y 308.15 K se observa que con el cambio de hidrocarburo aromático, el comportamiento de un sistema a la misma temperatura no se modifica, por lo que se deduce que el comportamiento con los demás hidrocarburos aromáticos es similar a estos.

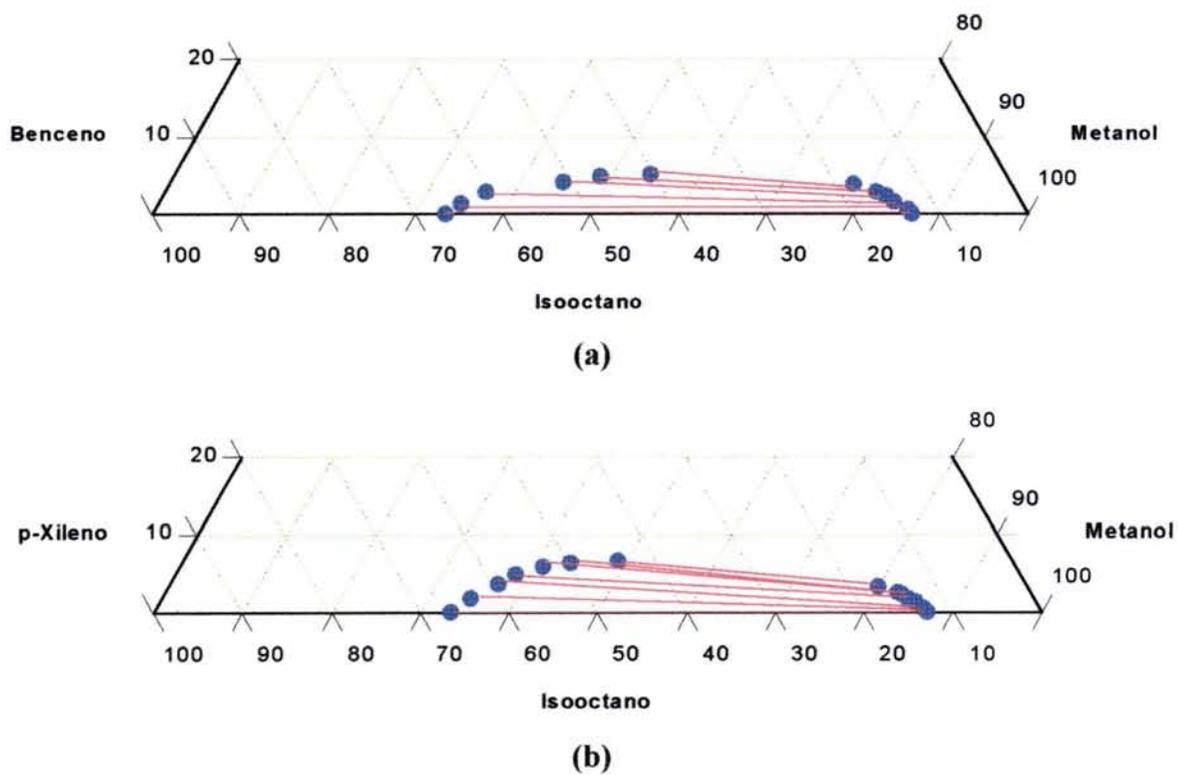


Figura 3.7. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 303.15 K, para los sistemas: **(a)**: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, **(b)**: (x_1) isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol. Líneas de unión: (●—●)

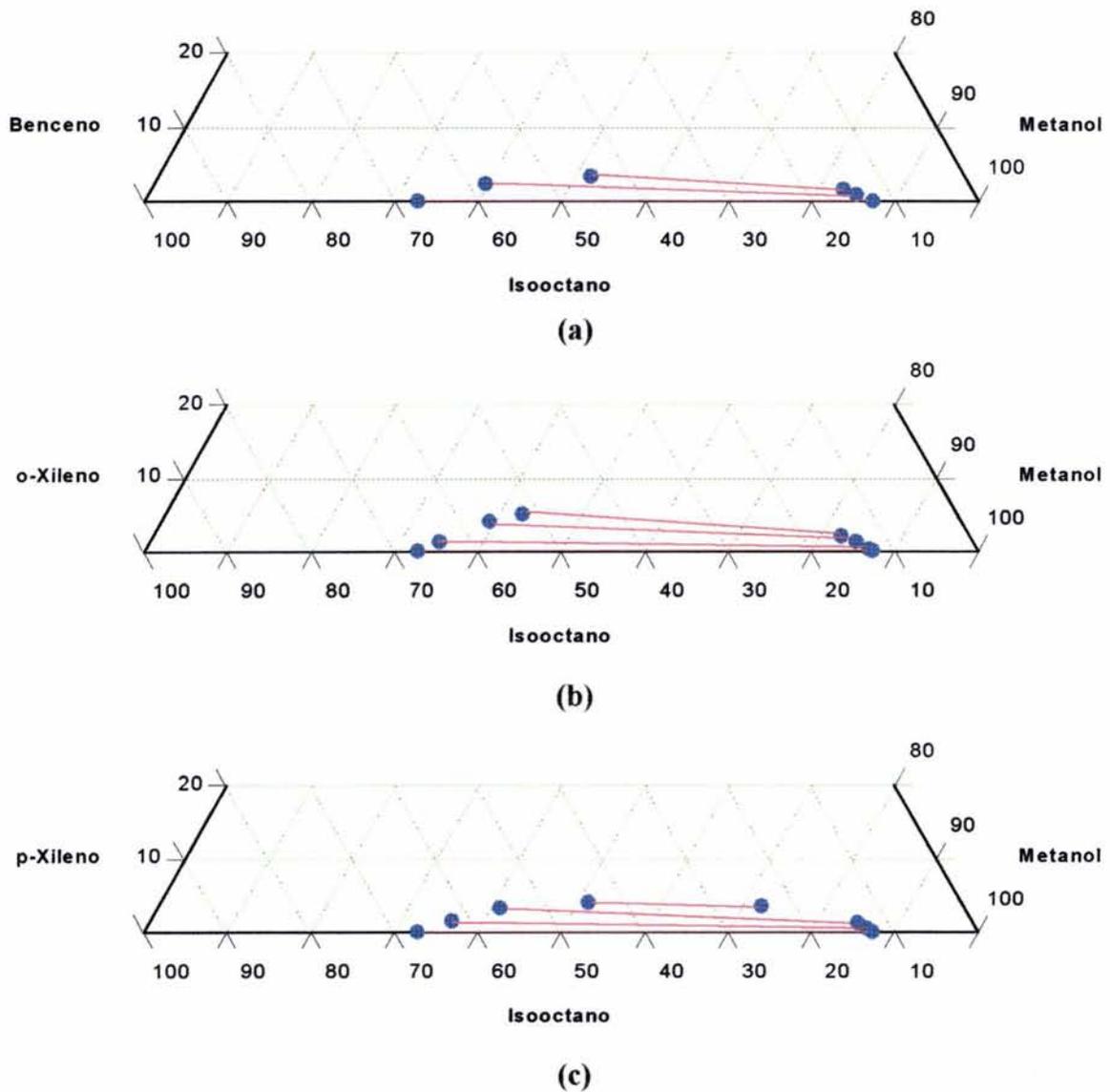


Figura 3.8. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 308.15 K, para los sistemas: **(a)**: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, **(b)**: (x_1) isooctano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol, **(c)**: (x_1) isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol, Líneas de unión: (•—•)

En la Figura 3.9 se presenta el diagrama de fases para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol como función de temperatura. Se puede visualizar claramente cómo se modifica el diagrama a medida que la temperatura cambia. En esta figura, se observa que el intervalo de la región parcialmente miscible es cada vez menor a medida que la temperatura se incrementa. A temperatura de 283.15 K, la región parcialmente miscible, tomando como variable la concentración en fracción molar del hidrocarburo aromático, tiene una concentración máxima en la fase superior (fase rica en la parafina) alrededor de 20%; mientras que a 298.15 K es de 0.8%; en 303.15 K de 0.07 % y para 308.15 K de 0.05%. Esto muestra que a mayor temperatura se tiene un intervalo bastante amplio de miscibilidad total para los hidrocarburos representativos de la gasolina en presencia de metanol.

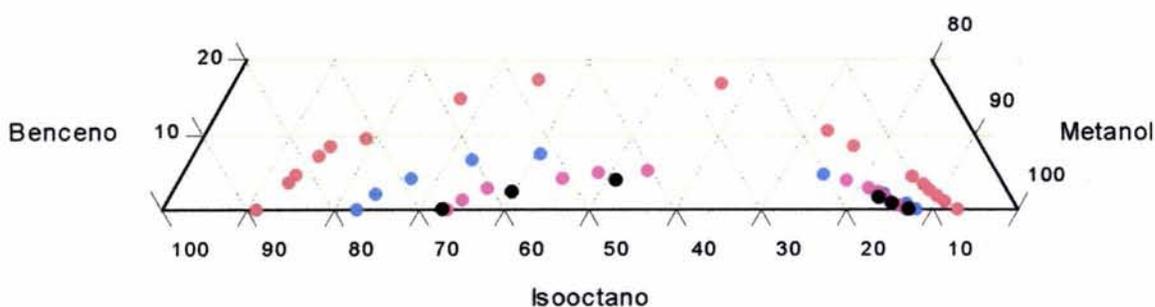


Figura 3.9. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol; a 283.15 K (●); 298.15 K (●); 303.15 K (●) y 308.15 K (●).

Se ha observado que a medida que la temperatura aumenta, la región parcialmente miscible disminuye, entonces esto indica que cuando la temperatura se incrementa existe mayor interacción entre las moléculas, el ordenamiento de estas moléculas se logra más rápido teniendo una orientación preferentemente atractiva entre los compuestos polares y no polares, debido a interacciones dipolo - dipolo inducido y consecuentemente a una fuerza de atracción para solubilizar el sistema con menor concentración del hidrocarburo aromático.

Los resultados descritos hasta el momento, muestran que los sistemas con la isoparafina como con el nafténico y los diferentes hidrocarburos aromáticos presentan un comportamiento similar, i. e. tienen gran solubilidad con metanol, por lo tanto se espera que para otros compuestos representativos de la gasolina se tenga un comportamiento similar. También como mezclas de hidrocarburos se espera un comportamiento similar, puesto que el comportamiento que va a predominar es el de los compuestos representativos que tienen gran solubilidad con el metanol.

Como función de temperatura también se espera que el intervalo de miscibilidad parcial sea parecido a los obtenidos en el presente estudio, por lo tanto se infiere que el metanol es una opción viable para una gasolina oxigenada con alto contenido de octano y con un buen funcionamiento en los automóviles.

3.3 Curvas de tolerancia de agua

Con la gran cantidad de resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido para los sistemas ternarios estudiados en la sección anterior, se ha mostrado que el metanol presenta separación de fases con los diferentes hidrocarburos aromáticos, la parafina y el nafténico, en un intervalo reducido de concentración total. En esta sección se aborda el tema de la presencia de agua con el fin de mostrar cómo se modifican los diagramas de fases anteriormente estudiados. El estudio del efecto del agua en estos sistemas condujo a otro tema de investigación de gran interés para muchas aplicaciones como es la **solubilidad** y consecuentemente el surgimiento de nuevos estudios realizados en el desarrollo de este proyecto.

Para mostrar cómo se modifican los diagramas de fases con distintas concentraciones de agua se seleccionaron dos sistemas. (w_1) isooctano - (w_2) benceno - (w_3) metanol e (w_1) isooctano - (w_2) o-xileno - (w_3) metanol, con la seguridad de que el resto de los sistemas estudiados tendrá el mismo comportamiento de fases.

En el estudio de curvas de tolerancia de agua, las unidades de concentración se dan en masa. La razón es porque con estas unidades el diagrama se desplaza hacia la izquierda como se muestra en la Figura 3.10, en donde se compara el diagrama de fases líquido-líquido para el sistema: isooctano - benceno - metanol, tanto en fracción molar (\bullet) (Tabla II.1), como en fracción masa (\bullet) (Tabla II.4). Esto permite tener un mayor margen de visualización en la región miscible para definir las curvas de tolerancia de agua. La cantidad de agua adicionada se reporta en gramos en cada una de las curvas con concentración constante de agua.

En el capítulo 2 se describió a detalle la forma de cómo llevar a cabo el desarrollo experimental para la obtención de las curvas de tolerancia de agua y en el apéndice IV se muestra el procedimiento completo para un sistema, mientras en este capítulo se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas estudiados.

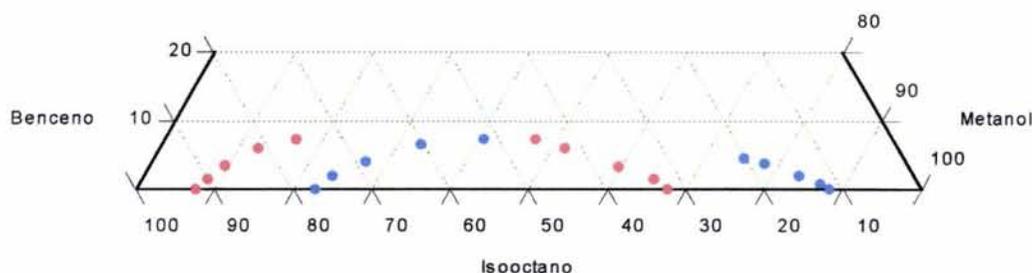


Figura 3.10. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 298.15 K, para el sistema: (w_1) isooctano - (w_2) benceno - (w_3) metanol (\bullet), (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol (\bullet)

Para el sistema (w_1) isooctano - (w_2) benceno - (w_3) metanol se determinaron las curvas de tolerancia de agua a temperatura de 298.15 K. Se seleccionaron mezclas ternarias en la región miscible, como se muestra con los símbolos marcados (\dagger) en la Figura 2.7, posteriormente a este sistema ternario se le adicionó agua hasta lograr el punto de niebla, el cual indica el límite entre la región miscible y la región de dos fases líquidas. Con la concentración de las diferentes mezclas cuaternarias, las cuales incluyen ahora al agua, se trazan curvas de tolerancia a concentración constante de agua, como las que se describen en la Figura 2.9. Por tal motivo, es necesario llevar una secuencia para identificar las diferentes concentraciones que se estudien de forma tal que se cubra todo el intervalo miscible. Una forma de hacerlo es definiendo líneas como las indicadas con las letras D, E, F y G de la Figura 2.7, que corresponden inicialmente a sistemas binarios A + B de relación de masas constante, a los que se les agrega diferentes cantidades conocidas del componente C para formar mezclas ternarias. Para el sistema estudiado, de acuerdo con la Figura 3.9 corresponden a la mezcla binaria isooctano-benceno, por ejemplo, si la mezcla binaria tiene 85 % masa de isooctano y 15 % masa de benceno entonces se tiene una proporción que se indica en el presente trabajo como (85/15), de esta forma se podrá estudiar todo el intervalo de concentración de la región miscible iniciando con las mezclas 85/15, 75/25, 60/40, 45/55, 30/70, 15/85, 5/95. Una vez seleccionadas estas concentraciones se preparan mezclas ternarias agregando cantidades conocidas de metanol, como las líneas señaladas DC, EC, FC, etc. en la Figura 2.7. Por ejemplo, si se selecciona la mezcla binaria 85/15 se preparan diferentes mezclas ternarias agregando diferentes cantidades de metanol, siguiendo una línea hasta llegar a la concentración total de metanol. A cada una de esas mezclas del sistema ternario (isooctano-benceno-metanol), se agrega agua hasta obtener el punto de niebla. La cantidad de agua se conoce por diferencia de masas, la cual se mide con una balanza analítica como se ha descrito. Se sigue el mismo procedimiento con cada una de las mezclas binarias seleccionadas para este sistema.

Definida la masa de agua necesaria para observar inmiscibilidad incipiente en un número significativo de sistemas ternarios se prepararon gráficas de masa de agua como función de masa de metanol, como la mostrada en la Figura 2.8. Cada una de las líneas mostradas en esta figura contiene los valores correspondientes a las mezclas ternarias preparadas a lo largo de cada una de las líneas seleccionadas (85/15, 75/25, 60/40, 45/55, 30/70, 15/85, 5/95, incluyendo metanol puro). Con la finalidad de obtener resultados de inmiscibilidad incipiente para valores constantes de masa de agua, es decir, racionalizar toda la información experimental obtenida, se selecciona una masa constante de agua w_1 (Figura 2.8) en el eje x (w_{agua}) y se traza una línea recta paralela al eje y (w_{metanol}), que cruza algunas de las curvas de esta gráfica, de esta forma en el cruce con cada una de ellas, se conoce la masa de metanol contenido en cada sistema ternario, de la misma forma para una masa constante de agua w_2 (Figura 2.8), se conoce la masa de metanol contenido en cada sistema ternario, y así se pueden trazar varias líneas rectas con masas constantes de agua paralelas al eje y (w_{metanol}) para conocer la masa de metanol para diferentes sistemas ternarios dependiendo de la masa constante de agua, de esta forma se obtuvieron los valores reportados en la Tabla II.8 y consecuentemente en la gráfica de curvas de tolerancia de agua de la Figura 3.11, en esta figura el número que aparece en cada curva de tolerancia corresponde a la masa constante de agua en gramos.

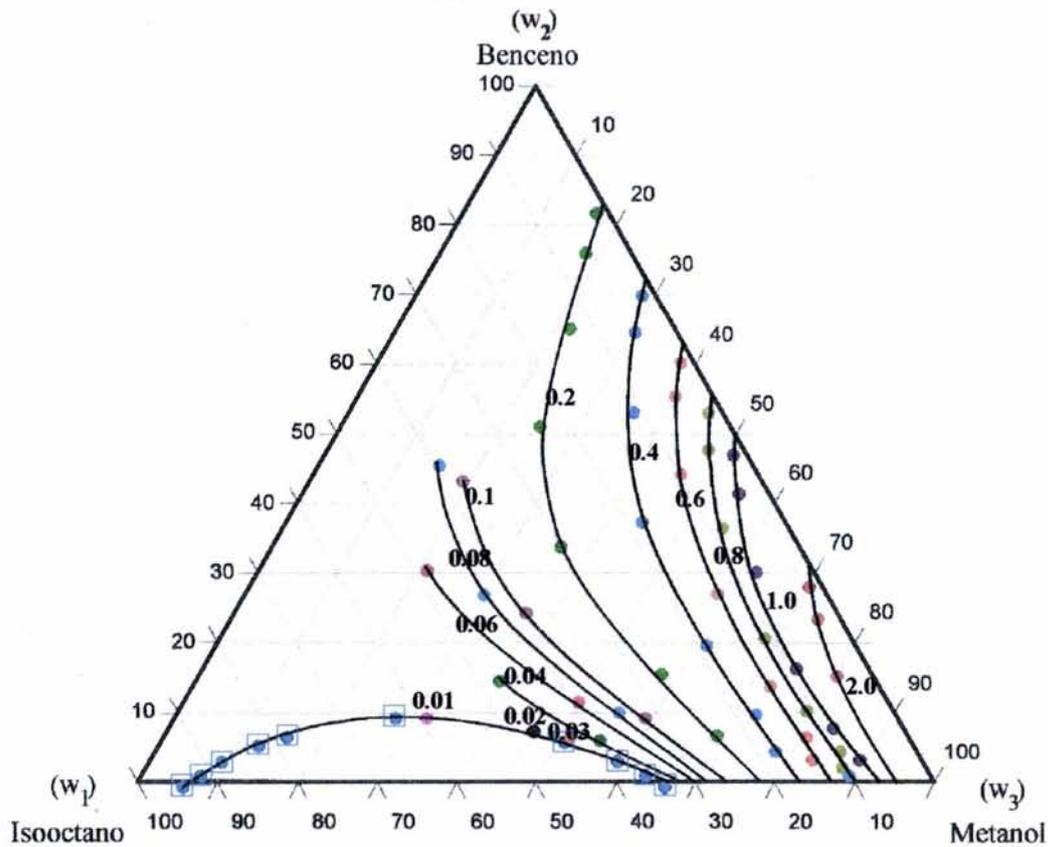


Figura 3.11. Curvas de tolerancia de agua con masa constante de agua para el sistema: (w_1) isooctano - (w_2) benceno - (w_3) metanol, a 298.15 K. Sistema sin agua (\square).

En la Figura 3.11 se observan las diferentes curvas de tolerancia de agua obtenidas experimentalmente para diferentes sistemas ternarios miscibles. La gráfica muestra que si se adiciona 0.01 ó 0.02 g de agua el diagrama de fases ternario (w_1) isooctano - (w_2) benceno - (w_3) metanol no se modifica. Sin embargo, con 0.03 g de agua la región parcialmente miscible del sistema ternario ya presenta un efecto por la presencia de agua. A partir de 0.04 g de agua, la región parcialmente miscible se modifica e incrementa a medida que la masa de agua se incrementa, disminuyendo así la región miscible hasta lograr inmiscibilidad casi total con 2 g de agua. En la Figura 3.11 debe notarse que a la izquierda de cada una de las curvas de tolerancia de agua, el sistema ternario presenta miscibilidad parcial, mientras que a la derecha se tiene miscibilidad total. Las curvas de tolerancia de agua con menor masa de agua, son las que se encuentran del lado izquierdo y a medida que la masa de agua incrementa las líneas se van desplazando hacia la derecha.

Se ha mostrado que la región de dos fases líquidas es más amplia a medida que la masa de agua se incrementa. También, la tolerancia de agua aumenta con un incremento en la concentración de metanol.

Trabajos publicados en la literatura abiertos relacionados a curvas de tolerancia de agua son muy pocos. En el trabajo de Terzoni et al. (1977) y en el de Ancillotti y Pescarollo (1971), se determinaron curvas de tolerancia para los sistemas metanol + isooctano - tolueno y metanol - gasolina (isooctano - tolueno) - EMTB. En los trabajos de Letcher et al. (1986), Hellinger et al. (1995) y Peschke y Sandler (1995), varios sistemas fueron estudiados usando agua como uno de los componentes del sistema en presencia de alcoholes y éteres. Resultados de literatura y los obtenidos en el presente estudio, muestran que es importante considerar la presencia de agua particularmente con la presencia de compuestos oxigenados tales como metanol, porque el agua incrementa la zona parcialmente miscible.

3.4 Efecto de la temperatura en curvas de tolerancia de agua

Para mostrar el efecto de la temperatura en las curvas de tolerancia de agua de sistemas ternarios, se estudiaron curvas de tolerancia de agua como función de temperatura para el sistema (w_1) isooctano - (w_2) o-xileno - (w_3) metanol a (283.15, 298.15 y 308.15) K y de los resultados de los diagramas de fases de los sistemas ternarios discutidos en secciones anteriores, se define que se tendrá el mismo comportamiento para sistemas con diferentes hidrocarburos aromáticos.

En las Tablas II.9, II.10 y II.11 se encuentran los valores obtenidos de la concentración en por ciento en masa de los diferentes compuestos del sistema para las tres temperaturas, respectivamente. Las mezclas estudiadas en la región miscible se eligieron de forma similar que para el sistema anterior, en donde se parte del binario isooctano-o-xileno, con concentraciones de acuerdo con la relación (isooctano - o-xileno) de: 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, a la temperatura de 283.15 K y a las temperaturas de 298.15 y 308.15 K, las relaciones fueron: 80/20, 60/40, 40/60, 20/80.

En las Figuras 3.12, 3.13 y 3.14 se presentan de manera gráfica los resultados experimentales obtenidos, de curvas de tolerancia de agua para cada una de las temperaturas estudiadas, también se muestran los resultados del sistema ternario sin agua (w_1) isooctano - (w_2) o-xileno - (w_3) metanol en fracción masa (puntos azules con recuadro ). Las curvas de tolerancia de agua mostradas cubren un intervalo de masa de agua de 0.02 a 2 g de agua.

La Figura 3.12 muestra que a la temperatura de 283.15 K una masa de agua de 0.02 g sí modifica el diagrama de dos fases, debido a que éste presenta un intervalo más grande de miscibilidad parcial. Nuevamente para este sistema se muestra que a medida que la masa de agua se incrementa, la miscibilidad del sistema disminuye.

A la temperatura de 298.15 K para el sistema (w_1) isooctano - (w_2) o-xileno - (w_3) metanol, correspondiente al diagrama de la Figura 3.13, se observa que una masa de 0.02 g de agua ya presentan influencia sobre el diagrama de fases y su efecto es notoriamente importante a medida que la cantidad de agua se incrementa, reduciendo en gran proporción la zona miscible. Por último, para la temperatura de 308.15 K, el diagrama de fases ternario presenta una región parcialmente miscible reducida como ya se había mencionado

previamente. Sin embargo, se observa en la Figura 3.14 como el agua modifica el intervalo parcialmente miscible con tan solo 0.02 g de agua, de tal forma que la adición de agua a los sistemas ternarios, cuyo comportamiento es de tipo I, pueden llegar a tener un comportamiento tipo II con una región de miscibilidad total reducida.

Un comportamiento similar se esperaría para los otros sistemas ternarios con los hidrocarburos aromáticos estudiados en presencia de agua.

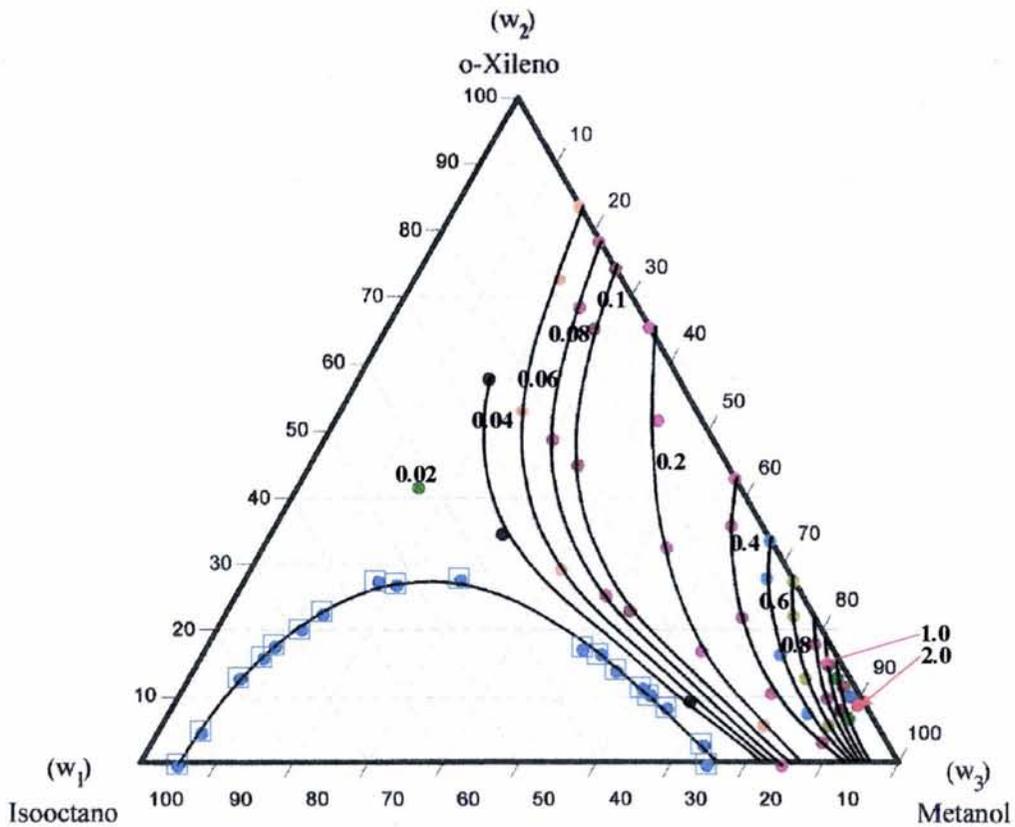


Figura 3.12. Curvas de tolerancia de agua con masa constante de agua para el sistema (w_1) isooctano - (w_2) o-xileno - (w_3) metanol, a 283.15 K.
Sistema sin agua (□).

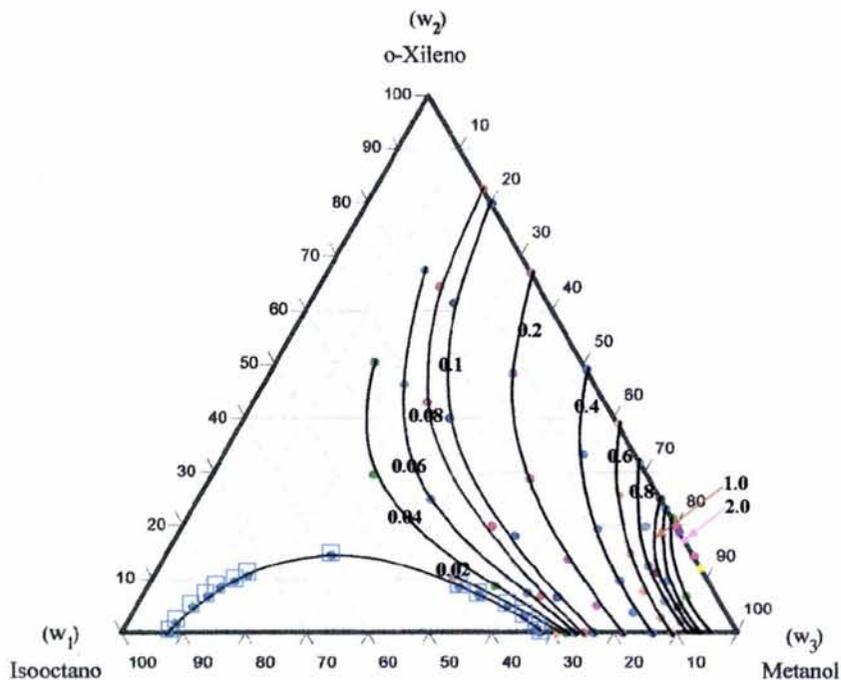


Figura 3.13. Curvas de tolerancia de agua con masa constante de agua para el sistema (w_1) isooctano - (w_2) o-xileno - (w_3) metanol, a 298.15 K.
Sistema sin agua (■).

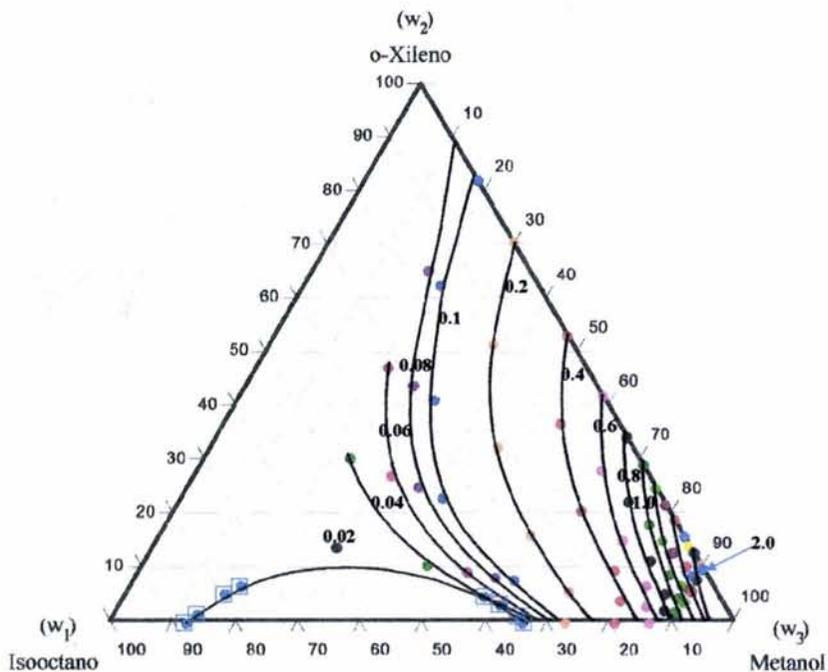


Figura 3.14. Curvas de tolerancia de agua con masa constante de agua para el sistema (w_1) isooctano - (w_2) o-xileno - (w_3) metanol, a 308.15 K.
Sistema sin agua (■).

Cuando el agua forma parte de los sistemas ternarios antes mencionados, es decir, un sistema cuaternario formado por: isooctano-benceno-metanol-agua, se tiene un sistema no ideal. Se observó de las curvas de tolerancia de agua que a mayor concentración de agua se incrementa la no idealidad del sistema, esto se debe a que agua y metanol son compuestos polares, por lo que existe una fuerza de atracción por interacciones dipolo-dipolo entre estas dos sustancias, el agua tiene un momento dipolar de 1.85 Debyes (Tabla II.20) y el metanol tiene momento dipolar de 2.7 Debyes. La interacción dipolo-dipolo generalmente es débil, como las moléculas de agua son pequeñas pueden acercarse más que las moléculas más grandes, por lo que pueden atraerse fuertemente con las moléculas de metanol. Debido a la presencia del hidrógeno y del oxígeno de estos compuestos se genera una fuerza mayor de atracción denominada puentes de hidrógeno, por lo tanto existe una fuerte atracción entre estas dos moléculas que las hace miscibles. Esta fuerza de atracción agua-metanol hace que con isooctano, que tiene un dipolo inducido, se genere una interacción dipolo-dipolo inducido y que en consecuencia (agua-metanol)-isooctano sean miscibles en cierto intervalo del diagrama de fases, sin embargo, se muestra que a medida que la concentración de agua se incrementa los puentes de hidrogeno son más fuertes, por lo que es más difícil vencerlos para lograr una fuerza de atracción (agua-metanol)-isooctano. Debido a esto el intervalo parcialmente miscible, tiene mayor amplitud con mayor masa de agua en el sistema. Esta misma explicación se aplica para benceno, que si bien en el sistema ternario a baja concentración de benceno, se logrará una fuerza de London permitiendo al sistema ser miscible en un gran intervalo, en el sistema cuaternario predomina la fuerza de repulsión, por lo que el sistema requiere mayor concentración de benceno para que conjuntamente con el isooctano se tenga una atracción con las moléculas de agua y de metanol para vencer así la fuerza de repulsión y lograr la miscibilidad del sistema.

Como función de temperatura se observa que entre mayor sea ésta, existe mayor interacción de las moléculas debido a interacciones dipolo-dipolo inducido a baja concentración de isooctano y benceno, de forma que la miscibilidad parcial se presente en una región menor. A menor temperatura las interacciones por puentes de hidrogeno son las que prevalecen entre metanol y agua prevalece y es más fuertes a mayor concentración de agua.

Para este sistema se presentan fuerzas débiles de atracción de van der Waals y fuerzas de repulsión en la región parcialmente miscible.

3.5 Sistemas cuaternarios como función de la concentración de agua

En la sección 3.3 se mostró, a partir de curvas de tolerancia de agua, que con una masa pequeña de agua, la influencia sobre los diagramas de fases es notable. En el presente estudio es importante conocer con mayor detalle el comportamiento de los diagramas de fases de estos sistemas con alguna concentración específica de agua, ya que efectuar un estudio de todas las concentraciones implica un trabajo muy extenso. En el presente trabajo se seleccionaron dos concentraciones de agua: 10 y 20 % masa en metanol, es decir, se estudiaron los sistemas: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [90 %masa metanol + 10 %

masa agua] e (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 %masa metanol + 20 % masa agua], el primero se midió a 298.15 K y el segundo a 298.15 y 308.15 K. La concentraciones de agua seleccionadas son relativamente grandes comparadas con las concentraciones que podrían estar presentes en la gasolina, no obstante, se consideran para mostrar que con estas concentraciones de agua, el diagrama de fases se modifica en gran proporción y posteriormente se puede incrementar notablemente la solubilidad con la adición de un co-disolvente o un tensoactivo, entonces, a una concentración menor de agua, el efecto en la separación de fases será menor y consecuentemente el sistema multicomponente se solubilizará más fácilmente.

La calibración cromatográfica para estos sistemas se realizó de la misma forma que para los sistemas ternarios, teniendo las precauciones necesarias debido a que se esperaban diagramas con miscibilidad parcial muy amplia de acuerdo con los resultados de las curvas de tolerancia, es decir, la calibración se lleva a cabo para una región de miscibilidad total muy reducida. Después de realizar las mediciones, los valores de la calibración corresponden a los reportados en la Tabla I.8 para 10 % masa agua en 90 % metanol y 20 % masa agua en 80 % masa metanol.

Teniendo las curvas de calibración, se procede a la determinación experimental del equilibrio de fases líquido-líquido como ya se describió. En este caso se prepara primero la mezcla metanol-agua y después se preparan las concentraciones globales del sistema multicomponente para cada una de las líneas de unión. Los resultados obtenidos del equilibrio de fases para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno- (x_3) [90 %masa metanol + 10 % masa agua], a 298.15 K, son aquellos de la Tabla II.12.

El diagrama correspondiente a estos datos se presenta en la Figura 3.15, en una gráfica triangular con una coordenada que corresponde a la concentración de metanol - agua, es decir, se tiene un sistema pseudoternario. El sistema presenta un diagrama de fases tipo I, con un intervalo de miscibilidad parcial muy amplio de manera que es cercano a un diagrama tipo II. En esta gráfica se observa el efecto que el 10 % masa de agua en 90 % metanol ejerce sobre la mezcla ternaria, de tal forma que el diagrama tipo I, el cual presenta un intervalo de miscibilidad parcial reducido como se mostró en la Figura 3.2, ahora con 10 % masa de agua en metanol, presenta un diagrama de fases con mayor amplitud del intervalo parcialmente miscible como se observa en la Figura 3.15, sin embargo, sigue siendo del tipo I.

Si la concentración de agua se incrementa a 20% masa en 80 % metanol se espera un diagrama de fases con un intervalo de concentración parcialmente miscible más amplio, para comprobar esto, se llevó a cabo la determinación experimental para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 %masa metanol + 20 % masa agua], los resultados se incluyen en la Tabla II.13.

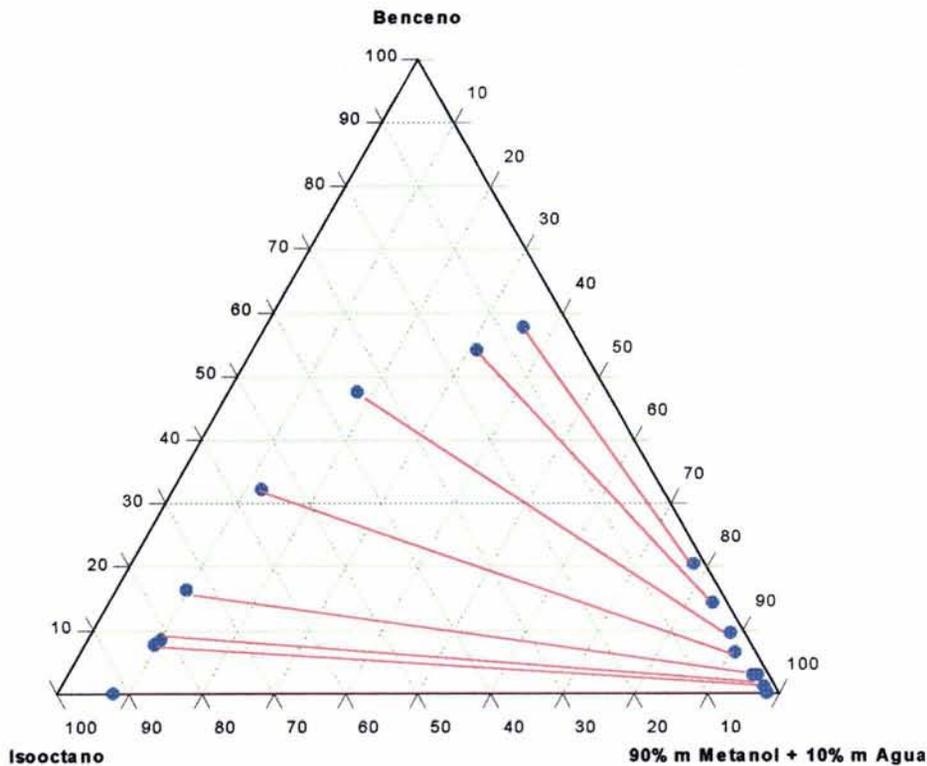


Figura 3.15. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [90 % masa metanol + 10 % masa agua], a 298.15 K.

En la Figura 3.16 se presenta la gráfica correspondiente a este sistema en donde se observa que efectivamente a una concentración mayor de agua, la separación de fases está dada en un intervalo más amplio de concentración a la misma temperatura, de manera que el diagrama de fases es del tipo II, presentando dos pares de compuestos parcialmente miscibles y cuya región parcialmente miscible es tipo banda. Ésto se debe principalmente a que se tienen compuestos de diferentes polaridades, como se muestra en la Tabla II.20. La mezcla agua 20 % masa - metanol 80 % masa es miscible ya que ambos son compuestos polares, sin embargo, esta mezcla de metanol-agua con isooctano, compuesto no polar, presenta miscibilidad parcial, lo mismo sucede entre la mezcla metanol-agua y benceno, lo que explica el comportamiento del diagrama de tipo II, es decir, cada uno de los compuestos que se estudian tienen estructura química y tamaño molecular diferentes, lo cual hace que existan diferencias en su polaridad. Los compuestos polares son solubles preferentemente en otros compuestos polares (Riddick y Bunger, 1980). Entonces, la influencia que ejerce el agua sobre el diagrama de fases ternario es grande, como se muestra entre las Figuras 3.2 y 3.16.

Es conveniente notar que la concentración original de 10 ó 20 % masa de agua adicionada a metanol, corresponde a diferentes concentraciones de agua cuando el

equilibrio bifásico se alcanza. Se observa de los resultados en las Tablas II.12 y II.13 que la concentración de agua en la fase rica en hidrocarburo es siempre menor que en la fase rica en metanol, es decir, la fase rica en hidrocarburo es altamente hidrofóbica y la fase rica en metanol es altamente hidrofílica, para todas las líneas de equilibrio estudiadas.

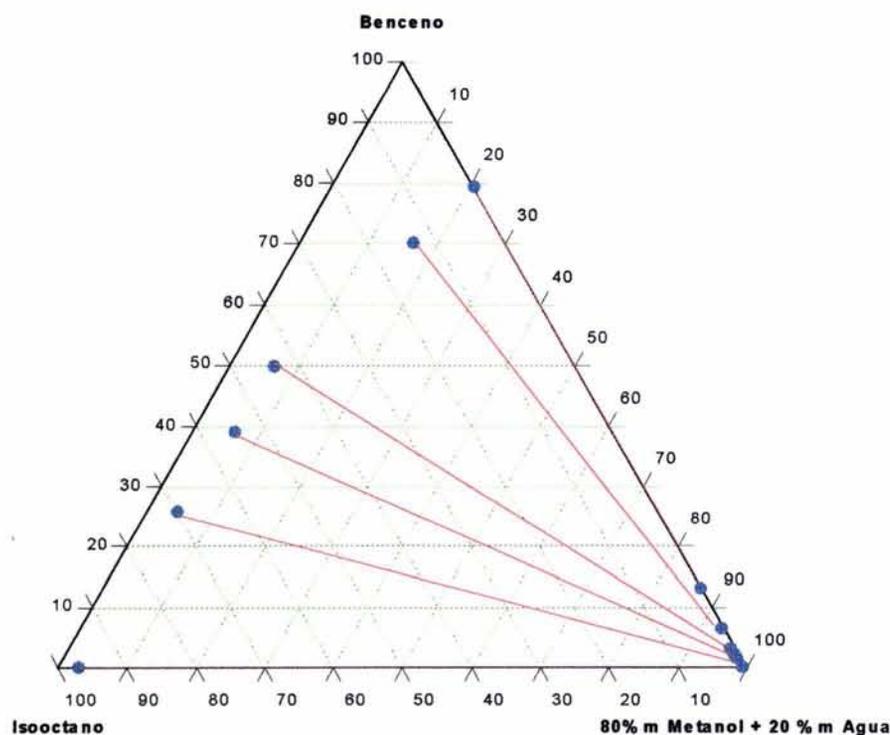


Figura 3.16. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], a 298.15 K.

Como se observa de las Figuras 3.15 y 3.16, los diagramas de fases líquido-líquido presentan una zona muy amplia de miscibilidad parcial debido a la presencia de agua. Se conoce que el metanol y el agua son miscibles debido a una gran fuerza de atracción como son los puentes de hidrógeno, fuerza de atracción que gobierna sobre la interacción dipolo-dipolo inducido con la molécula de benceno, de manera que no exista interacción entre benceno y metanol-agua, lo que provoca la no idealidad del sistema. Entre metanol e isooctano existe una fuerza de atracción en un intervalo reducido de concentración en el cual son miscibles debido a interacciones dipolo-dipolo inducido, sin embargo, la fuerza por puentes de hidrogeno entre metanol y agua predomina dando como resultado una fuerza neta repulsiva, como consecuencia el gran intervalo parcialmente miscible que presenta éste sistema.

Relacionando las Figuras 3.15 y 3.16 con la Figura 3.11, se observa que los diagramas con 10 y 20 % masa de agua en metanol corresponden a una curva de tolerancia de agua mayor de 2 g de agua, la cual sería una de las máximas concentraciones de agua que se podría estudiar, ya que a una concentración mayor el diagrama de fases presentaría una zona de inmiscibilidad casi total, por lo que tal vez ya no sería posible definirla.

3.6 Sistemas cuaternarios como función de la temperatura

Para los sistemas ternarios y curvas de tolerancia de agua, se ha estudiado su comportamiento como función de la temperatura, en este caso se muestra el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], a temperatura de 308.15 K. La curva de calibración utilizada para este sistema es la misma que para 298.15 K, cuyos valores están contenidos en la Tabla I.8. En la Tabla II.14, se incluyen los resultados obtenidos para el ELL y en la Figura 3.17 el diagrama de fases correspondiente. En este diagrama se muestra que el efecto de temperatura no es significativo, puesto que el intervalo de miscibilidad parcial es ligeramente menor que a la temperatura de 298.15 K, presentado en la Figura 3.16. Esto puede deberse a la influencia del agua, ya que la concentración adicionada es muy grande de acuerdo con las curvas de tolerancia de agua. Se observa que este sistema con respecto a la Figura 3.11, correspondería a una curva de tolerancia mayor de 2 g de agua, por lo que el sistema es no ideal.

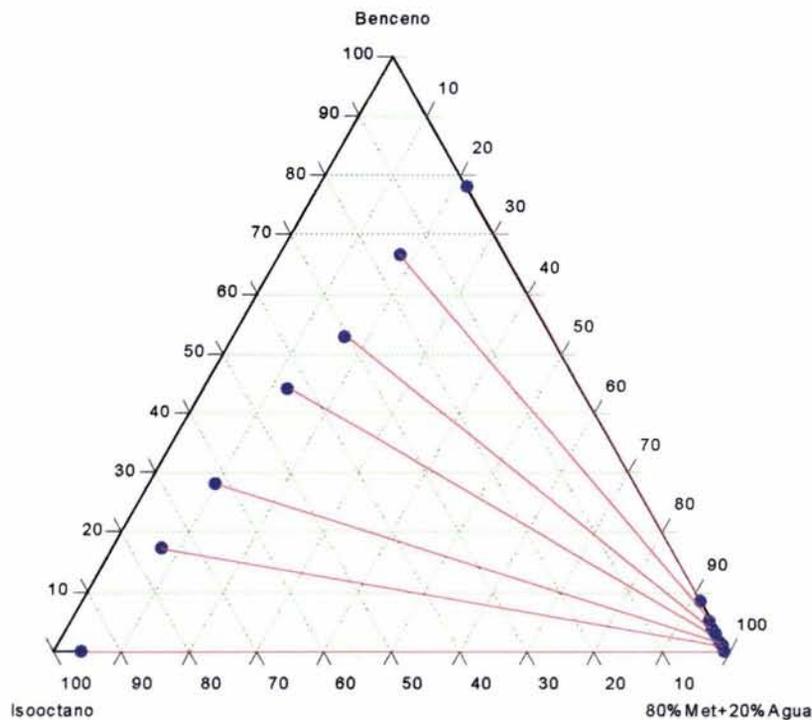


Figura 3.17. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], a 308.15 K.

3.7 Sistemas quaternarios

Dentro de los varios métodos que pueden emplearse para incrementar la solubilidad de algún sistema que presente miscibilidad parcial líquido-líquido a una temperatura dada, se encuentra la adición de una sustancia ajena al sistema original. Esta adición puede incrementar la solubilidad por medio de diferentes mecanismos, dos de ellos son: (1) co-disolución y (2) solubilización.

3.7.1 Co-disolución como función de la concentración

La co-disolución es el término asociado con sistemas en los cuales se emplea un co-disolvente para incrementar la solubilidad de una sustancia deseada. Se conoce que una mezcla de dos disolventes efectivos distintos puede tener propiedades disolventes que exceden las de cada uno individualmente (Gauter, 1999; Shinoda y Becher, 1974).

La adición de otro componente al sistema bajo estudio incrementa la complejidad del mismo, pero al mismo tiempo, esta complejidad permite disminuir la región parcialmente miscible, por lo que el fenómeno de solubilidad toma efecto y se puede lograr solubilizar el sistema aún con la gran concentración presente de agua. En el trabajo de Melpolder (1985), se presenta un estudio con diferentes co-disolventes (etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y ter-butanol), con concentración de 5 % vol en el sistema metanol - agua-gasolina. Se aprecia de sus resultados que isobutanol (2-metil-1-propanol) es el co-disolvente con mayor efecto de solubilidad, sin embargo, no existe un diagrama de fases completo para definir si efectivamente la presencia del co-disolvente solubiliza la región parcialmente miscible. Por esa causa, es de interés para este trabajo el tratar de disminuir la región parcialmente miscible con la presencia de un co-disolvente. De acuerdo con los resultados de Melpolder, se seleccionó al isobutanol como co-disolvente.

Para determinar el equilibrio de fases líquido-líquido de sistemas multicomponentes en presencia de un co-disolvente, como primer paso se necesita la realización de la calibración por el método de análisis cromatográfico como ya se ha explicado, es importante señalar que para este sistema la calibración se llevó a cabo con mezclas del sistema multicomponente, lo que implica una gran dificultad para la obtención de la misma, la dificultad incrementa debido a que las mezclas para dicha curva, se preparan en la región miscible y éste es muy reducido. Los resultados se incluyen en la Tabla I.9 para cada uno de los componentes que forman el sistema.

Los resultados experimentales del equilibrio de fases líquido-líquido en presencia del co-disolvente se obtuvieron a las concentraciones de 5 y 15 % en masa a la temperatura de 298.15 K, para el sistema isooctano - benceno - [80 % masa metanol + 20 % masa agua].

En la Figura 3.16 se presentó el diagrama de fases isooctano - benceno - [80 % masa metanol + 20 % masa agua]. Se seleccionaron puntos de concentración total conocida sobre diferentes líneas de unión y se adicionó a cada punto 5 % masa de co-disolvente. En la Tabla II.15 se presentan los valores experimentales de las líneas de unión del sistema con 5 % masa de co-disolvente obtenidos a 298.15 K. En la tabla se reportan la concentración de

isooctano, benceno y la mezcla agua - metanol, sin embargo, la influencia de isobutanol, está presente, como se muestra con los resultados que a continuación se describen.

En la Figura 3.18, se muestra el diagrama de fases del sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 %masa metanol + 20 % masa agua] + 5 % masa isobutanol, en donde se aprecia cómo el intervalo parcialmente miscible disminuye en gran proporción con respecto del mostrado en la Figura 3.16, no obstante sigue siendo un diagrama del tipo II.

Se observa de este diagrama como el isobutanol logra mayor solubilidad del sistemaseudoternario (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 %masa metanol + 20 % masa agua]. La solubilidad del sistema se lleva a cabo porque al adicionar isobutanol al sistemaseudoternario, provoca mayor interacción de las moléculas, que es precisamente el mecanismo de la co-disolvencia, entonces con esa movilización de moléculas existe un nuevo ordenamiento de cargas, debido al nuevo campo eléctrico que produce el isobutanol (co-disolvente). El isobutanol al ser miscible con benceno, isooctano y metanol y solamente parcialmente miscible con agua, hace que todos los compuestos interactuen más fácilmente, entonces los puentes de hidrógeno que forman metanol-agua, interactúan con el dipolo de isobutanol incrementando la atracción de los tres compuestos, además el isobutanol es soluble en isooctano y benceno de manera que existen fuerzas de atracción que permiten la solubilidad del sistema en cierto intervalo en donde las fuerzas de atracción son debidas a puentes de hidrógeno entre metanol, agua e isobutanol; interacciones dipolo-dipolo inducido debido a las fuerzas de dispersión de London entre isobutanol-metanol- agua y benceno y entre isobutanol-metanol- agua e isooctano; por lo tanto existen diversas fuerzas de atracción cuya suma de fuerzas dan como resultado una fuerza atractiva en cierto intervalo de tal forma que solubiliza el sistema. Sin embargo, en el intervalo de concentración de las mezclas en donde se tiene miscibilidad parcial, no se logra un ordenamiento de las moléculas no polares para tener cargas atractivas hacia los puentes de hidrógeno por lo cual es parcialmente miscible en ese intervalo.

Con el fin de lograr mayor solubilidad de la región parcialmente miscible se llevó a cabo la medición experimental del sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 15 % masa isobutanol. En la Tabla II.16 se reportan los valores experimentales de las diferentes líneas de unión en cada fase, a la temperatura de 298.15 K.

En la Figura 3.19 se presenta el diagrama del equilibrio líquido-líquido para este sistema, a 298.15 K. En esta gráfica se aprecia sorprendentemente que el intervalo parcialmente miscible disminuye notablemente de tal forma que se cuenta ahora con un diagrama del tipo I.

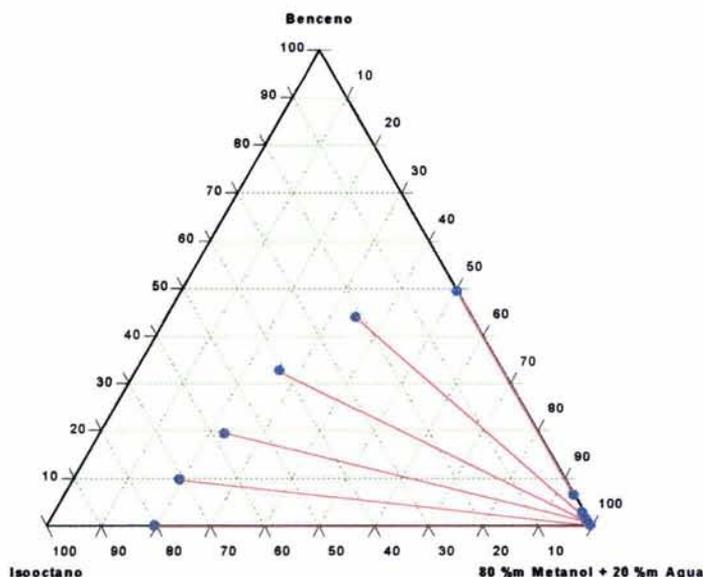


Figura 3.18. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 5 % masa isobutanol, a 298.15 K.

Para este sistema se observa el mismo efecto que para el sistema anterior, es decir, la mayor solubilidad se tiene para la fase rica en el hidrocarburo y menor para la fase hidrofílica, el mecanismo es también por co-disolución, de forma como se describe para el sistema anterior. Como la concentración de isobutanol para este sistema es mayor, existe una mayor interacción de las moléculas, el isobutanol por ser un compuesto polar, interactúa con el puente de hidrógeno que hay entre agua y metanol logrando mayor solubilidad, además debido a la mayor interacción de las moléculas, un nuevo ordenamiento produce interacciones dipolo-dipolo inducido entre los compuestos polares y no polares, que dan como resultado mayor fuerza de atracción y por lo tanto solubilidad del sistema en un mayor intervalo, principalmente en la fase superior.

De manera directa se realizó la prueba en una de las líneas de equilibrio (con concentración de isooctano 0.0045, benceno 0.0170, agua 0.6414 y metanol 0.3372 en la fase inferior, y para la fase superior; isooctano 0.6976, benceno 0.2583, agua 0.0366 y metanol 0.0076) y se definió que el sistema se logra solubilizar totalmente con una concentración máxima de 20 % de isobutanol. Esto es un gran avance en la investigación sobre la solubilidad de sistemas parcialmente miscibles.

En la Figura 3.20, se muestra el diagrama de fases líquido-líquido del sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) y se compara con los diagramas que contienen 5 y 15 % masa de isobutanol. Se aprecia cómo aumenta la solubilidad del sistema a medida que la concentración del co-disolvente se incrementa.

La presencia del co-disolvente (isobutanol) no modifica la forma de reparto del agua en los diferentes sistemas, es decir, la mayor concentración de agua se encuentra en la fase rica en metanol y la menor concentración de agua se tiene en la fase rica en hidrocarburo.

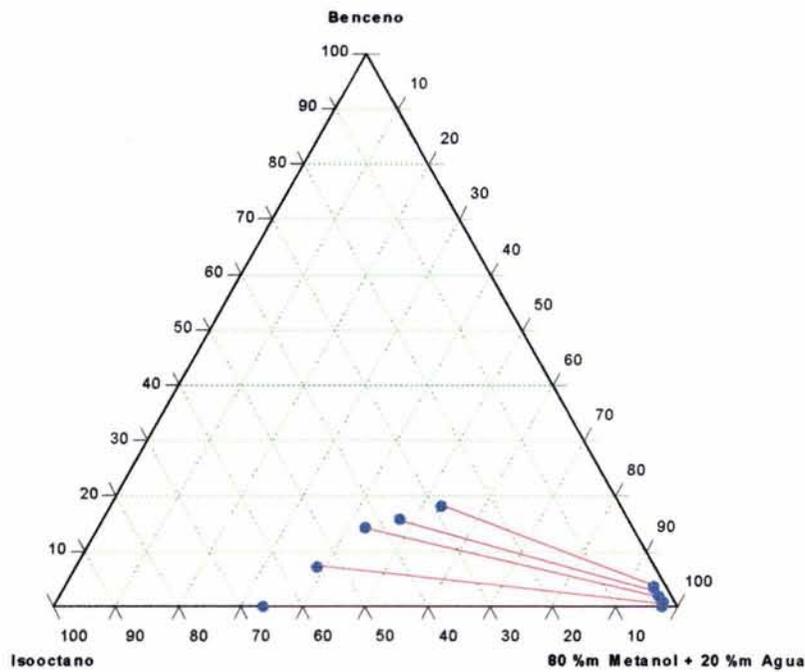


Figura 3.19. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 15 % masa isobutanol, a 298.15 K.

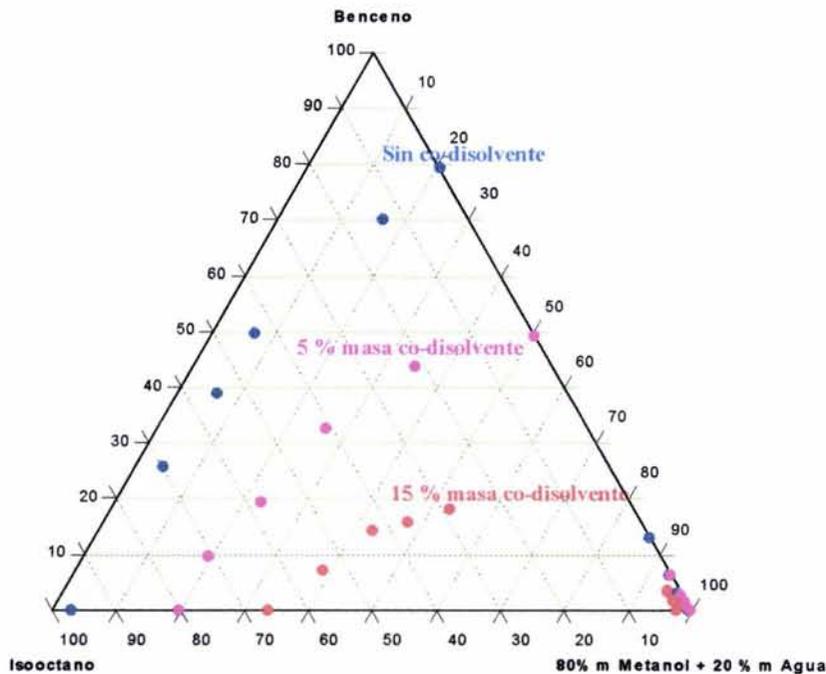


Figura 3.20. Comparación de la región parcialmente miscible para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], con respecto al mismo sistema con 5 y 15 % masa de co-disolvente, a 298.15 K.

Con los resultados obtenidos, se ha mostrado la eficiencia del co-disolvente para obtener mayor solubilidad del sistema.

En una formulación de gasolina con metanol la concentración de agua debe de ser mucho menor a la estudiada en este trabajo, por lo que el intervalo en donde se presente esa separación de fases entre metanol y la gasolina será reducido, entonces con una concentración menor del co-disolvente estudiada en este trabajo, el sistema se solubilizará. Por lo tanto nuevamente se concluye que el metanol puede utilizarse para la formulación, sin preocuparse de la separación de fases, aún cuando el agua pudiera infiltrarse ya que isobutanol permitirá la solubilidad de metanol con gasolina.

Hasta el momento se ha investigado la eficiencia de un co-disolvente (isobutanol) en la solubilidad de sistemas parcialmente miscibles en presencia de agua. Los resultados experimentales revelan claramente que el co-disolvente aumenta la solubilidad del sistema, de manera que la región de miscibilidad parcial se reduce significativamente. Con el fin de continuar con la investigación para solubilizar los sistemas estudiados, se abordó otro tema igualmente importante como lo es el fenómeno de solubilización, que se muestra con los siguientes resultados.

3.7.2 Solubilización como función de la concentración

La solubilización es un mecanismo que se presenta cuando se tiene la formación de una seudofase (micela) la cual tiene propiedades disolventes diferentes a las del sistema original. En el mecanismo de solubilización se utiliza un tensoactivo para lograr la concentración micelar crítica (cmc) para la formación de micelas a partir de las cuales se da el proceso de solubilización como se describe en los antecedentes (Shinoda y Becher, 1974). Por tal motivo en el presente trabajo se estudiaron los sistemas: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 5% masa de tensoactivo y (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 15% masa de tensoactivo. El tensoactivo seleccionado fue el sulfosuccinato de bis(2-etil hexil) sodio (AOT), por las características que este tensoactivo presenta para solubilizar compuestos que inicialmente son parcialmente miscibles, como se ha mencionado.

Al igual que para los otros sistemas, se necesitaría de una curva de calibración para la determinación de la concentración de cada uno de los componentes en el equilibrio, sin embargo, se ha explicado previamente que para estos sistemas no fue necesario realizar una nueva curva de calibración para la respuesta del detector del cromatógrafo, debido a que el tensoactivo no se analiza, por lo que se utilizó la calibración del sistema cuaternario con 20 % masa de agua.

Para el estudio de los sistemas con tensoactivo, en el intervalo parcialmente miscible del diagrama de la Figura 3.16, se seleccionaron diferentes puntos de concentración total para cada una de las líneas mostradas en ese diagrama, posteriormente se agregó a cada una de esas concentraciones 5 % masa de AOT, para definir el efecto que esta cantidad de tensoactivo produce sobre el diagrama de fases.

En la Tabla II.17 se presentan los resultados de las líneas de equilibrio para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 5% masa de tensoactivo AOT, se aprecia que la concentración del tensoactivo no se reporta, no obstante, se encuentra presente en el sistema. Por lo tanto, las concentraciones en el equilibrio mostradas en la Tabla II.17 son diferentes con respecto a las mostradas en la Tabla II.13. En la Figura 3.21, se aprecia el diagrama de fases correspondiente, se puede observar que con esa cantidad de tensoactivo no existe un cambio notable con respecto al diagrama de fases de la Figura 3.16. Es posible que el tensoactivo a esa concentración se quede acumulado en la interfase, de tal forma que el efecto que produce sobre el diagrama cuaternario es mínimo, dejando al sistema con un intervalo de miscibilidad del mismo orden, o bien que con esa cantidad de tensoactivo no se llegue aún a la concentración micelar crítica y consecuentemente no forma micelas inversas que permitan la solubilización del agua-metanol en la fase rica en hidrocarburo.

En este sistema con tensoactivo, la partición de los componentes mantiene el mismo comportamiento, el agua permanece preferentemente en la fase rica en metanol, la concentración de isooctano en la fase inferior es muy pequeña en todas las líneas de equilibrio, al igual que para el diagrama sin tensoactivo (Figura 3.16) y benceno preferentemente se distribuye en la fase superior, aunque la concentración de este componente son las que tienen mayor variación dependiendo del intervalo de miscibilidad parcial que presente el sistema, a diferencia del agua y metanol cuya variación es menor de un sistema a otro.

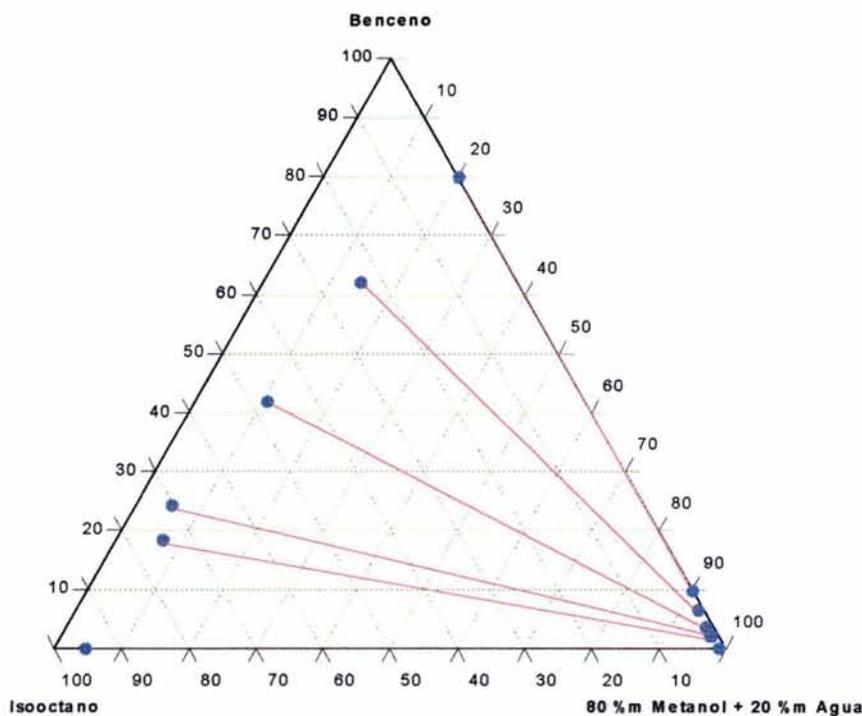


Figura 3.21. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 5 % masa AOT, a 298.15 K.

Con la idea de seguir investigando si el AOT podía aumentar la solubilización del sistema, se llevó a cabo el mismo estudio adicionando ahora una cantidad de 15 % masa de tensoactivo a cada una de las concentraciones globales, de cada una de las líneas del diagrama de fases de la Figura 3.16, a la temperatura de 298.15 K. Los resultados de concentración para las líneas de equilibrio se presentan en la Tabla II.18. Con la concentración de 15 % masa del tensoactivo adicionada al sistema, se presentó un cambio notario sobre la región parcialmente miscible, de manera que se tiene aumento en la solubilización del sistema, convirtiéndose nuevamente en un diagrama tipo I, como se muestra en la Figura 3.22. Al igual que para el sistema anterior la concentración de AOT no se reporta, sin embargo, el efecto del tensoactivo está presente como se muestra en la figura correspondiente.

Haciendo una comparación entre los dos sistemas con diferente concentración de tensoactivo, como se muestra en la Figura 3.23, es notorio que con 15% masa de tensoactivo existe mayor solubilización en el sistema. Esto muestra que a mayor concentración de tensoactivo es posible una mayor formación de micelas que atrapen al agua y al metanol y consecuentemente mayor solubilización.

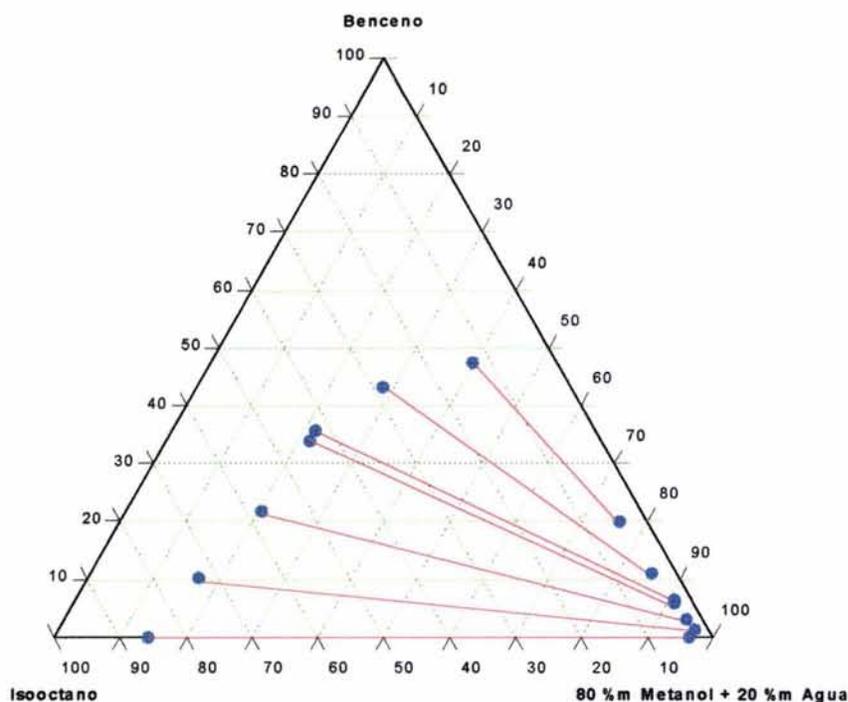


Figura 3.22. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 15 % masa AOT, a 298 K

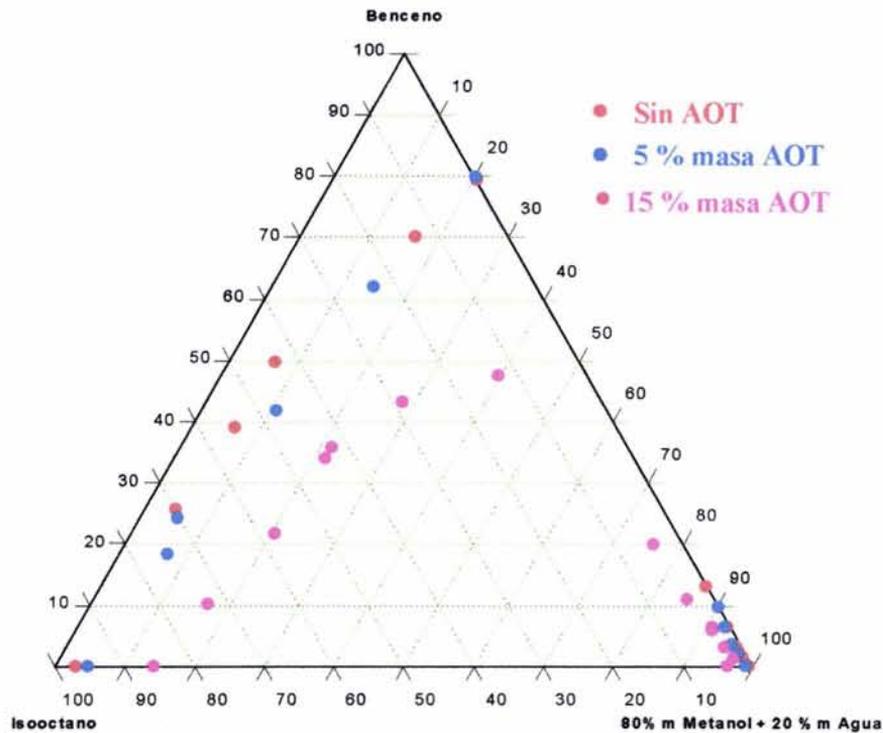


Figura 3.23. Comparación de la región parcialmente miscible para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], con respecto al mismo sistema con 5 y 15 % masa de AOT, a 298.15 K.

3.7.3 Efecto de temperatura en el fenómeno de solubilización

Para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) aromático - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua), se mostró que la temperatura no tenía influencia sobre el diagrama de fases. Para definir si en los sistemas con tensoactivo la temperatura provoca algún cambio, se determinó experimentalmente el diagrama de fases para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) aromático - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 15 % AOT, a 308.15 K.

En la Tabla II.29 se encuentran los resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido para este sistema y en la Figura 3.24 el diagrama correspondiente.

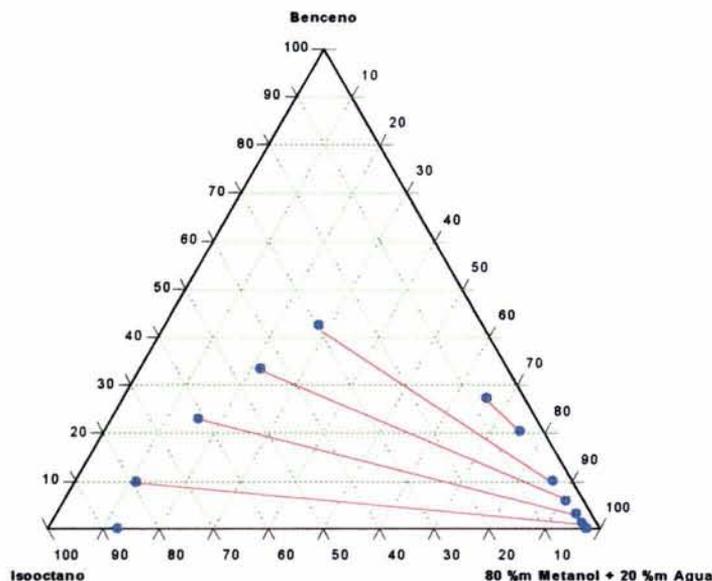


Figura 3.24. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 15 % masa AOT, a 308.15K

Los resultados muestran que a mayor temperatura el cambio mostrado sobre el diagrama de fases es muy pequeño por lo que se puede decir que la temperatura no influye de manera importante para estos sistemas.

En el presente trabajo se ha mostrado que el AOT (sulfosuccinato de bis(2-etilhexil) sodio), solubiliza el sistema. El AOT produce el fenómeno de solubilización y la forma como éste se lleva a cabo es por el mecanismo de la formación de micelas inversas. El AOT es un tensoactivo que forma micelas inversas en disolventes polares, en el cual las cabezas polares del tensoactivo están colocadas hacia el interior de la micela, rodeando al o a los componentes polares y las cadenas de hidrocarburos proyectadas hacia el disolvente no polar como se muestra en la Figura A.4. La característica más importante de las micelas inversas es su capacidad para encapsular agua y de esa forma solubilizar el sistema [Riter et al. 1997; Nandi et al. 2000 y Hazra y Sarkar, 2001].

La localización exacta en la micela en la cual ocurre la solubilización, es llamado el foco de solubilización y varía con la naturaleza del material solubilizado, el foco de solubilización es de gran importancia porque refleja el tipo de interacción que ocurre en el sistema. Los sitios de solubilización son obtenidos con equipos especializados como espectroscopia infrarrojo (FT-IR) (Rosen, 1978).

Para conocer la estructura de las micelas, en el artículo de Zhuo et al. (2002) se utilizaron las técnicas de transformadas de Fourier de espectroscopia infrarrojo (FT-IR), por medio del cual investigaron los estados del agua y la conformación del AOT en el sistema AOT-isooctano-agua. De acuerdo con el modelo de González-Blanco et al. (1997) mencionado en este trabajo, las moléculas del agua tiene cuatro diferentes estados en la micela como se muestra en la Figura 3.25.

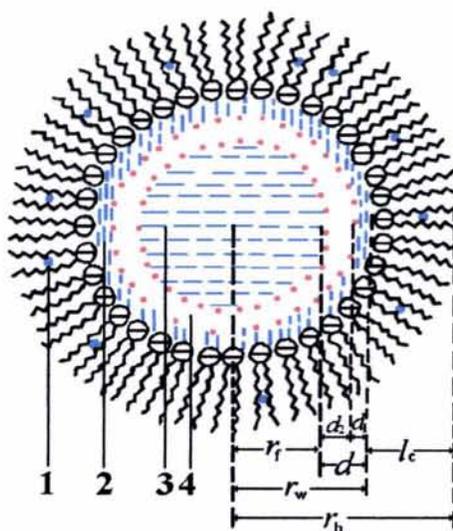


Figura 3.25. Esbozo de la estructura de la micela inversa con los cuatro estados del agua para el sistema AOT A/Ac

En la Figura 3.25 se observa que el primer estado del agua se encuentra entre las colas del tensoactivo, es decir, el agua se encuentra en la parte hidrofóbica del tensoactivo (1), el segundo estado se encuentra en la frontera con el grupo sulfato, o sea muy cercano a la parte hidrofílica del tensoactivo (2). El tercer estado del agua es llamado el estado libre y es el agua que se encuentra en el centro de la micela (3); por último el cuarto estado del agua es localizado en el límite del agua con el lado opuesto del ion de sodio (4). En la figura también se observa el radio que ocupa el agua libre (r_f), el radio del agua dentro de la micela (r_w) y el radio total de la micela (r_h). El agua es solubilizada principalmente entre los estados (2)-(4) y (3) es decir, entre la frontera del agua con el tensoactivo y el agua dentro de la micela. El número de enlaces de moléculas de agua incrementa gradualmente y el número de moléculas de agua libre se incrementa enormemente con el incremento del contenido de agua, mientras el agua atrapada en las colas del tensoactivo permanece constante. El incremento del agua dentro de la micela se debe principalmente al grado de disociación de la cabeza polar del tensoactivo dentro del grupo sulfato y los iones libres de sodio que se van disociando gradualmente, hasta disociarse completamente e incrementando el contenido de agua. El grado de disociación corresponde a la cantidad de agua que puede solubilizar. Generalmente incrementa el tamaño de las micelas a medida que la cantidad que se solubiliza incrementa.

Mediciones de Infra Rojo (IR) muestran que tres o cuatro moléculas de agua pueden formar puentes entre el grupo sulfato y los iones de sodio en las micelas inversas de AOT, básicamente las moléculas de agua son fuertemente enlazadas a la pared de la micela inversa a través de los iones de sodio Na^+ . El metanol hace el mismo efecto y en bajos valores de la relación de moléculas (agua/metanol) se tienen fuertes enlaces de hidrógeno entre las moléculas de (agua/metanol) con las paredes de la micela, en valores altos de las

moléculas (agua/metanol) los enlaces de hidrógeno con el grupo sulfo SO_3^- de AOT disminuye. Por lo tanto se tendrá mayor solubilización de (agua/metanol) cuando los enlaces de hidrógeno disminuyen Hazra et al. (2002).

La interacción en las micelas es por enlaces de hidrógeno (enlaces H), o atracción dipolo-dipolo entre los grupos polares de solubilizante y el tensoactivo. Al formarse estas micelas en el equilibrio de fases líquido-líquido, es como si no se tuviera la presencia de agua, entonces el hidrocarburo interactúa con las colas del tensoactivo que es precisamente la parte hidrocarbonada, entonces el sistema se solubiliza.

De acuerdo con los compuestos que forman el sistema estudiando y la adición del tensoactivo, se considera que se forman micelas inversas, esto permite aumentar la solubilización, aunque hay que considerar que la concentración de agua adicionada al sistema es grande por lo que la solubilización no es total, sin embargo, la región de miscibilidad parcial disminuye notablemente. Si la concentración de agua fuera menor, el diagrama de fases tendría un intervalo de miscibilidad parcial también más pequeño de acuerdo con las curvas de tolerancia y consecuentemente el efecto que tanto el **co-disolvente** como el **tensoactivo** tendrían sería favorable para solubilizar el sistema y así tener la región de interés con miscibilidad total. Esto hace que en un sistema gasolina-agua-metanol-tensoactivo ó co-disolvente se solubilice cuando la concentración de agua sea mínima. Estos resultados son de gran relevancia par una formulación de gasolina con metanol porque no existiría separación de fases entre gasolina y metanol, por tanto metanol es un buen prospecto para esta aplicación.

3.8 Tensión interfacial líquido-líquido

Para comprender cómo se lleva a cabo el aumento de la solubilidad, se estudia el fenómeno de tensión interfacial, la cual es una de las propiedades básicas que ayudan al entendimiento de transferencia de masa para diferentes sistemas que dan origen a la coagulación de gotas, separación de fases, solubilización, etc. En el presente proyecto, el interés por estudiar la tensión interfacial es con el fin de interrelacionar esta propiedad con líneas de equilibrio del diagrama de fases líquido-líquido de sistemas que presentan separación de fases con y sin co-disolvente o tensoactivo. En este trabajo se determinó la tensión interfacial para los sistemas: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80% masa metanol + 20% masa agua), (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80% masa metanol + 20% masa agua) + 5 % masa isobutanol, (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80% masa metanol + 20% masa agua) + 15 % masa isobutanol, (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80% masa metanol + 20% masa agua) + 5 % masa AOT y (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80% masa metanol + 20% masa agua) + 15 % masa AOT, a 298.15 K.

La metodología experimental utilizada es la ya descrita anteriormente, por lo que brevemente se describen algunos detalles importantes. Se decidió medir la tensión interfacial de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido que ya se habían medido. Se prepararon los sistemas correspondientes, se llevan al equilibrio, una vez que se alcanza el equilibrio, se obtienen muestras de cada una de las fases saturadas. Parte de la substancia se

utiliza para medir los valores de densidad, los cuales son requeridos para la determinación de tensión interfacial, el resto de la substancia se utiliza para obtener los valores de tensión interfacial utilizando el método de gota pendiente, con una precisión de ± 0.5 mN/m.

Para las mediciones de densidad, se calibró previamente el densímetro con heptano a 298.15 K, utilizando agua, gas nitrógeno y etilenglicol como substancias de referencia. El valor de densidad experimental para heptano fue de 0.6789 g/cm^3 , el de literatura (Donahve y Bartell, 1952; Backes et al. 1990) es de 0.6795 g/cm^3 , lo que da como resultado 0.09 % de error relativo. Posteriormente se midió la densidad de las dos fases en equilibrio del sistema propanonitrilo - dodecano, a 298.15 K, que es el sistema que se utilizó como sistema de referencia en la determinación de tensión interfacial. El valor de tensión interfacial obtenido fue de 1.82 mN/m que es el valor correspondiente al de literatura. Una vez calibrados tanto el densímetro como el tensiómetro se llevaron a cabo las mediciones experimentales para los sistemas multicomponentes.

En la Tabla A.6 se incluyen los valores de la tensión interfacial de los compuestos utilizados en este trabajo, se observa que a excepción de isobutanol los demás compuestos tienen un valor de tensión interfacial del mismo orden. El isobutanol presenta un valor bajo de 2 mN/m, lo cual se reflejará en los resultados del presente trabajo.

Primero se llevó a cabo la determinación experimental para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, cuyo diagrama se mostró en la Figura 3.2. Este sistema presenta un intervalo parcialmente miscible muy pequeño, entonces se prepararon los sistemas correspondientes a cada línea de unión y al formar la gota para medir la tensión interfacial se observó que en las líneas cercanas al punto crítico, la gota tenía una forma más esférica que alargada y al tratar de definir el valor de tensión interfacial no fue posible debido a que no se tenía la forma adecuada para hacer su evaluación, por lo que sólo se midió el valor para las dos primeras líneas de equilibrio. Cerca del punto de pliegue el valor de la tensión interfacial es muy pequeño, puesto que justamente en el punto de pliegue es cero [Backes et al. (1990)] y como la región de miscibilidad parcial para este sistema es muy reducida, entonces no fue imposible determinar los valores cercanos a este punto. En la Tabla II.21 se encuentran los valores de densidad y tensión interfacial para las dos líneas de este sistema.

Se continuó con la medición de tensión interfacial para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80% masa metanol + 20% masa agua], a 298.15 K. El diagrama de fases correspondiente a este sistema es el mostrado en la Figura 3.16. La miscibilidad parcial está definida en un intervalo muy amplio, es un diagrama tipo II y no presenta un punto de pliegue por lo que es posible medir la tensión interfacial para cada una de las líneas de unión que definen el diagrama. Se cuenta con seis líneas de unión y se numeran de acuerdo con el diagrama que se muestra en la Figura 3.26. Para cada una de las líneas se midió la densidad en cada fase saturada. Los valores tanto de densidad como de tensión interfacial se reportan en la Tabla II.22.

El valor experimental de tensión interfacial para la línea 1 correspondiente a la mezcla pseudoternaria (x_1) isooctano - (x_3) (80% masa metanol + 20% masa agua) tiene un valor de 7.55 mN/m y la tensión interfacial va disminuyendo a medida que las línea de unión se

acercan a la línea 6 con un valor de 1.41 mN/m, como se muestra en la Figura 3.27. Estos resultados pueden explicarse cualitativamente, por medio de la existencia de una limitada transferencia de materia a través de la interfase del sistema de la línea de unión 1, debido a la elevada barrera energética existente en la interfase. Así mismo, el sistema de la línea de unión 6 presenta mayor transferencia de materia, como consecuencia de una barrera energética que presenta debido a una mayor acumulación de hidrocarburo en la interfase, dando como resultado un valor de tensión interfacial menor.

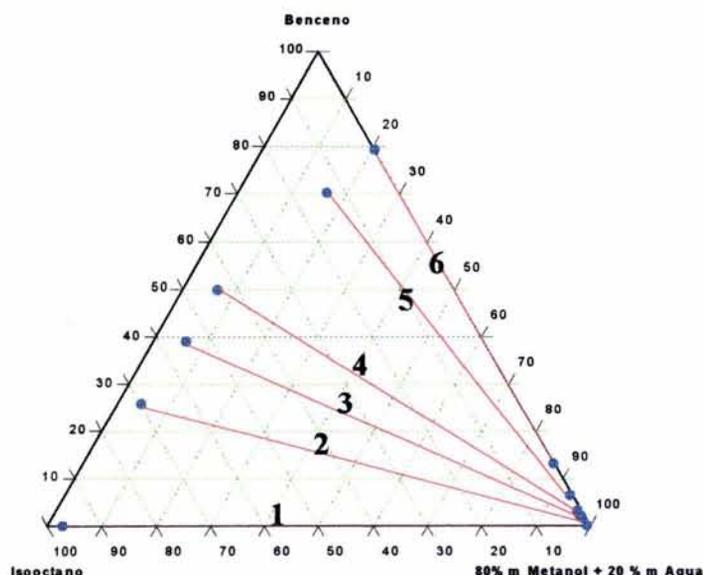


Figura 3.26. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], a 298.15 K.

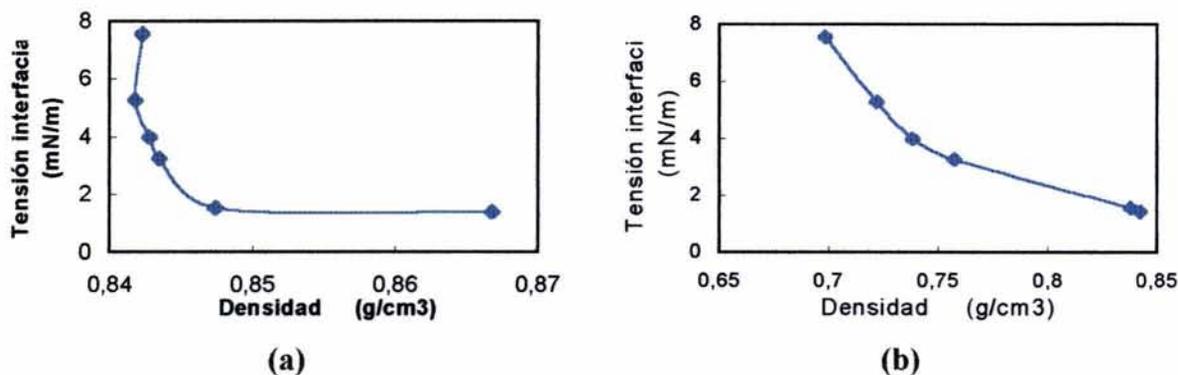


Figura 3.27. Valores experimentales de tensión interfacial como función de la densidad para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], a 298.15 K.
 (a) Fase inferior, (b) Fase superior

Las 6 líneas de unión del sistema cuaternario (Figura 3.26) se tomaron como base y a cada una de ellas se le agregó el co-disolvente o el tensoactivo en diferentes concentraciones y se evaluó su tensión interfacial. A continuación se reportan los resultados obtenidos experimentalmente.

Para los sistemas. (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80% masa metanol + 20% masa agua) + 5 % masa isobutanol e (x_1) isooctano + (x_2) benceno + (x_3) (80% masa metanol + 20% masa agua) + 15 % masa isobutanol mostrados en las Figuras 3.18 y 3.19, se obtuvieron los resultados experimentales de densidad y tensión interfacial, los cuales se reportan en las Tablas II.23 y II.24, respectivamente.

Los resultados obtenidos de tensión interfacial para los sistemas con 5 y 15 % masa de isobutanol se muestran en las Figuras 3.28 y 3.29, en las cuales se observa el efecto que el isobutanol produce sobre la tensión interfacial del sistema.

Para el sistema con 5 % masa de isobutanol, en la línea 1 la tensión interfacial disminuye en 39 % de su valor con respecto al sistema sin isobutanol, su valor sin co-disolvente es de 7.6 mN/m y con el co-disolvente su valor es de 4.6 mN/m. Para la línea 2 disminuye 52 %, de 5.3 mN/m a 2.6 mN/m, para la línea 3 disminuye 45 % de 4 mN/m a 2.2 mN/m, en la línea 4, disminuye 50 % de 3.3 mN/m a 1.6 mN/m, para la línea 5, disminuye 75 % de 1.6 mN/m a 0.4 mN/m y para la línea 6, disminuye 86 % de 1.4 mN/m a 0.20 mN/m. Se observa de los resultados que la presencia de isobutanol disminuye en gran proporción la tensión interfacial debido a que es un compuesto que con agua tiene un valor de 2 mN/m (Tabla A.6). Al ser el agua el único compuesto del sistema con el que el isobutanol forma miscibilidad parcial y la tensión interfacial entre estos dos compuestos es baja se produce el mecanismo de co-disolvencia y entonces hay mayor interacción de las moléculas, de tal forma que la región parcialmente miscible se solubiliza.

La tensión interfacial disminuye a medida que la concentración de benceno incrementa, por lo que esta propiedad juega un papel importante en el fenómeno de solubilidad, puesto que a medida que la tensión interfacial disminuye se tiene mayor solubilidad, como se muestra en el diagrama de la Figura 3.18.

Para el sistema con 15 % masa isobutanol, el valor de tensión interfacial se abate en un 83 % para la línea 1, 90 % para la línea 2 y 3 y 91 % para la línea 4 con respecto al sistema base. Para la línea 4 con respecto de la línea 1, la tensión interfacial disminuye 96 % de un valor de 1.3 a 0.2 mN/m. Nuevamente se debe al valor de tensión interfacial de isobutanol con agua ya que el único compuesto con el isobutanol forma miscibilidad, por consiguiente al disminuir la tensión superficial del agua que es de 72 mN/m a 2 mN/m logra que todos los compuestos interactúen más fácilmente de tal forma que se logra la solubilidad del sistema. Para este sistema como la región parcialmente miscible es más reducida el valor de tensión interfacial es aún menor que para 5 % de isobutanol en las diferentes líneas de equilibrio. Entonces para el sistema en presencia de isobutanol se tiene mayor interacción de las moléculas por el mecanismo de co-disolvencia, debido a la disminución de la tensión interfacial en la que intervienen fuerzas atractivas de van der Waals y puentes de hidrógeno que solubilizan el sistema. En la región parcialmente miscible existen fuerzas de repulsión, debido a que no se logra vencer la tensión interfacial completamente.

Para el sistema con 5 % masa de co-disolvente no se tiene punto de pliegue, sin embargo, la región parcialmente miscible se reduce en gran proporción y en la línea 6 el valor de la tensión interfacial es pequeño. Para el sistema con 15 % masa del co-disolvente si se tiene punto crítico, sin embargo, la determinación de las líneas de equilibrio muy cercanas a ese punto son inestables lo que dificulta su determinación, por lo que solamente se cuenta con 4 valores de esta propiedad con valor de 0.3 mN/m para la línea 4, el cual es muy cercano a cero. En las Figuras 3.28 y 3.29 se presentan las gráficas de tensión interfacial como función de la densidad para los sistemas con 5 y 15 % masa de isobutanol y en la Figura 3.30, la comparación de resultados entre el sistema base y los sistemas 5 y 15 % masa de isobutanol, en donde se observa claramente la disminución de la tensión interfacial con el incremento de concentración de isobutanol.

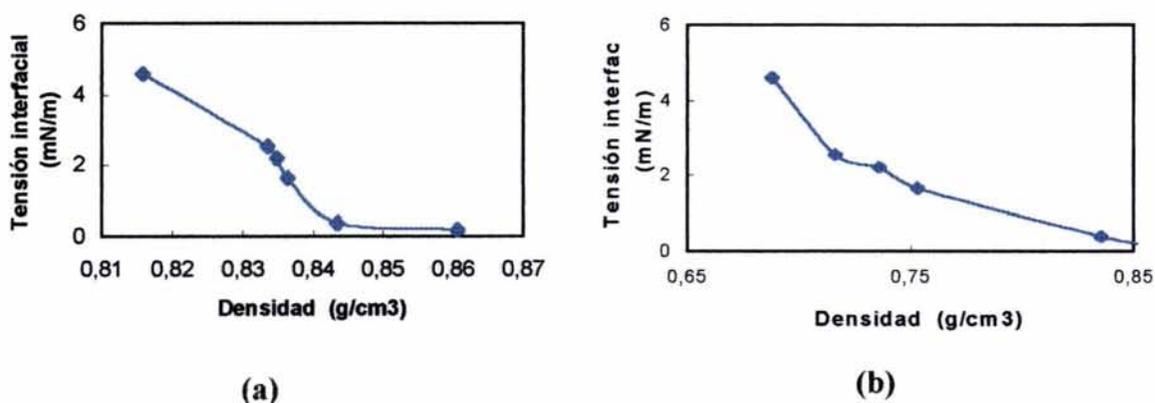


Figura 3.28. Valores experimentales de tensión interfacial como función de la densidad para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 5 % masa isobutanol, a 298.15 K.
(a) Fase inferior, **(b)** Fase superior

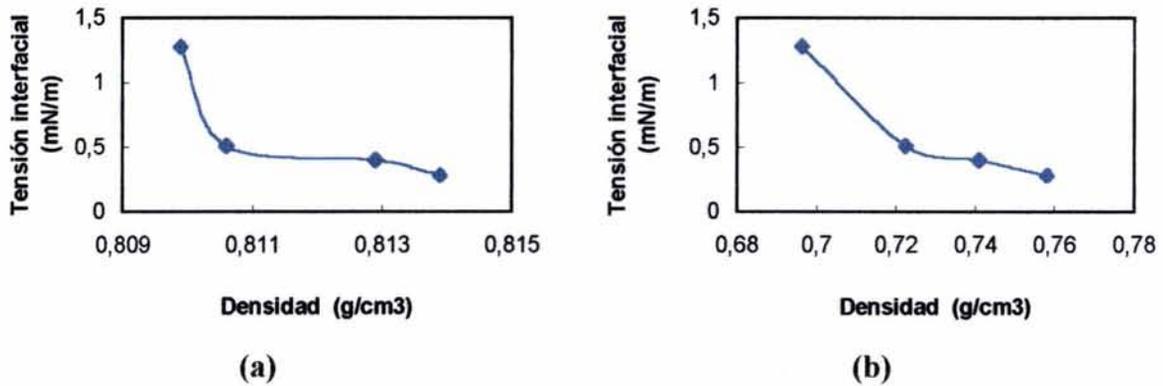


Figura 3.29. Valores experimentales de tensión interfacial como función de la densidad para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) [80 % masa metanol + 20 % masa agua] + 15 % masa isobutanol, a 298.15 K.

(a) Fase inferior, (b) Fase superior

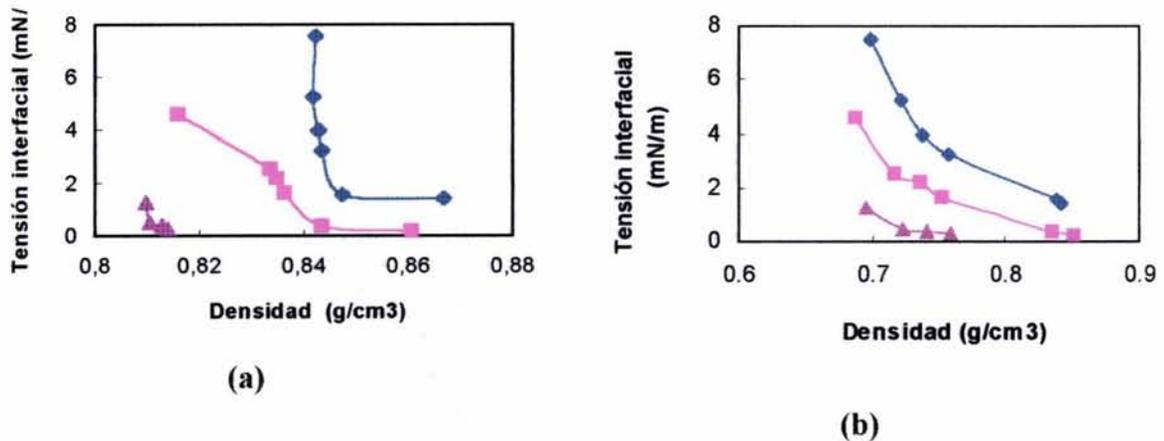


Figura 3.30. Comparación de resultados experimentales de tensión interfacial como función de la densidad para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) (90 % masa metanol + 20 % masa agua) (◆); (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 5 % masa isobutanol (■) y (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 15 % masa isobutanol (▲), a 298.15 K: (a) Fase inferior, (b) Fase superior

Continuando con el estudio se obtuvieron valores de tensión interfacial, para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) (80% masa metanol + 20% masa agua) + 5 % masa AOT e (x₁) isooctano + (x₂) benceno + (x₃) (80% masa metanol + 20% masa agua) + 15 % masa AOT, para cada una de las líneas de unión del sistema base. Para el sistema con 5 % de AOT los resultados experimentales se reportan en la Tabla II.25 excepto para la

línea 6 , debido a que en esa línea de equilibrio el sistema con esta concentración de AOT se hace miscible, por lo tanto no se tiene un valor de tensión interfacial.

En la Figura 3.31 se muestra la gráfica de tensión interfacial como función de la densidad para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 5 % masa AOT para ambas fases. Para este sistema también se observa que la tensión interfacial disminuye y si se compara con el sistema con 5 % isobutanol, los valores para este sistema son menores en 50 % con respecto a la línea 1. Con respecto al sistema base, la tensión interfacial disminuye en 70%. El valor de la tensión interfacial es menor por la presencia de un tensoactivo que con el co-disolvente.

Para el sistema con 15 % de AOT, los valores de tensión interfacial son muy pequeños y no se pudieron determinar con el equipo empleado, puesto que la gota que se formaba para la determinación era muy pequeña. Por lo tanto no se cuenta con valores de tensión interfacial para este sistema.

Para los sistemas con AOT no se hace comparación, por no contar con los datos de tensión interfacial para el sistema con 15 % masa de AOT, sin embargo, la presencia de AOT introduce fuerzas iónicas que afectan el equilibrio, estas fuerzas son importantes porque ayudan a formar emulsiones (micelas) de forma que rodean al agua y al metanol y consecuentemente permiten la solubilización del sistema y se observa AOT disminuye notablemente la tensión interfacial

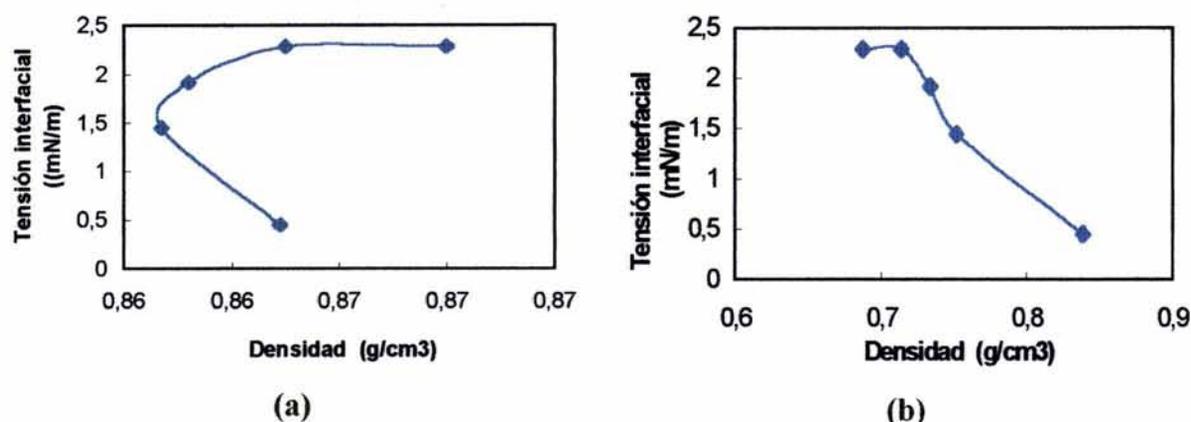


Figura 3.31. Valores experimentales de tensión interfacial como función de la densidad para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 5 % masa AOT, a 298.15 K.

(a) Fase inferior, (b) Fase superior

Los resultados de la Figura 3.31 muestran un comportamiento no regular para la fase inferior, esto se debe principalmente a los valores de densidad de esta fase, de la Tabla III.25 se observa que el valor de densidad es similar para las diferentes líneas, inclusive los valores de tensión interfacial varían muy poco entre las diferentes líneas de equilibrio

estudiadas para esta fase, como consecuencia se observa el comportamiento mostrado en esta figura..

Se ha mostrado con los resultados anteriores que, el famoso dicho de que agua y aceite no se mezclan, puede cambiarse adicionando un co-disolvente o un tensoactivo a los sistemas que se quieran solubilizar.

El AOT fácilmente forma microemulsiones en la fase orgánica del sistema que se estudia con su grupo polar orientado hacia el centro de la micela, esta orientación se da vía la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo polar del tensoactivo y las cargas positivas del agua y el metanol, es por ello que el agua y el metanol quedan atrapados dentro de la micela y consecuentemente se da el proceso de solubilización. La capacidad de solubilización puede variar dependiendo del tipo de sistema que se estudie (Xiaodong et al, 1993). Se conoce de diferentes estudios que el AOT forma micelas inversa esféricas y tienen la propiedad de atrapar el agua y otros compuestos polares como el metanol. Las moléculas de tensoactivo se pueden ir acomodando de manera que el tamaño de la micela puede ir variando y atrapar cada vez más agua (Petit et al. 1993).

De los resultados experimentales de tensión interfacial y con el fin de entender cómo se lleva a cabo el transporte de masa de la molécula, para aumentar la solubilidad del sistema parcialmente miscible en presencia de un co-disolvente o un tensoactivo, es claro que no se puede evaluar con una sola propiedad puesto que como se muestra, el valor de tensión interfacial con tensoactivo es menor que los valores con co-disolvente, sin embargo, los resultados experimentales del equilibrio de fases muestran que se tiene mayor solubilidad con el co-disolvente. Esto puede deberse a la gran concentración de agua y alcohol, aunque en la presencia de micelas se requiera de mayor concentración de tensoactivo para solubilizar el sistema. En el artículo de Yuxia et al. (2002), se muestra que el valor de la **cmc** para el AOT en agua es de $2.7E-3$ mol/L. Sin embargo, en los sistemas estudiados en este trabajo están presentes hidrocarburos, lo que modifican el comportamiento del sistema binario agua-AOT.

Para mostrar si se tiene un valor de cmc en los sistemas estudiados, se midió el valor de tensión interfacial a diferentes concentraciones del co-disolvente y de tensoactivo para la línea 2 del sistema base (Figura 3.26), los resultados obtenidos se presentan en la Tabla II.27 para ambos sistemas. La línea 2 fue seleccionada por ser una de las líneas que presenta mayor intervalo de miscibilidad parcial, entonces a partir de los resultados que se obtengan se puede dar alguna interpretación para las líneas con un intervalo parcialmente miscible más reducido. Cada una de las líneas de equilibrio se considera como un sistema dentro de cada uno de los diagramas de fases, por ello, el estudio para conocer si existe un valor de cmc **no** se lleva a cabo con cada una de las líneas porque se vuelve un trabajo muy laborioso.

En la Figura 3.32 se presentan los resultados de la tensión interfacial como función de la concentración de co-disolvente o tensoactivo, de estas gráficas se observa que la tensión interfacial va disminuyendo conforme la concentración de isobutanol incrementa, es decir no se tiene un valor de cmc con el co-disolvente, sin embargo, para AOT aunque no se pudo medir la tensión interfacial para las concentraciones de 12, 15 y 20 % masa, se infiere que

estos valores son cercanos a cero, entonces de la gráfica 3.32 (b) se observa que si se tendría cmc a partir de una concentración un poco mayor a 20 % masa de AOT para esta línea.

Los resultados muestran que debido a que no se alcanza la cmc para la línea 2 con el tensoactivo no se logra la solubilización completa de esta línea, sin embargo, de estos resultados se infiere que para la línea mostrada con el número 6 si se alcanza el valor de concentración micelar crítica con 15 % masa de AOT, por lo que esa línea se solubiliza, por otra parte existe la evidencia de formación de micelas como ya se describió Zhuo et al. (2002). Es importante recalcar que cada línea es considerada como un sistema, por tal motivo, la concentración del tensoactivo o del co-disolvente requerido para lograr la solubilidad varía de línea a línea.

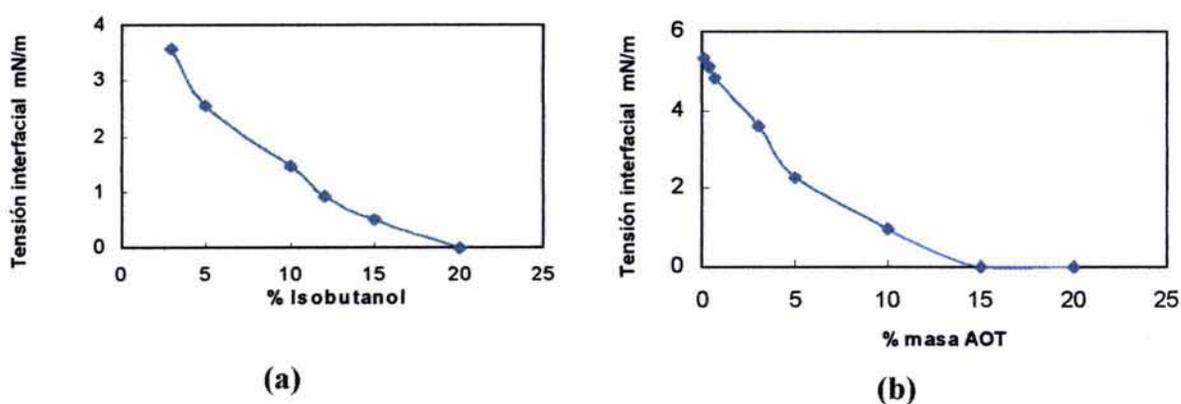


Figura 3.32. Valores experimentales de tensión interfacial como función de la concentración de isobutanol o AOT para la línea 2 (Figura 3.26) del equilibrio líquido-líquido del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) [80 % masa metanol + 20 % masa agua], a 298.15 K.
 (a) co-disolvente (isobutanol), (b) tensoactivo (AOT)

En general los resultados muestran que dos técnicas que se han utilizado independientemente, una para la determinación del equilibrio de fases líquido-líquido y la otra para la determinación de tensión interfacial, se han conjuntado de manera que se tienen resultados de sistemas parcialmente miscibles y que ayudan al entendimiento del fenómeno de solubilidad en presencia de un co-disolvente y de un tensoactivo.

Se propone que en el caso de isobutanol la transferencia de masa es por el movimiento individual de las moléculas a través de las dos fases de equilibrio lo que permite mayor solubilidad y en el caso del tensoactivo la transferencia de masa permite que las moléculas formen micelas y que de esta forma atrapen agua y metanol y se lleve a cabo el proceso de solubilización. En ambos casos se tienen una disminución significativa en el valor de la tensión interfacial con respecto al sistema cuaternario isooctano - benceno - (80% masa metanol + 20% masa agua).

El tensoactivo se acomoda en la interfase del sistema que se estudie, de forma que la porción hidrofóbica se acomoda preferentemente en la fase rica en hidrocarburo y la hidrofílica en la fase rica el agua, esto incrementa la interacción a través de la interfase entre las moléculas del tensoactivo adsorbido y los diferentes componentes del sistema bajo estudio, lo que provoca que se tenga mayor solubilización, Rosen (1976).

3.9 Utilidad de los diagramas de fases del equilibrio líquido-líquido para formulación de gasolina oxigenada.

En secciones previas se mostraron los resultados del equilibrio de fases líquido-líquido de los diferentes sistemas multicomponentes estudiados. Para cada uno se describió su comportamiento como función de: diferentes compuestos aromáticos, concentración de agua, concentración de co-disolvente o tensoactivo y como función de temperatura. Además, se ha descrito que el presente trabajo surge como una necesidad de contar con diagramas de fases para precisar el intervalo de miscibilidad parcial entre el metanol y los hidrocarburos presentes en la gasolina, lo cual ayudaría a establecer si metanol tiene factibilidad para emplearse como compuesto oxigenado en una nueva formulación de gasolina, puesto que, aparentemente la principal limitante es la separación de fases.

De los diagramas del equilibrio de fases líquido-líquido de sistemas ternarios con diferentes hidrocarburos representativos de la gasolina, mostrados en las Figuras 3.4 y 3.5, se observa que efectivamente presentan separación de fases, sin embargo, dicha separación se presenta en un intervalo muy reducido de concentración, por consiguiente el intervalo de miscibilidad total es bastante amplio, lo que indica que si se utiliza metanol con una concentración mayor del 10 % de aromático que corresponde al valor del punto de pliegue de los sistemas ternarios, no habrá separación de fases, como se observa de los diagramas de fases. Sin embargo, no se puede utilizar cualquier concentración del aromático, ya que se deben de cumplir las especificaciones de las normas ecológicas que son las que finalmente nos indicaran si metanol se puede emplear como compuesto oxigenado de la gasolina.

El valor de 10 % en fracción molar corresponde aproximadamente al 13 % vol del hidrocarburo aromático, en comparación con el valor de 25 % vol que proponen las normas ecológicas que se incluyen en los antecedentes, el valor de 13 % vol es mucho menor y por lo tanto, los sistema estudiados indican que metanol no presentará separación de fases con 25 % vol de hidrocarburo aromático permitido.

Los valores de las normas ecológicas mostradas en la Tabla A.1 de la sección de antecedentes, especifican que la concentración máxima de aromáticos debe de ser de 25 % vol, o en masa de aproximadamente 19 % (ya que la densidad de los aromáticos se encuentra en el intervalo de 0.74 a 0.78). Esto muestra claramente que la adición de metanol a la gasolina no genera una región de miscibilidad parcial. Otro factor importante es el contenido de oxígeno, en la Tabla A.1 se muestra que se requiere de 2 % w en las nuevas gasolinas. Metanol tiene un alto contenido de oxígeno, es decir 50 % de su molécula es oxígeno, por lo que en el diagrama de fases de la Figura 3.33 se muestra con un punto de

color rojo (●) la concentración de gasolina con ese 2% w de oxígeno, para ser consistente con las unidades en la Figura 3.33, se grafica nuevamente el diagrama de fases líquido-líquido para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol en fracción masa.

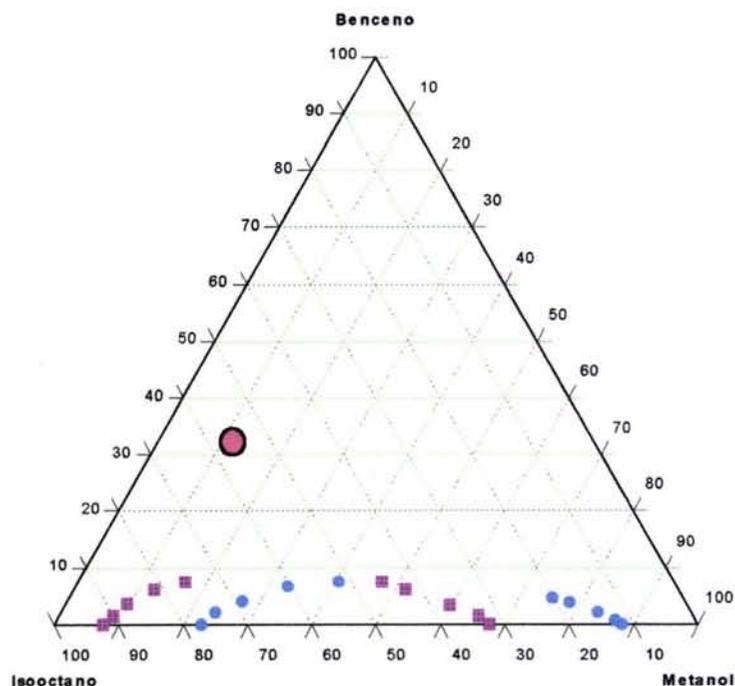


Figura 3.33. Resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido, a 298.15 K, para el sistema: (w_1) isooctano - (w_2) benceno - (w_3) metanol.

Se observa de esta gráfica en fracción masa (■), que la altura del diagrama se mantiene en concentración en fracción masa del aromático de aproximadamente 10 %. La concentración correspondiente a la gasolina con 2% de oxígeno (●), como se observa no interactúa en ningún momento con la región de dos fases ya que se tiene una zona de miscibilidad total bastante amplia. Por lo tanto, los datos son de gran importancia para una nueva formulación de gasolina porque muestran que sí es posible utilizar metanol como compuesto oxigenado en la gasolina sin que exista separación de fases.

Se ha mencionado que en los trabajos de Iwai et al. (1986), Higashiuchi (1987, 1990) y Sorensen et al., (1979) se han estudiado sistemas representativos de la gasolina con metanol presentando resultados. Con esto se tiene un panorama fisicoquímico muy claro que permite concluir que el metanol es un compuesto oxigenado viable para una nueva formulación de gasolina teniendo en consideración que el intervalo de inmiscibilidad determinado en estos trabajos no es muy amplio. Este es un trabajo de gran interés, porque a partir de los resultados obtenidos aquí, junto con otros de literatura, se puede definir la concentración de metanol que se deba adicionar a la gasolina, según la concentración de

hidrocarburos aromáticos que se tenga, acorde con la normatividad internacional sobre esta materia.

Las gasolinas que actualmente son utilizadas en México (Magna y Premium) contiene 26% volumen de hidrocarburos aromáticos, y de los resultados de este estudio, se puede inferir que metanol no afectará la miscibilidad de la misma, puesto que la separación de fases se presenta en una concentración del hidrocarburo aromático menor del 13% volumen por lo que metanol podría ser utilizado como aditivo de las gasolinas utilizadas actualmente, sin incurrir en la separación de fases y consecuentemente no afectaría el funcionamiento de los automóviles, además, es un compuesto que contiene alto contenido de oxígeno y octanaje.

Para tener un panorama completo, es importante considerar las temperaturas a las cuales se utilizaría la nueva gasolina. Por supuesto, oscilan dentro del intervalo de 273.15 a 323.15 K y corresponden a las temperaturas de las diferentes regiones del país. Por consiguiente los diagramas de fases estudiados se encuentran dentro de este intervalo. En las Figuras 3.6 y 3.7 se exhiben resultados de sistemas ternarios a temperaturas de 303.15 y 308.15 K, respectivamente. Se aprecia de estos diagramas cómo el intervalo parcialmente miscible es cada vez más pequeño, a medida que la temperatura se incrementa, por tal motivo no hay posibilidad de separación de fases si el metanol se utiliza como un oxigenado de la gasolina, además a temperatura mayor de 308.15 K ya no existiría separación de fases. A temperaturas menores el diagrama de fases incrementa, como se muestra en el trabajo de Galicia-Aguilar, (1998), sin embargo, el incremento no afecta la concentración de la gasolina con las especificaciones requeridas ya que estarían en el intervalo de miscibilidad total de acuerdo con el punto (●) marcado en el diagrama de la Figura 3.33, por otra parte, las temperaturas más bajas son en pocas regiones del país y no se verían afectadas con el uso de metanol en la gasolina.

Con los resultados mostrados de sistemas ternarios pudo haberse dado por concluido el trabajo, puesto que solamente se necesitaba definir la región de miscibilidad parcial y mostrar que no se presenta separación de fases entre metanol y los compuestos representativos de la gasolina. Sin embargo, el afán por el conocimiento de estos sistemas y su posible aplicación, condujo a investigar que sucedería si el agua se infiltrara en los diferentes lugares donde se almacena la gasolina y posteriormente si esto sucedía cómo resolver el problema. Por esta razón, se estudiaron diagramas de fases con diferentes concentraciones de agua, puesto que no hay una concentración específica que pudiera estar presente en la gasolina.

De los diagramas de curvas de tolerancia de agua de las Figuras 3.10 a 3.13, se ha mostrado que efectivamente el agua modifica el sistema de fases teniendo un intervalo de miscibilidad parcial mayor a medida que la concentración de agua se incrementa. Es posible que la concentración de agua infiltrada pudiera ser pequeña, sin embargo, en el presente trabajo se seleccionaron las concentraciones de 10 y 20 % masa de agua, que son algunas de las que presentan mayor intervalo de miscibilidad parcial de acuerdo con las líneas de tolerancia, para posteriormente mostrar la efectividad de un co-disolvente o tensoactivo, en la solubilidad de sistemas parcialmente miscibles.

En los diagramas de fases de las Figuras 3.14 y 3.15, se muestra claramente que la presencia de agua incrementa la zona parcialmente miscible y consecuentemente, en la gasolina también habría separación de fases en presencia de agua y metanol, aunque a bajas concentraciones de agua el incremento de la región inmiscible es menor, el agua no deja de ser un problema. Por lo tanto, se realizaron estudios adicionando al sistema de la Figura 3.15 un co-disolvente (isobutanol) o un tensoactivo (AOT) en concentraciones de 5 y 15 % masa, obteniendo los resultados mostrados en las Figuras 3.19 y 3.22, en donde se observa que la presencia de estos compuestos solubilizan la región parcialmente miscible, lo cual es importante porque, el agua es muy factible que se infiltre en la gasolina sin poder evitarlo, entonces adicionando un aditivo como isobutanol o AOT se puede asegurar la miscibilidad de la gasolina.

Para este estudio como ya se dijo, la concentración de agua estudiada es alta y tanto el co-disolvente como el tensoactivo son efectivos para solubilizar el sistema, más aún si la cantidad de agua infiltrada es pequeña, con mayor facilidad se logra la solubilidad y con una concentración menor de estos componentes, ya que el intervalo parcialmente miscible también es menor. Por consiguiente tanto el **co-disolvente** como el **tensoactivo** son adecuados para solubilizar el sistema, pudiendo lograr la región de interés totalmente miscible.

Por los estudios mostrados se concluye que el **metanol** como compuesto oxigenado, si podría formar parte en una nueva formulación de gasolina sin presentar separación de fases, y sería un candidato óptimo puesto que contiene un alto índice de oxígeno y octanaje.

BIBLIOGRAFIA

- Ancillotti F., Pescarollo E. Fuel blends create solubility problems, *Hydrocarbon Processing*, Noviembre. 1977, 295-299.
- Backes, H. M., Jing J. M., Beneder E., Maurer G. Interfacial tension in binary and ternary liquid-liquid systems. *Chemical Engineering Science*. 1990, 45, 1, 275-286.
- Cruz-Delgado. M. C. Estudio del equilibrio de fases líquido-líquido de sistemas ternarios del tipo isómero de C6 + β -metoxipropionitrilo + benceno. Tesis de licenciatura, Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos, Ver. 1993.
- Donahve J. D., Bartell F. E. The boundary tension at water - organic liquid interfaces. *J. Phys. Chem.* 1952, 56, 480-484.
- Eliosa J. G., Trejo A. Determinación experimental del ELL de sistemas pseudoternarios, Memorias del IV Congreso Latinoamericano EQUIFASE 95, EQ-54.1 - EQ-54.9, Caracas, Venezuela, 1995.
- Galicia-Aguilar G. Determinación experimental y correlación del equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios a 283.15 K. Tesis de licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Pue., 1998.
- Gauter K. Fluid multiphase behaviour in ternary systems of near-critical CO₂. Tesis de doctorado. Technische Univertia Berlin. 1999.
- González-Blanco C., Rodríguez L. J., Velázquez M. M. Effect of the addition of water-soluble polymers on the structure of Aerosol-OT water-in oil microemulsions: a Fourier transform infrared spectroscopy study. *Langmuir* 1997,13, 1939-1945.
- Hazra P., Sarkar N. Intermolecular charge transfer processes and solvation dynamics of coumarin 490 in reverse micelles. *Chem. Phys. Lett.* 2001, 342, 303-311.
- Hazra P., Chakrabarty D., Sarkar N. Intermolecular charge transfer and solvation dynamics of coumarin 152 in Aerosol-OT, water-solubilizing reverse micelles and polar organic solvent solubilizing reverse micelles. *Langmuir*. 2002, 18, 7872-7879.
- Hellinger S., Sandler S. I. Liquid-liquid equilibria of fuel oxygenate + water + hydrocarbon mixtures. 2. *J. Chem. Eng. Data*. 1995, 40, 321-325.
- Higashiuchi H., Sakurai Y., Iwai Y., Arai Y., Nagatani M. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria of binary and ternary systems containing methanol and hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib.* 1987, 36, 35-47.

- Higashiuchi H., Sakuragi Y., Arai Y., Nagatani M. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria of methanol-alkane-aromatic compound ternary systems, *Fluid Phase Equilib.* 1990, 58, 147-157.
- Hirschfelder J. O., Curtiss Ch. F., Bird R. B. *Molecular theory of gases and liquids.* John Wiley & Sons Inc., 4^a Edition, New York. 1967.
- Israelachvili J. N. *Intermolecular and surface forces.* Academic Press, London. 1995.
- Iwai Y., Nishimura Y., Watanabe M., Arai Y. Liquid-liquid equilibria for the methanol-toluene-n-octane y methanol-toluene-n-hexane systems at 25 °C, *Fluid Phase Equilib.* 1986, 25, 107-112.
- Letcher T. M., Heyward C., Wootton S., Shuttleworth B. Ternary phase diagrams for gasoline-water-alcohol mixtures. *Fuel.* July 1986, 65, 891-894.
- Melpolder F. W. Effect of cosolvent-methanol blends of water bottoms growth in gasoline storage tanks. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1985, 24, 623-630.
- Nandi N., Bhattacharyya K., Bagchi B. Dielectric relaxation and solvation dynamics of water in complex chemical and biological systems. *Chem. Rev.* 2000, 100, 2013-2045.
- Peñas E. D. Estudio experimental del equilibrio líquido-líquido de sistemas pseudoternarios, Tesis de licenciatura, UAM, Azcapotzalco, México D.F. 1995.
- Peschke N., Sandler S. I. Liquid-liquid equilibria of fuel oxygenate + water + hydrocarbon mixtures. 1. *J. Chem. Eng. Data.* 1995, 40, 315-320.
- Petit C., Lixon P., Pileni M. P. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 12974-12983.
- Prausnitz J. M., Lichtenthaler Rudiger N., Gomes de Acevedo E. *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases.* 3^a. Edición, Prentice Hall Iberia, Madrid. 2000.
- Riddick J. A., Bunger W.B. *Organic solvents.* Wiley-Interscience, New York. 1970.
- Riter R. E., Kimmel J. R., Undiks E. P., Levinger N. E. Novel reverse micelles partitioning nonaqueous polar solvents in a hydrocarbon continuous phase. *J. Phys Chem. B.* 1997, 101, 8292-8297.
- Rosen J. M. *Surfactants and interfacial phenomena.* Ed. Wiley -Interscience publication, USA. 1976.
- Sandler I. S. Liquid-liquid equilibria of fuel oxygenate + water + hydrocarbon mixtures 1. *J. Chem. Eng. Data.* 1995, 40, 315-320.

- Sandler I. S. Liquid-liquid equilibria of fuel oxygenate + water + hydrocarbon mixtures 2. *J. Chem. Eng. Data.* 1995, 40, 321-325.
- Shinoda K., Becher P. Principles of solution and solubility, Marcel Dekker, Inc., New York. 1974.
- Sorensen J. M., Arlt W. Liquid-liquid equilibrium data collection, ternary systems, Vol. V, Part 2. DECHEMA Chemistry Data Ser., DECHEMA, Frankfurt am Main, Germany. 1980. Taylor J. R. An introduction to error analysis. The study of uncertainties in physical measurements. University Science Books. Mill Valley, USA. 1982.
- Terzoni G., Ancillotti F., Pea R. Alcohol fuel technology, 3rd. Symp., Asilomar, C.A. May 1997, 28-31.
- Xiaodong X. Madhu A., Murthy T., Vijay T. J., Gary L. J. Formation of novel organogels by addition of phenols to AOT micelles in isooctane. *Phys. Chem.* 1993, 97, 11350-11353.
- Yuxia L., Guiying X., Shiling Y., Li X., Zhiqing Z. Comparative studies of structurally similar surfactants: Sodium bis(2-ethylhexyl)phosphate and sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate. *Langmuir.* 2002, 18, 22, 8700-8705.
- Zhou, G. W., Li G-Z., Chen W. J. Fourier transform infrared investigation on water states and the conformations of Aerosol-OT in reverse microemulsions. *Langmuir.* 2002, 18, 4566-4571.



CAPÍTULO 4

Correlación de los resultados experimentales



CORRELACIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tanto el trabajo experimental, como la aplicación de modelos de solución para correlacionar los resultados que se obtienen de los experimentos, son importantes para obtener una visión completa del comportamiento fisicoquímico de los sistemas estudiados. Por ello se llevó cabo una revisión bibliográfica de diferentes modelos existentes en la literatura, para correlacionar datos experimentales del equilibrio de fases líquido-líquido y se ha encontrado que existen varios, dentro de los cuales se puede decir que los más utilizados para la correlación de datos del equilibrio líquido-líquido, son los modelos de solución NRTL (Non Random Two Liquids) y UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical Activity Coefficients), como se describe en Sorensen et al. (1979).

Los modelos llamados de composición local (modificación de la ecuación de Wilson, NRTL y UNIQUAC), son adecuados tanto para correlacionar datos del equilibrio líquido-líquido de sistemas binarios y ternarios, como para predecir diagramas de fases ternarios o multicomponentes a partir de datos binarios. La correlación se puede hacer con suficiente precisión. El modelo NRTL se ha probado que es relativamente bueno para correlacionar el equilibrio líquido-líquido, porque tiene tres parámetros ajustables y el tercero proporciona flexibilidad extra, sin embargo, este parámetro no siempre se puede tratar como un parámetro ajustable, algunas veces sólo se utiliza para fijar dos parámetros de datos binarios de solubilidad mutua.

El modelo UNIQUAC tiene dos parámetros binarios ajustables. Abrams y Prausnitz (1975) muestran que el modelo UNIQUAC es adecuado tanto para predecir diagramas ternarios a partir de información binaria, como para correlacionar diagramas ternarios y muchas veces los resultados obtenidos son similares a los que se obtienen con el modelo NRTL con tres parámetros ajustables. Por lo tanto es recomendable utilizarlo para el cálculo del equilibrio líquido-líquido.

Los modelos NRTL y UNIQUAC se han utilizado en el estudio de una amplia gama de sistemas, por lo que se les han hecho diferentes modificaciones de acuerdo con los requerimientos de cada problema específico; a continuación se presentan algunas aplicaciones.

En el trabajo de Peng et al. (1996) se realizó un estudio de solubilidad de agua en mezclas de compuestos oxigenados y un modelo de gasolina (isooctano, p-xileno e isohexano). Para la correlación de los datos utilizan el modelo de solución UNIQUAC, que representa los datos con una desviación de 2%.

En los trabajos de Peschke y Sandler (1995) y Hellinger y Sandler (1995), se llevó a cabo un estudio del ELL de mezclas de compuestos oxigenados - agua - hidrocarburos y los datos experimentales se correlacionaron con los modelos NRTL y UNIQUAC. No se reporta el valor de la desviación de los resultados, solamente se muestra una comparación

gráfica en donde se observa una buena correlación. En estos trabajos también se hizo una predicción de las líneas de equilibrio para los sistemas correlacionados con NRTL y UNIQUAC con el modelo UNIFAC, los datos obtenidos de esta predicción se comparan con los resultados experimentales, mostrando una correlación cualitativamente correcta, puesto que no se reporta un valor numérico de los resultados. Los compuestos oxigenados en este caso fueron éteres y alcoholes.

Los modelos NRTL y UNIQUAC también han sido utilizados en los trabajos de Fuchs et al. (1983) y de Nagata (1991), para sistemas metanol + metilciclohexano + alcohol teniendo una buena representación de los datos con desviaciones en el intervalo ($0.4 \text{ E-}3 - 1.2 \text{ E-}3$).

Resultados de correlaciones con el modelo UNIQUAC para datos del ELL, se presentan en los trabajos de Tamura et al. (2000 y 2001) para sistemas formados por: agua - etanol - isooctano - EMTB o EMTA y agua - metanol - tolueno y agua - metanol - tolueno - EMTB o EMTA, a 298.15 K. Se muestra que la desviación cuadrática media para la fracción molar está entre los valores de $0.18\text{E-}3$ y $1.16\text{E-}3$ los cuales muestran correlaciones con gran precisión.

Recientemente, en los trabajos de Ghanadzadeh y Ghanadzadeh (2003 y 2004) se reportan resultados del ELL para los sistemas agua - etanol - 2-etil-1-hexano y metilciclohexano - ter-butanol - aromático (benceno, tolueno o etilbenceno) con desviaciones entre 0.89 y 3.94 % molar, indicativo de correlaciones precisas.

Los resultados de las correlaciones de la literatura muestran que tanto el modelo NRTL como UNIQUAC son adecuados para la correlación de datos del ELL presentando resultados precisos y exactos, por lo que se decidió en el presente estudio utilizar estos modelos para la correlación de los resultados del equilibrio de los sistemas estudiados. A continuación se presenta una breve descripción de los modelos de solución NRTL y UNIQUAC.

4.1 Modelo NRTL

La idea básica en la derivación de la ecuación de Wilson (Wilson, 1964) es el concepto de composición local, el cual es aplicable a sistemas totalmente miscibles. Este concepto también fue usado por Renon y Prausnitz (1968) en su derivación de la ecuación NRTL, sin embargo, la ecuación NRTL es aplicable a sistemas parcialmente miscibles. El fundamento para la derivación de la ecuación NRTL es una teoría de dos fluidos, representada en las Figuras (4.1) y (4.2).

En esta representación se asume que el líquido tiene una estructura hecha de celdas de moléculas del tipo 1 y 2, en una mezcla binaria cada molécula se considera que está rodeada por moléculas de ambos tipos, en proporciones determinadas por la energía de interacción de Gibbs g_{ij} , donde j se refiere a la molécula central rodeada por moléculas del tipo i y j .

La ecuación NRTL para la energía de exceso de Gibbs está definida para sistemas binarios por la ecuación (4.1) y cuyos términos están a su vez definidos por las ecuaciones (4.2) y (4.3).

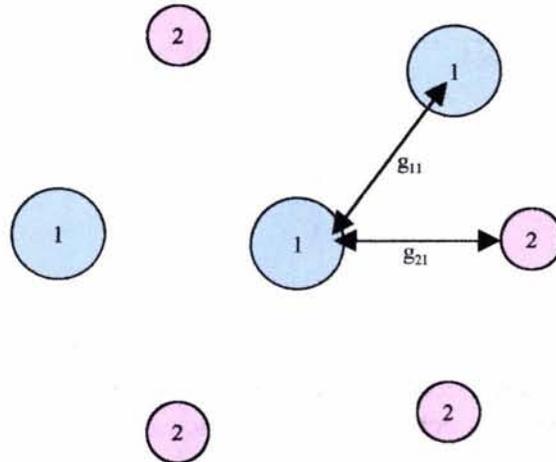


Figura 4.1. Molécula del tipo 1 en el centro del grupo

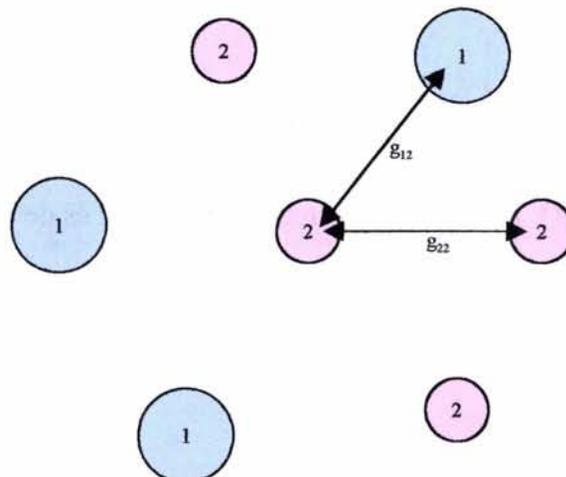


Figura 4.2. Molécula del tipo 2 en el centro del grupo

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (4.1)$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (4.2)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (4.3)$$

donde g_{ij} es el parámetro de energía característico de la interacción ij . El parámetro α_{12} es relacionado a la no aleatoriedad en la mezcla. Cuando α_{12} es cero, la mezcla es completamente aleatoria y la ecuación 1 se reduce a la ecuación de Margules con dos sufijos. De acuerdo con un gran número de resultados para, la ecuación NRTL indica que α_{12} varía de 0.20 a 0.47.

De la ecuación (4.1) los coeficientes de actividad son:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right] \quad (4.4)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right] \quad (4.5)$$

La ecuación de NRTL para un sistema multicomponente es de la forma:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{i=1}^m G_{ii} x_{ii}} \quad (4.6)$$

donde

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (4.7)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (4.8)$$

El coeficiente de actividad para el componente i en la mezcla está dado por

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (4.9)$$

Las ecuaciones (4.6) y (4.9) contienen solamente parámetros obtenidos de datos para sistemas binarios (Smith y Van Ness, 1994; Walas, 1985; Prausnitz et al., 1986).

4.2 Modelo UNIQUAC

El modelo de dos líquidos y el concepto de composición local fueron también adoptados por Abrams y Prausnitz (1975). La ecuación UNIQUAC considera a la energía de Gibbs $g \equiv G^E/RT$ constituida por dos partes aditivas, una combinatorial (g^C), que toma en cuenta las diferencias en forma y tamaño moleculares y otra residual (g^R), que estima las interacciones moleculares:

$$g^E = g^E(\text{combinatorial}) + g^E(\text{residual}) \quad (4.10)$$

La contribución en $g^E(\text{combinatorial})$ contiene únicamente parámetros de componentes puros, mientras que $g^E(\text{residual})$ incluye dos parámetros de interacción por cada par de moléculas constituyentes. Para un sistema multicomponente, esta contribución se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{g^E(\text{combinatorial})}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} \quad (4.11)$$

y

$$\frac{g^E(\text{residual})}{RT} = -\sum_{i=1}^m q_i' x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j' \tau_{ji} \right) \quad (4.12)$$

donde Φ , θ y θ' son la fracción segmento y la fracción área, las cuales y están dadas por

$$\Phi_i^* \equiv \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^m r_j x_j}, \quad \theta_i \equiv \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^m q_j x_j}, \quad \theta'_i \equiv \frac{q'_i x_i}{\sum_{j=1}^m q'_j x_j}$$

La sumatoria se realiza sobre todos los componentes y $\tau_{ij}=1$ para $i=j$. En estas ecuaciones r_j (un volumen molecular relativo) y q_i (un área molecular relativa) son los parámetros de los componentes puros. La dependencia de g respecto a la temperatura se manifiesta en la ecuación (12) mediante τ_{ij} , el cual está dado por

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) \quad (4.13)$$

Los parámetros de interacción para la ecuación UNIQUAC son las diferencias $(u_{ji}-u_{ii})$. Para algún componente i , el coeficiente de actividad está dado por la ecuación (4.14).

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} + l_i - \frac{\Phi_i^*}{x_i} \sum x_j l_j - q'_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_{j=1}^m \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta'_k \tau_{kj}} \quad (4.14)$$

donde

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (4.15)$$

La ecuación (4.12) requiere solamente parámetros de los componentes puros y parámetros binarios, (Smith y van Ness, 1994; Walas, 1985; Prausnitz et al., 1986).

4.3 Detalles del algoritmo empleado en el presente trabajo

En el capítulo 1 se describieron las condiciones de equilibrio que deben de cumplir estos modelos. Los algoritmos utilizados en el presente trabajo son los mostrados por García-Sánchez et al. (1997), basados en los modelos descritos por Sorensen y Arlt (1980), para los modelos NRTL (Renon y Prausnitz, 1968) y UNIQUAC (Abrams y Prausnitz, 1975).

En el artículo de García-Sánchez et al. (1997), se describe un procedimiento para el cálculo del equilibrio multifásico de sistemas multicomponente en términos de la energía libre de Gibbs de exceso, en donde la prueba de estabilidad termodinámica está basada en el criterio del plano tangente descrito por Michelsen (1982). La prueba de estabilidad está fundamentada en el hecho de que si un decremento en la energía de Gibbs no se obtiene cuando una mezcla homogénea se divide en dos fases, entonces la mezcla es estable. En términos del coeficiente de actividad γ_i , el criterio de estabilidad se puede escribir para toda concentración x , como:

$$F(x) = \sum_{i=1}^N x_i [\ln x_i + \ln \gamma_i(x) - h_i] \geq 0 \quad (4.16)$$

donde $F(x)$ es la función de la mínima distancia de separación de la energía de Gibbs al plano tangente, x_i , es la fracción molar del componente i , γ_i , es el coeficiente de actividad del componente i , h_i , esta definida como

$$h_i = \ln x_i^{(\varphi)} + \ln \gamma_i(x^{(\varphi)}), \quad i = 1, \dots, N \quad (4.17)$$

donde $(x^{(\varphi)})$ es la concentración a la cual se tiene la mínima distancia de separación de la energía de Gibbs al plano tangente.

Por lo tanto, $F(x)$ es positiva en todos sus mínimos.

Para el cálculo del equilibrio de fases se utilizan dos métodos de minimización de la energía libre de Gibbs, los cuales alcanzan el equilibrio de fases inmediatamente después de que la estabilidad se lleva a cabo. El cálculo consiste básicamente en encontrar el mínimo global de la energía libre de Gibbs, a temperatura y presión específicas. La minimización se inicia con un juego de parámetros para calcular el número de fases en equilibrio y la concentración global del sistema, sin embargo, es importante inicializar con valores razonables de los parámetros, para estimar los parámetros del modelo que correlacionan con gran precisión los resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido de los sistemas bajo estudio.

En el presente trabajo se utilizaron las funciones de minimización mostradas por las ecuaciones (4.18 y 4.19), que corresponde a la minimización de la suma de diferencias cuadradas entre el valor experimental y calculado de los logaritmos de los coeficientes de actividad en la ecuación (4.18) y la minimización de la suma de diferencias cuadradas entre el valor experimental y calculado de las fracciones molares para la ecuación (4.19).

$$F_x = \sum_{j=1}^{Neq} \sum_{i=1}^N w_{ij} \left[\ln(x_{ij} \gamma_{ij})^I - \ln(x_{ij} \gamma_{ij})^{II} \right] + Q \sum_{m=1}^{Npar} p_m^2 \quad (4.18)$$

donde w_{ij} es el factor de peso asociado al componente i de la línea j , x_{ij} es la concentración experimental en fracción molar del componente i de la línea de unión j , γ_{ij} es el coeficiente de actividad del componente i de la línea de unión j calculado con el modelo de solución, p_m corresponde a los parámetros del modelo y los numerales I y II indican cada una de las fases en equilibrio.

$$F_x = \sum_{k=1}^{Neq} \sum_{j=1}^{Nph} \sum_{i=1}^N w_{ijk} \left(x_{ijk} - \hat{x}_{ijk} \right)^2 + Q \sum_{m=1}^{Npar} p_m^2 \quad (4.19)$$

donde w_{ijk} , x_{ijk} y \hat{x}_{ijk} , representan, el factor de peso, la concentración experimental y la concentración calculada en fracción molar respectivamente, del componente i en la fase j y la línea k .

El segundo término de las ecuaciones (4.18 y 4.19), es adicionado a la función objetivo F_a y F_x , para asegurar que se pueden obtener valores de los parámetros relativamente pequeños sin incrementar los mínimos de esas funciones y de esta forma evitar el riesgo de soluciones múltiples.

La comparación entre las concentraciones experimental y calculada se define a partir de los valores de la desviación cuadrática media, definida por la ecuación (4.20).

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\min(F_x)}{2N_{bin}(N - N_{par})}} \quad (4.20)$$

donde F_x es la función objetivo y N , N_{bin} , N_{tri} y N_{par} son el número de componentes, las líneas de unión de los binarios, las líneas de unión ternarios y el número de parámetros del modelo respectivamente.

Para el cálculo del punto de pliegue, se utiliza un procedimiento similar al de Novák et al. (1987), Una vez que se cuenta con los parámetros de interacción binarios, se calculan diferentes líneas de equilibrio hasta alcanzar el punto de pliegue, que satisfacen las ecuaciones (1.27) y (1.28).

Como ya se mencionó, para correlacionar los datos se requiere de algunos datos iniciales de entrada como son parámetros de interacción binaria de los componentes (τ_{ij}), es un parámetro energético característico de la interacción i - j , el valor inicial de este parámetro puede ser aproximado ya que finalmente el modelo proporcionará los adecuados para el sistema.

Para el modelo UNIQUAC se requiere además de los parámetros de interacción binaria los parámetros r y q que son constantes relativas a la estructura molecular de los componentes puros y dependen del tamaño molecular y del área superficial externa. Para los sistemas que contienen agua y alcoholes de baja masa molecular, Anderson y Prausnitz (1987) ajustaron empíricamente los valores de q para estos dos compuestos con el fin de optimizar la correlación en una gran variedad de sistemas que contienen estos compuestos. El parámetro q para los alcoholes indica que la interacción molecular está dominada por el grupo OH, enlace de hidrógeno (Prausnitz et al., 2000).

Existe una amplia cantidad de trabajos disponibles en la literatura, por ejemplo, Magnussen et al. (1981), Gmehling et al. (1982), Gupte y Danner (1987), Larsen et al. (1987), Hansen et al. (1991) y Gmehling et al. (1993), en donde se pueden encontrar los parámetros que pudieran ser de utilidad como primera aproximación para la correlación de los datos (Walas, 1985).

En el modelo NRTL del presente estudio se utilizó $\alpha_{ij} = 0.2$ para la mayoría de los sistemas y para algunos sistemas $\alpha_{ij} = 0.4$ cuando la cantidad de datos experimentales son pocos, como se indicará más adelante. Los valores de los parámetros estructurales r y q en el modelo UNIQUAC de las sustancias estudiadas se muestran en la Tabla III.1.

A continuación se presentan resultados de la correlación de los datos experimentales de la concentración de las diferentes líneas de equilibrio, de los diferentes sistemas estudiados con los modelos NRTL y UNIQUAC. En primer lugar se presentan los resultados de la correlación para los sistemas ternarios, posteriormente para los sistemas cuaternarios y por último para los sistemas con cinco componentes. Es importante mencionar que la forma de presentar las correlaciones es la misma, es decir, en este capítulo se presentan la gráficas de la correlación y en las tablas del apéndice III, los resultados en forma numérica en fracción molar, los puntos de pliegue, los parámetros de interacción y las desviaciones en fracción molar obtenidas a partir del ajuste. Las gráficas se muestran en coordenadas rectangulares, puesto que es una forma directa de mostrar si la correlación es precisa y exacta. Es importante mencionar que en los resultados del apéndice III para los sistemas cuaternarios y quinarios se presenta tanto la concentración de metanol así como la del agua por separado indicadas con x_3 y x_4 , también se presenta el resultado de X_3 como la suma de la concentración de metanol y agua que es el resultado que se grafica en los diferentes diagramas de fases.

Para la correlación de los sistemas quinarios, la correlación se llevo a cabo como si fuera un sistema con cuatro componentes debido a que para los sistemas con el tensoactivo AOT no se determinó experimentalmente la concentración de este compuesto por las razones ya expuestas. Para los sistemas con isobutanol, si se conoce la concentración de este compuesto, sin embargo para ser consistentes con los resultados, la correlación también se llevó a cabo de la misma forma que los sistemas con tensoactivo.

4.4 Correlación de sistemas ternarios

La correlación de los datos experimentales de sistemas ternarios se llevó a cabo para los sistemas (x_1) isooctano - (x_2) hidrocarburo aromático (benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno) - (x_3) metanol y para (x_1) metilciclohexano - (x_2) hidrocarburo aromático (benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno)- (x_3) metanol. Los valores de la correlación se incluyen en la Tabla III.2.

Para los sistemas: (x_1) isooctano - (x_2) hidrocarburo aromático - (x_3) metanol, se obtuvieron los siguientes resultados. En la Figura 4.3 se presentan los resultados de la correlación del equilibrio líquido-líquido para los sistemas (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol; isooctano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol; isooctano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol; isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol; isooctano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol, a 298.15 K, con los modelos NRTL y UNIQUAC. Las gráficas del lado izquierdo (a, c, e, g, i) corresponden a la correlación con el modelo NRTL y las del lado derecho (b, d, f, h, j) con el modelo UNIQUAC. En las gráficas se muestran los datos experimentales representados por los puntos azules con sus respectivas líneas de equilibrio (●—●), los valores correlacionados con puntos rojos (●---●), la curva binodal con una línea azul rey (—) que une los puntos calculados y el punto de pliegue con un triángulo (▲), el cual es calculado con el modelo correspondiente.

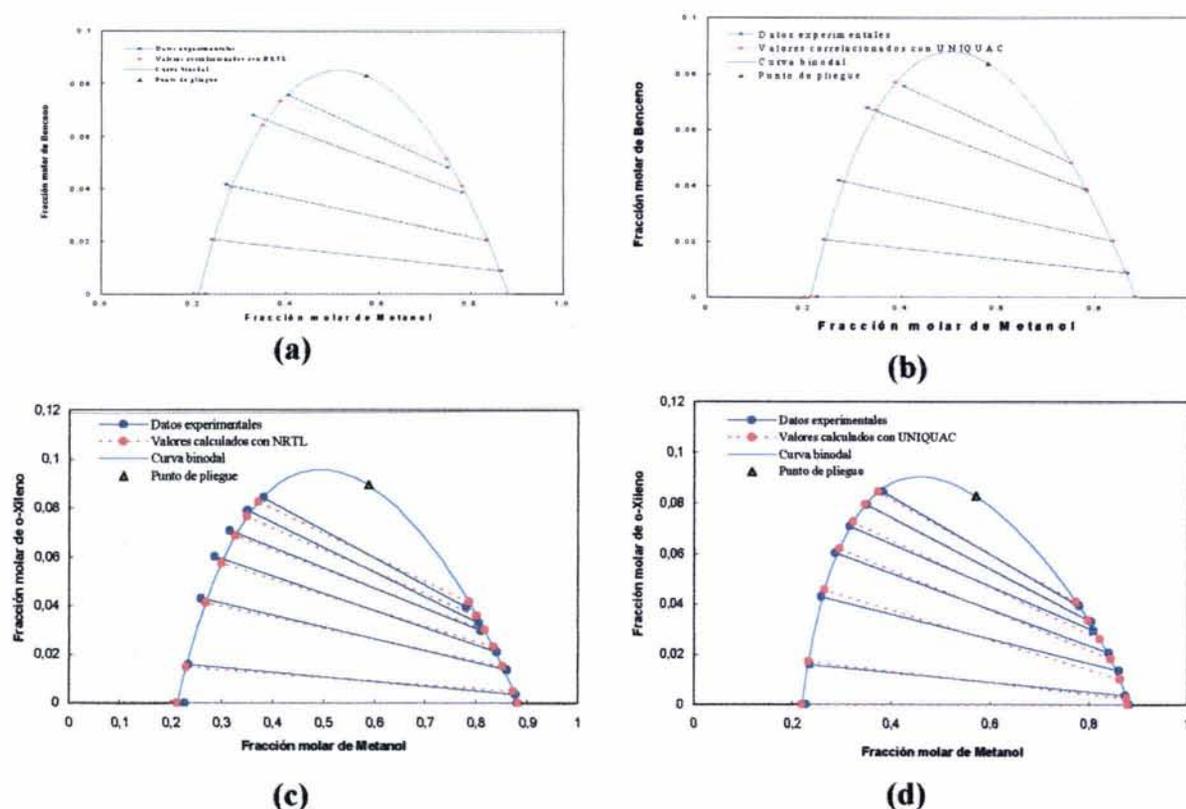
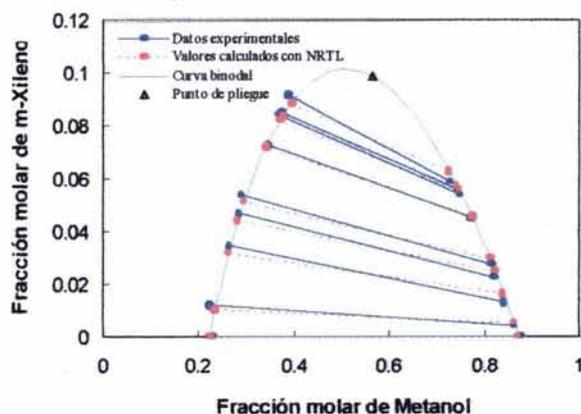
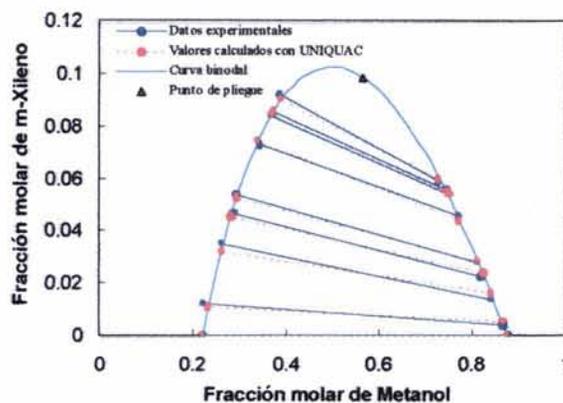


Figura 4.3. Continúa en la siguiente página

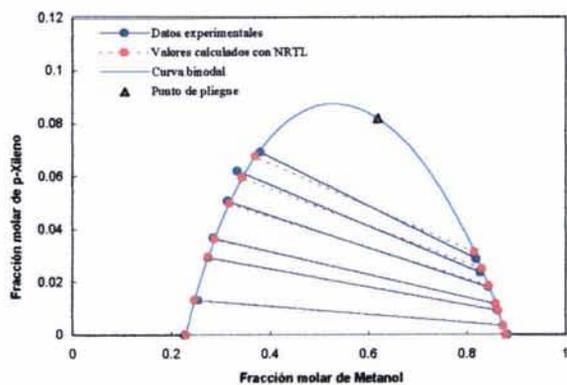
continuación Figura 4.3



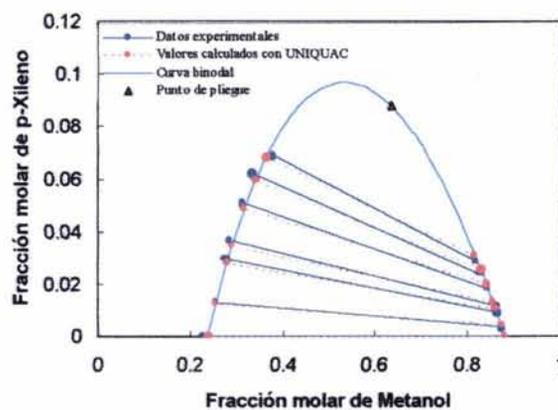
(e)



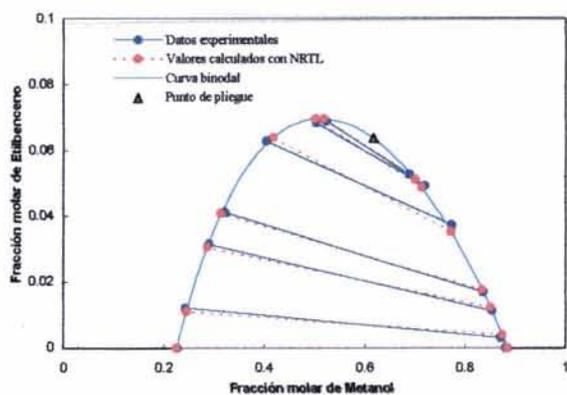
(f)



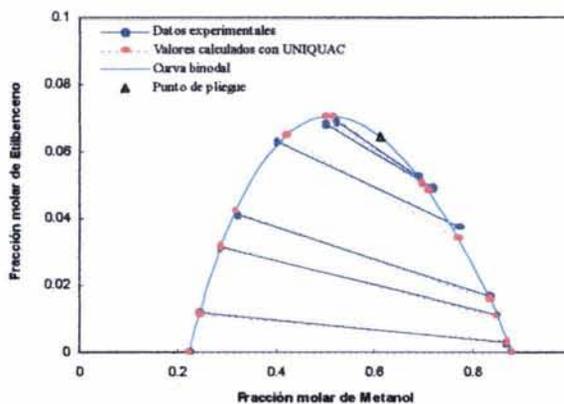
(g)



(h)



(i)



(j)

Figura 4.3. Resultados de la correlación del equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (a-b) (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol; (c-d) (x_1) isooctano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol; (e-f) (x_1) isooctano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol; (g-h) (x_1) isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol; (i-j) (x_1) isooctano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol, a 298.15 K, con los modelos NRTL y UNIQUAC, respectivamente.

De forma global los datos son correlacionados satisfactoriamente y se muestra con los valores de desviación que se presentan en la Tabla III.3 para cada uno de los sistemas con ambos modelos. La mayor desviación se tiene para el sistema con benceno siendo de 0.97 % molar con el modelo NRTL y 0.93 % molar con UNIQUAC, el sistema mejor correlacionado es el sistema con m-xileno con desviaciones de 0.40 y 0.36 con NRTL y UNIQUAC, respectivamente. Para los otros sistemas los resultados son aproximadamente del mismo orden y correlacionan los datos con gran precisión y exactitud con la desviación más alta en la tercera cifra decimal, esto significa que los modelos utilizados para la correlación de los resultados del equilibrio líquido-líquido de los sistemas ternarios estudiados en el presente trabajo son adecuados. Se observa también que ambos modelos correlacionan de forma similar los sistemas estudiados, es decir, la desviación obtenida es del mismo orden con uno u otro modelo.

Al llevar a cabo la correlación de los datos se observó que es posible reproducir los datos satisfactoriamente dentro del error experimental con diferentes juegos de parámetros binarios. Para cálculos del equilibrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes, la selección de los parámetros binarios no es muy sensible, a diferencia del cálculo del equilibrio líquido-líquido para el cual la selección de estos parámetros sí es importante. De acuerdo con Prausnitz et al. (2000), una buena elección de los parámetros es cuando se cuenta con resultados experimentales confiables del equilibrio líquido-líquido. En el presente estudio al llevar a cabo la correlación de los datos experimentales de los sistemas ternarios se consideró importante tomar como referencia los valores de los parámetros del binario isooctano - metanol o metilciclohexano-metanol, que es el par común en todos los sistemas. Entonces se tuvo cuidado que los parámetros de este binario fueran del mismo orden, en principio debería de ser el mismo valor para todos los sistemas, sin embargo, debido a pequeñas diferencias experimentales, el valor cambia un poco. De esta forma se seleccionaron los parámetros que se reportan en la Tabla III.3 y que correlacionan los resultados experimentales satisfactoriamente cumpliendo con las condiciones de equilibrio, es decir que $(dG)_{T,P,nT} = 0$, o bien que las ecuaciones (1.1) a (1.3) se satisfacen.

En la Tabla III.3 se observa que los parámetros de interacción obtenidos de los modelos para isooctano-metanol que corresponde al binario común de los sistemas estudiados, es del mismo orden con ambos modelos, para el modelo NRTL tienen valores de $\tau_{ij} \approx [243.94 \text{ a } 267.82]$ y $\tau_{ji} \approx [583.60 \text{ a } 606.00]$ y con el modelo UNIQUAC $\tau_{ij} \approx [604.42 \text{ a } 625.19]$ y $\tau_{ji} \approx [-9.9988 \text{ a } -5.3360]$, como ya se había mencionado, en principio por ser el mismo par binario debería tener el mismo valor, sin embargo, con las diferentes líneas medidas experimentalmente de cada sistema el valor de este parámetro varía. Como se sabe pueden existir diferentes juegos de parámetros, no obstante, en el presente trabajo se trató que estos parámetros fueran los más parecido posible para mayor concordancia de los resultados.

Con la utilización de los modelos de solución fue posible el cálculo del punto de pliegue de forma similar al descrito por Heidemann y Khalil (1980). En términos de la energía de Gibbs. Los valores de los puntos de pliegue se reportan en la Tabla III.4. Para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol el punto de pliegue tiene concentración en fracción molar de benceno de 0.0833, para los otros sistemas la fracción molar es de 0.0891 par o-

xileno, 0.0982 para m-xileno, 0.0876 y etilbenceno 0.0644, estos valores son del mismo orden a los que se obtuvieron de manera gráfica. Los resultados muestran que el sistema con etilbenceno es el que presenta mayor solubilidad, sin embargo, no existe gran diferencia entre los diferentes sistemas y muestran que todos ellos presentan miscibilidad total a partir de este valor de su punto crítico, es decir la región miscible es muy amplia.

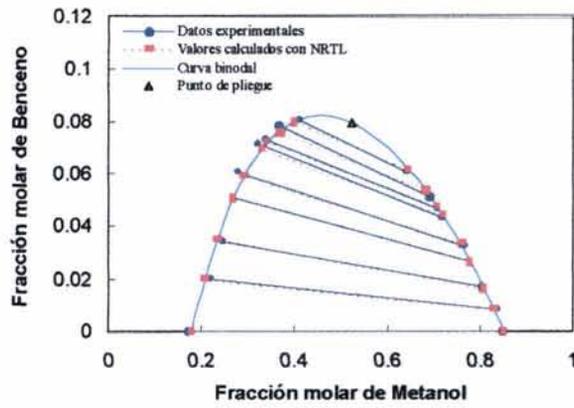
Para los sistemas: (x_1) metilciclohexano - (x_2) hidrocarburo aromático (benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno) - (x_3) metanol, a temperatura de 298.15 K, también se llevó a cabo la correlación de los resultados experimentales correspondientes con los modelos de solución NRTL y UNIQUAC, En la Figura 4.4 se presentan las gráficas de los resultados experimentales y calculados con ambos modelos, en donde los puntos se representan de la misma forma que para los sistemas con isooctano. De estas gráficas se observa que ambos modelos correlacionan apropiadamente los resultados experimentales. En la Tabla III.5 reportan los resultados de la correlación de los datos con los dos modelos y en las Tablas III.6 y III.7 los valores de los parámetros binarios, así como la desviación obtenida de la correlación y los valores de puntos de pliegue obtenidos con los modelos.

Para estos sistemas los parámetros de interacción binaria también son del mismo orden para ambos modelos. Con NRTL los valores se encuentran entre $\tau_{ij} \approx [358.42 \text{ a } 401.31]$ y $\tau_{ji} \approx [456.88 \text{ a } -479.61]$ y con UNIQUAC $\tau_{ij} \approx [593.16 \text{ a } 624.29]$ y $\tau_{ji} \approx [1.9849 \text{ a } 5.4692]$. Los sistemas con metilciclohexano muestran un comportamiento similar a los sistemas con isooctano y sí se observan los valores de los parámetros de interacción son diferentes entre los sistemas con isooctano y metilciclohexano, sin embargo son del mismo orden, esto confirma su comportamiento experimental también similar.

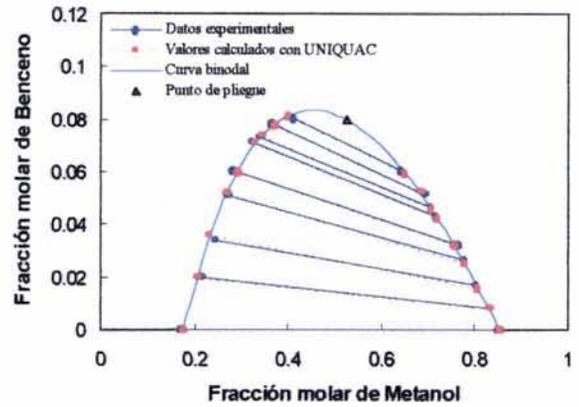
El punto de pliegue de estos sistemas también muestran que el comportamiento es similar al de isooctano, puesto que el punto de pliegue máximo calculado con UNIQUAC es para el sistema con o-xileno con valor de 0.0955 en fracción molar como se muestra en la Tabla III.7. Esto implica que los sistemas con metilciclohexano presentan un intervalo parcialmente miscible reducido y un intervalo de miscibilidad total bastante amplio.

Los resultados obtenidos de estos puntos de pliegue obtenidos con ambos modelos tanto para los sistemas con isooctano como con metilciclohexano, muestran que metanol presenta miscibilidad total con los hidrocarburos representativos de gasolina estudiados en un gran intervalo. Los modelos muestran que para una nueva formulación con gasolina, metanol no tendrá problemas de separación de fases a la concentración del hidrocarburo aromático propuesto por las normas ecológicas.

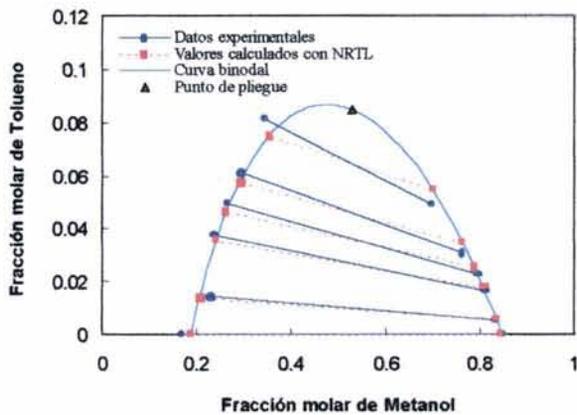
De la Tabla III.6 se puede examinar que la desviación estándar en fracción molar obtenida es pequeña con valores máximos de 0.83 con NRTL y 0.77 con UNIQUAC para el sistema con tolueno, la menor desviación se tiene para el sistema con m-xileno con valores de 0.35 con NRTL y 0.37 con UNIQUAC, los demás ajustes tienen desviaciones entre estos valores. Esto indica que los sistemas se correlacionan reproduciendo los valores experimentales cuando menos en la tercera cifra decimal lo cual concuerda con el error experimental.



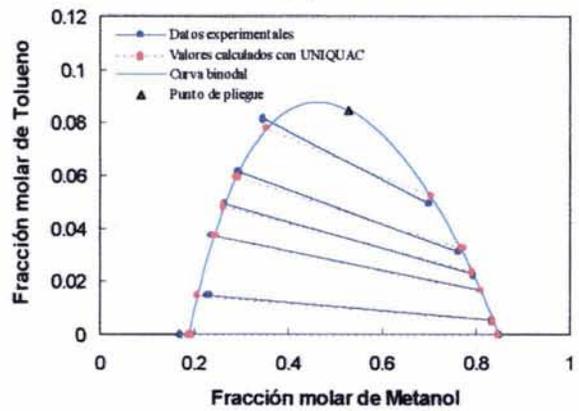
(a)



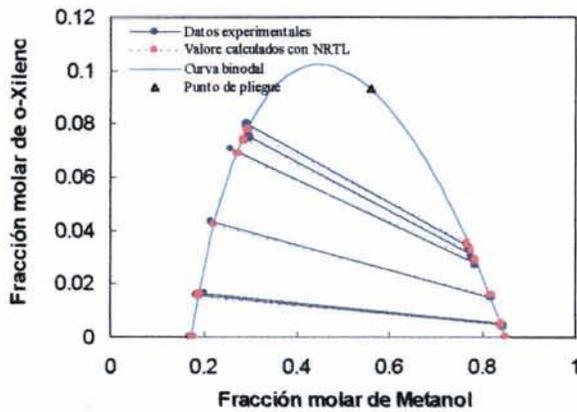
(b)



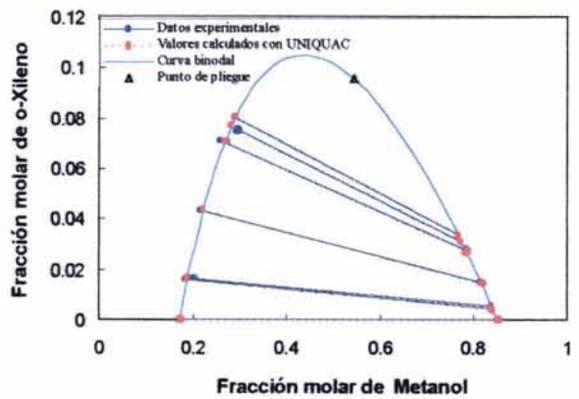
(c)



(d)



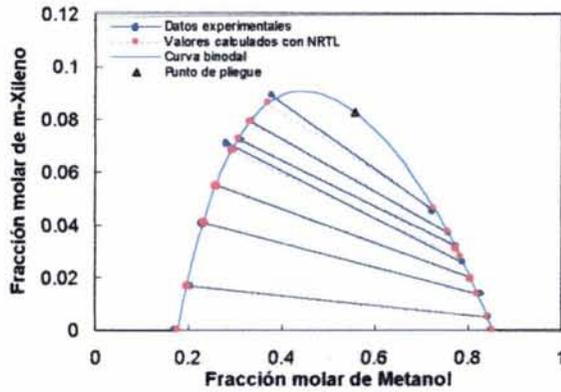
(e)



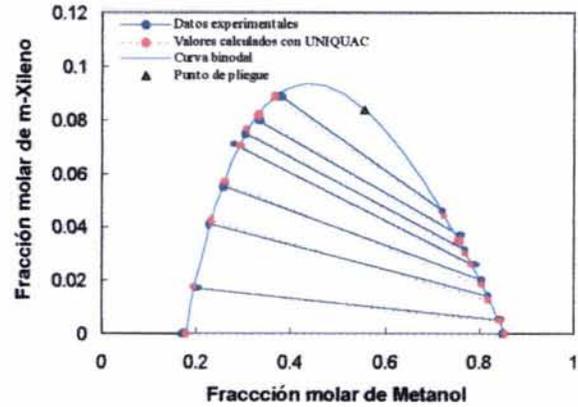
(f)

Figura 4.4 Continúa en la siguiente página

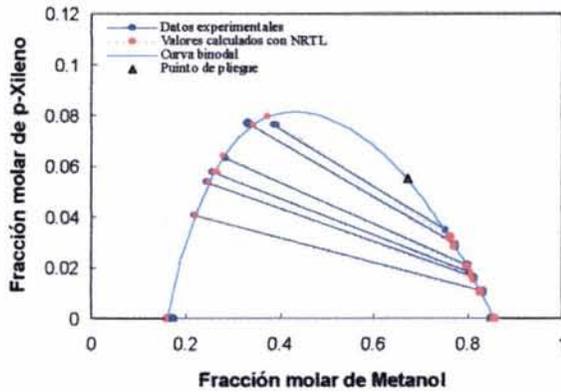
continuación Figura 4.4



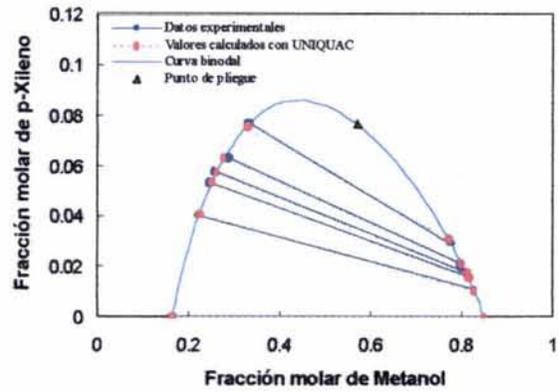
(g)



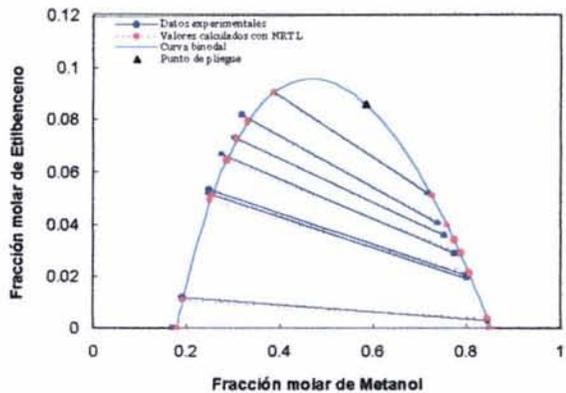
(h)



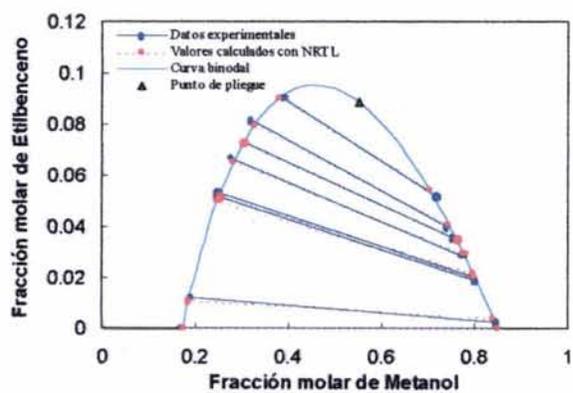
(i)



(j)



(k)



(l)

Figura 4.4. Resultados de la correlación del equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (a-b) (x_1) metilciclohexano - (x_2) benceno - (x_3) metanol; (c-d) (x_1) metilciclohexano - (x_2) tolueno - (x_3) metanol; (e-f) (x_1) metilciclohexano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol; (g-h) (x_1) metilciclohexano - (x_2) m-xileno - (x_3) metanol; (i-j) (x_1) metilciclohexano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol; (k-l) (x_1) metilciclohexano - (x_2) etilbenceno - (x_3) metanol, a 298.15 K, con los modelos NRTL y UNIQUAC, respectivamente.

4.5 Correlación de sistemas ternarios como función de la temperatura

Para mostrar el efecto de temperatura en los sistemas ternarios se estudiaron experimentalmente los sistemas (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol e (x_1) isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol a 303.15 K, como se mostró en el capítulo 3. Estos sistemas presentan un intervalo de miscibilidad parcial reducido, entonces la determinación experimental de las líneas de equilibrio se vuelve más complicada, por lo que se lleva a cabo la correlación de los mismos para establecer si los modelos NRTL y UNIQUAC ajustan los resultados experimentales en el intervalo de miscibilidad limitada que presentan los sistemas mencionados.

En la Figura 4.5 se muestran los resultados de la correlación para los dos sistemas y la Tabla III.8 contiene los valores de la correlación con ambos modelos. Se observa de la Figura 4.5 que la correlación para el sistema con benceno muestra ligeramente mayor variación que para el sistema con p-xileno, sin embargo, los resultados muestran que las desviaciones son del mismo orden, NRTL correlaciona mejor los datos que UNIQUAC, para estos sistemas la desviación estándar en el sistema con benceno es de 0.84 con NRTL y 1.06 con UNIQUAC y para el sistema con p-xileno de 0.53 con NRTL y 0.95 con UNIQUAC, no obstante, estas desviaciones correlacionan los datos en la tercera cifra decimal. Estos valores de desviación se muestran en la Tabla III.9 además de los parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos utilizados.

Una característica importante que se observa de los parámetros de interacción para estos sistemas a esta temperatura es que para el par binario isooctano-metanol se obtiene el mismo valor para uno y otro sistema, lo cual es lo que se esperaría tener en sistemas en donde existen compuestos comunes en el sistema, sin embargo, no siempre se logra como ya se ha mencionado.

En la Tabla III.10 se encuentran los valores del punto de pliegue para ambos sistemas con los dos modelos, los cuales indican que la máxima separación de fases hasta el valor del punto de pliegue, para el sistema con benceno el punto de pliegue obtenido con NRTL es de 0.0511, con UNIQUAC de 0.0553 y para el sistema con p-xileno de 0.0626 y 0.0803 con NRTL y UNIQUAC respectivamente, por lo tanto a partir de estos valores los sistemas presentan miscibilidad total.

El interés por investigar si en algún momento la miscibilidad parcial desaparece con el incremento de la temperatura, debido a la posible aplicación de los sistemas estudiados, permitió efectuar la determinación experimental de los sistemas (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, (x_1) isooctano - (x_2) o-xileno - (x_3) metanol e (x_1) isooctano - (x_2) p-xileno - (x_3) metanol a 308.15 K. Se llevó a cabo la correlación de los resultados para estos sistemas con los dos modelos empleados, en la Tabla III.11 se reportan los resultados de la correlación para los tres sistemas y de manera gráfica en la Figura 4.6.

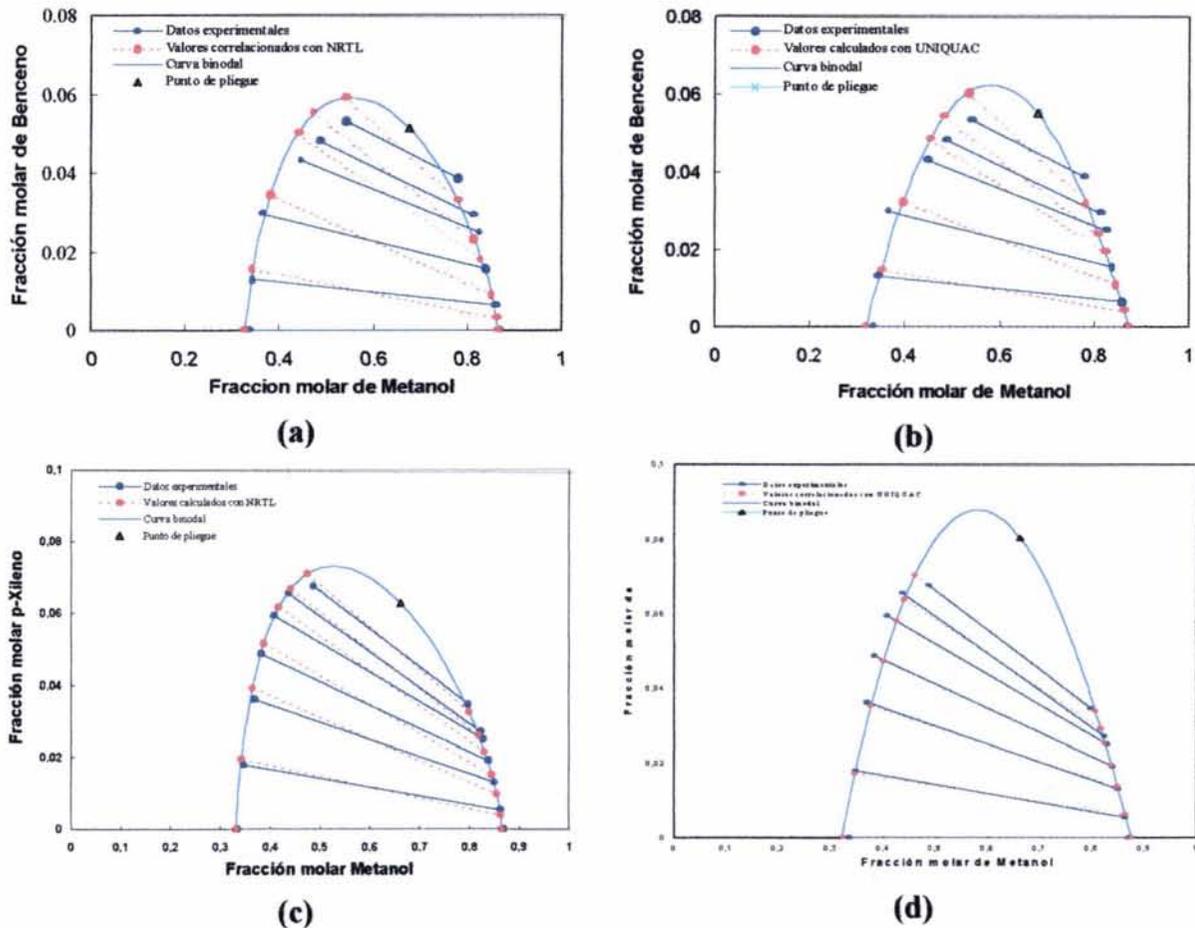


Figura 4.5 Resultados de la correlación del equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (a-b) (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) metanol; (c-d) (x₁) isooctano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol, a 303.15 K, con los modelos NRTL y UNIQUAC, respectivamente.

Debido a que el intervalo de medición es pequeño para el sistema con benceno, únicamente se determinaron tres líneas de equilibrio. La correlación de las líneas de equilibrio es satisfactoria, sin embargo, debido al intervalo de miscibilidad tan reducido que presenta el sistema y la inclinación de las líneas de equilibrio, no se logra la convergencia del modelo para determinar el punto de pliegue, por eso en las gráficas (a, b) de esta figura se muestra la correlación de las líneas de equilibrio y no se muestra ese punto.

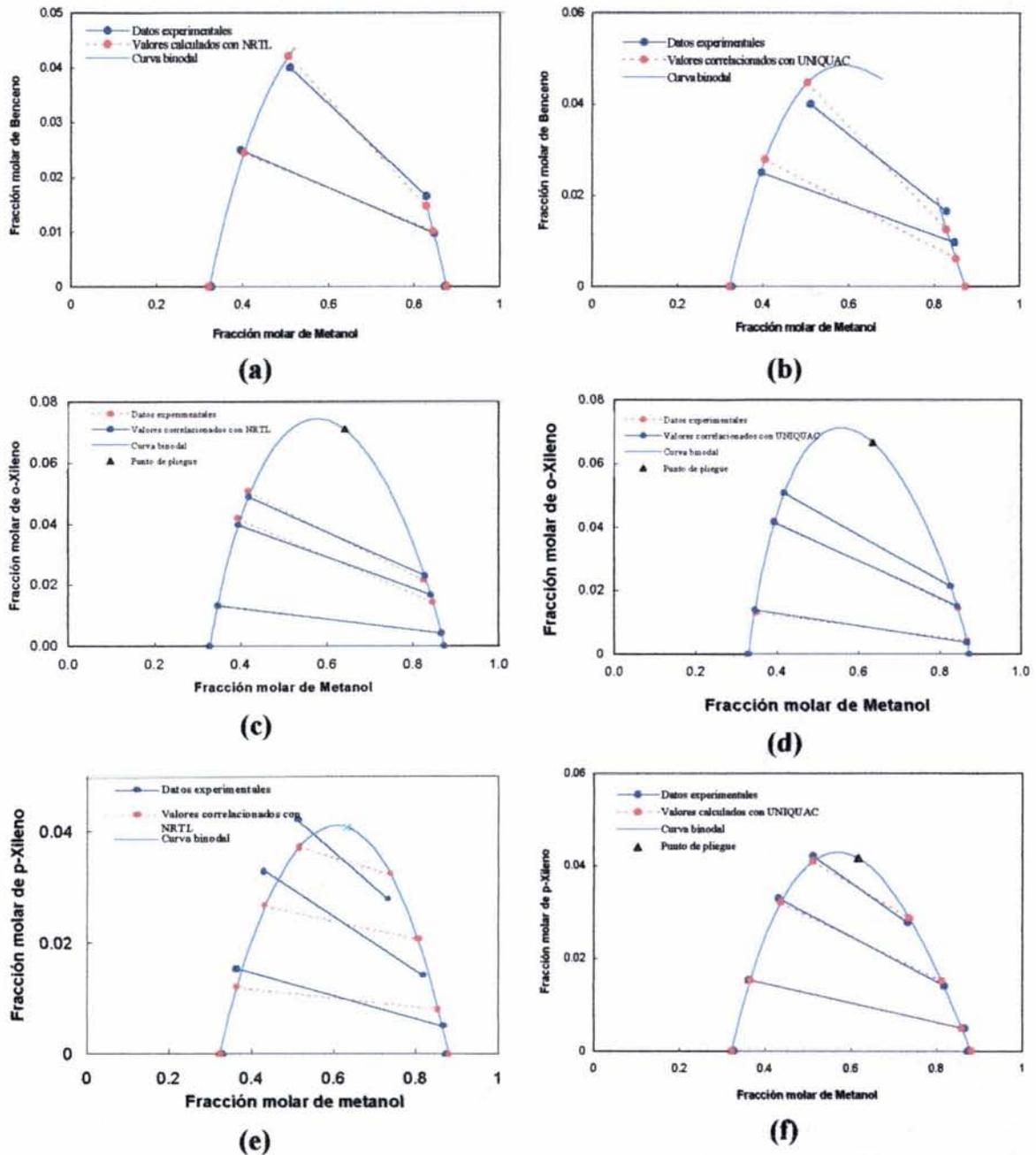


Figura 4.6. Resultados de la correlación del equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (a-b) (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) metanol; (c-d) isooctano - (x₂) o-xileno - (x₃) metanol; (e-f) isooctano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol, a 308.15 K, con los modelos NRTL y UNIQUAC, respectivamente.

Para los sistemas con o-xileno y p-xileno se midieron cuatro líneas de equilibrio, con las cuales se llevó a cabo la correlación de los resultados experimentales con ambos modelos, los valores obtenidos se incluyen en la Tabla III.11. El ajuste para el sistema con o-xileno también es muy bueno con ambos modelos obteniendo una desviación estándar de 0.20 y 0.15 % molar con NRTL y UNIQUAC respectivamente. Para el sistema con p-xileno se obtuvieron resultados con UNIQUAC, con desviación estándar de 0.50 % molar, sin embargo NRTL también es adecuado y proporciona una desviación estándar de 0.70 % molar. Los valores de desviación estándar obtenida con ambos modelos así como los parámetros de interacción binaria se reportan en la Tabla III.12. Los valores de los parámetros de interacción muestran nuevamente que para el par binario común isooctano-metanol es del mismo orden para los tres sistemas. En este trabajo se ha mostrado que este valor es similar en todos los sistemas presentados, aunque idealmente deberían de ser los mismos.

En la Tabla III.13 se incluyen los valores del punto de pliegue obtenidos con ambos modelos, los cuales muestran para el sistema con o-xileno valores del punto de pliegues punto de pliegue de 0.0710 y 0.0665 con NRTL y UNIQUAC respectivamente, para el sistema con p-xileno es de 0.0477 con NRTL y 0.0416 con UNIQUAC, estos valores muestran que la separación de fases tiene un intervalo menor con respecto a temperaturas más baja, esto que a mayor temperatura la región de solubilidad de metanol con los diferentes hidrocarburos es muy amplia.

Los resultados de la correlación de los diferentes sistemas ternarios a las diferentes temperaturas muestra que los modelos NRTL y UNIQUAC correlacionan satisfactoriamente los resultados experimentales dentro del error experimental.

4.6 Correlación de sistemas cuaternarios

En este estudio también se realizó la determinación experimental de sistemas cuaternarios (seudoternarios) formados por: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 90% masa metanol + (x_4) 10 % masa agua], a 298.15 K, e (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 80% masa metanol + (x_4) 20 % masa agua], a 298.15 K y 308.15 K. La variante de estos sistemas con respecto a los sistemas ternarios anteriores es el agua como componente adicional. Por ello en las gráficas que se presentan, se incluye la mezcla agua + metanol como un solo componente.

Como se sabe el agua es un componente cuyo comportamiento provoca grandes dificultades para muchos modelos, por lo que muchos estudios se han enfocado de manera específica sobre esta sustancia. En este estudio se ha mostrado que la presencia del agua produce en el diagrama de fases un gran efecto, de forma tal que el diagrama cambia de tipo I a un diagrama tipo II, mostrados en el capítulo 1 en la Figura 1.4 y de los resultados mostrados en el capítulo 3. No obstante las dificultades que se pudieran presentar se llevó a cabo la correlación de los resultados con los modelos NRTL y UNIQUAC.

Se ha mencionado que una forma conveniente de analizar la correlación de los datos para sistemas con 4 o más componentes, en donde se puede apreciar con mayor facilidad si los resultados experimentales han sido correlacionados con buena exactitud con los modelos empleados, consiste en graficar los resultados de la concentración experimental contra los valores obtenidos de la correlación y se observa la desviación con respecto a una línea trazada a 45° entre ambos valores. Si la correlación es satisfactoria, los puntos graficados estarán sobre la línea trazada a 45° o muy cercanos a ella, de lo contrario los modelos no correlacionan adecuadamente los resultados experimentales. Por ello en este trabajo se presentan las gráficas para cada sistema cuaternario estudiado con cada modelo. En las Figuras 4.7 (a, b), se presentan las gráficas para los sistemas: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 90% masa metanol + (x_4) 10 % masa agua], a 298.15 K, en las figuras 4.8 (a, b) y 4.9 (a, b) el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 80% masa metanol + (x_4) 20 % masa agua], a 298.15 K y 308.15 K. En las gráficas, los valores de concentración de cada uno de los componentes están representados de la siguiente forma: isooctano con puntos color azul (●), benceno con puntos color rosa (●), metanol con puntos color amarillo (●), agua con puntos color verde (●) y la línea de color rojo (—) es la línea de referencia trazada a 45°.

En estas gráficas los valores de concentración en el equilibrio de los todos los componentes se encuentran sobre la línea de referencia o muy cercanos a ella, esto demuestra que los modelos NRTL y UNIQUAC correlacionan los datos con gran precisión, teniendo la máxima desviación de 0.77 % molar para el sistema con 20 % de agua, a 298.15 K.

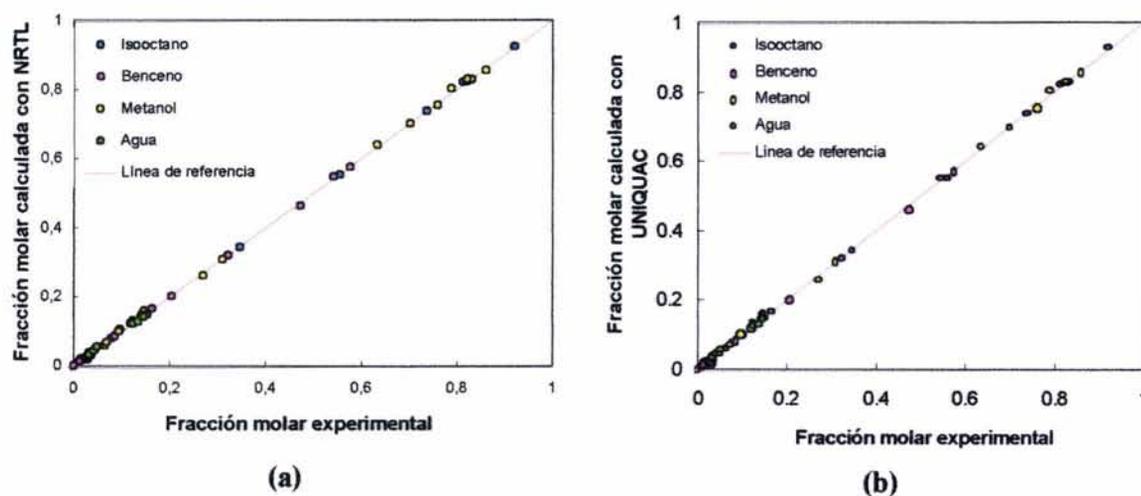


Figura 4.7. Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 90 % masa metanol + (x_4) 10 % masa agua], a 298.15 K.

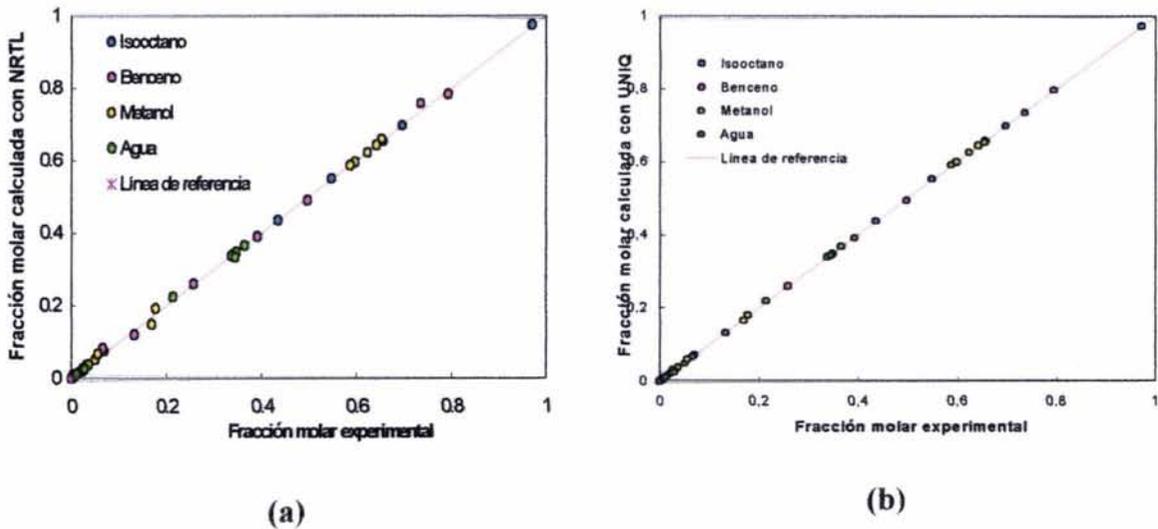


Figura 4.8. Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 80 % masa metanol + (x_4) 20 % masa agua], a 298.15 K.

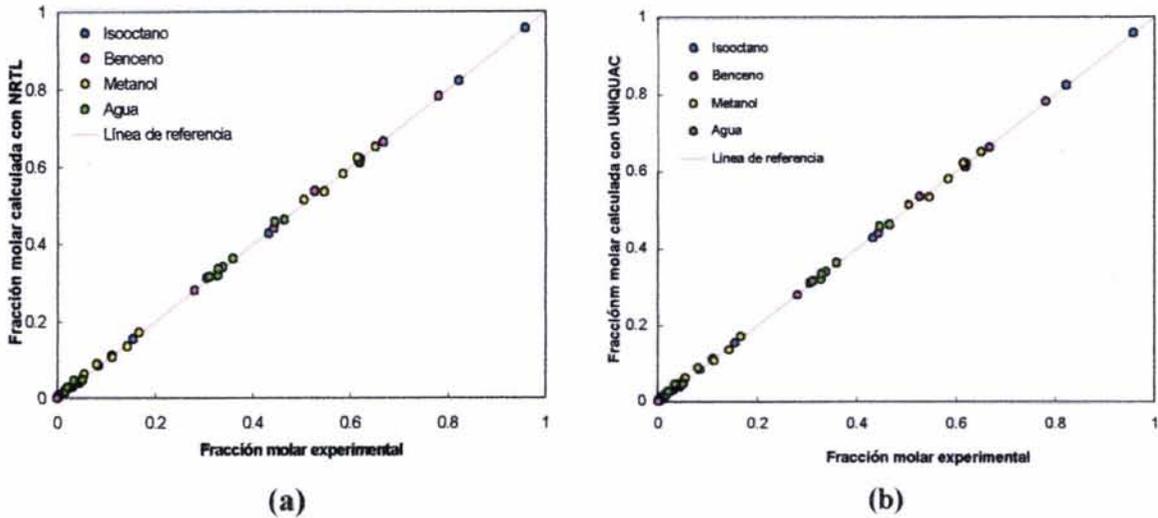


Figura 4.9. Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 80 % masa metanol + (x_4) 20 % masa agua], a 308.15 K.

En la Tabla III.14 se encuentran las concentraciones del resultado del ajuste para cada componente del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 90% masa metanol + (x_4) 10 % masa agua], a 298.15 K. En la Tabla III.15 se incluyen los parámetros del ajuste y las desviaciones con ambos modelos que corresponden a 0.57 y 0.64 % molar, que son del mismo orden que para los sistemas ternarios.

Para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 80% masa metanol + (x_4) 20 % masa agua], a 298.15 K y 308.15 K, se presentan los resultados de la concentración en la Tabla III.16 a las dos temperaturas. En la Tabla III.17 se incluyen los parámetros de interacción binarios, además de las desviaciones estándar en % molar para cada sistema. La desviación estándar para este sistema a temperatura de 298.15 K es de 0.77 % molar con NRTL y 0.25 % molar con UNIQUAC, esto muestra una mejor correlación con UNIQUAC. En forma global ambos modelos son adecuados. Para la temperatura de 308.15 K los dos modelos correlacionan los datos de forma similar con desviaciones de 0.52 y 0.50 % molar.

Se muestra que los modelos son capaces de correlacionar los datos cuaternarios adecuadamente. Es importante mencionar que aunque gráficamente la mezcla agua-metanol se grafica como un solo componente, en el análisis de las muestras se obtiene por separado la concentración de cada uno de ellos y en el ajuste también los componentes se consideran independientemente, por lo que en las gráficas de correlación se presenta la concentración de cada uno de los componentes que forman el sistema.

4.7 Correlación de sistemas quinario

Como ya se ha mencionado, el estudio de diagramas de fases de sistemas cada vez más complejos es de gran interés. En particular para este estudio, la adición de un quinto componente al sistema anterior, incrementa la complejidad experimental, sin embargo, la miscibilidad parcial del sistema disminuye logrando así el fenómeno de solubilidad que es lo que se deseaba lograr en este trabajo. Experimentalmente y como elemento importante de esta investigación se logró el objetivo; pero qué sucede con la correlación de los datos y la obtención de parámetros de interacción. Experimentalmente no es fácil el estudio de sistemas multicomponentes, dificultándose aún más cuando los compuestos a estudiar son muy diferentes entre ellos, en los sistemas estudiados en le presente trabajo hay sustancias no-polares, polares y aniónicas (tensoactivo), por lo que, no fue posible medir la concentración de los compuestos aniónicos con la técnica experimental empleada, previamente descrita. No obstante, el efecto que el compuesto aniónico produce, se ve reflejado en el comportamiento de los diagramas de fases logrando la solubilización de la región parcialmente miscible en cierto porcentaje, además la concentración que se adiciona al sistema es constante en todo el intervalo de medición. Por lo tanto, se decidió efectuar la correlación de los resultados, considerando al sistema quinario como un sistema cuaternario con los modelos NRTL y UNIQUAC apropiados para diagramas de fases líquido-líquido como se ha demostrado con los sistemas previamente correlacionados.

Hasta el momento se ha mencionado que el quinto componente fue un tensoactivo aniónico, sin embargo, como ya se describió otro quinto compuesto adicionado fue

isobutanol, cuya concentración en el equilibrio si se pudo determinar experimentalmente, puesto que es un alcohol y los alcoholes si se resuelven en la columna cromatográfica utilizada como es el caso de metanol.

Para los sistemas que incluyen isobutanol, la correlación se pudo haber realizado con los cinco componentes, sin embargo, se dispuso realizarla como sistemas cuaternarios para conocer si los modelos empleados eran capaces de ajustar los datos convenientemente, entonces se llevó a cabo la correlación de los sistemas con el tensoactivo de la misma forma para asegurar que la correlación también fuera apropiada, por tal motivo, no se obtuvieron valores de los parámetros para isobutanol ni para el tensoactivo.

4.7.1 Correlación de sistemas con el co-disolvente isobutanol

Como ya se describió repetidamente a lo largo de este trabajo, uno de los componentes estudiados fue isobutanol como co-disolvente en 5 y 15 % masa en el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 80 % masa metanol + (x_4) 20 % masa agua], logrando así, mejorar la solubilidad de este sistema. En las Figuras 4.10 (a, b) y 4.11 (a, b) se muestra como los modelos NRTL y UNIQUAC son capaces de correlacionar los datos satisfactoriamente, para las dos concentraciones de isobutanol. Los valores de concentración experimental como función de la concentración calculada con ambos modelos, se encuentran sobre o muy cercanos a la línea de referencia a 45°, indicativo de una buena correlación.

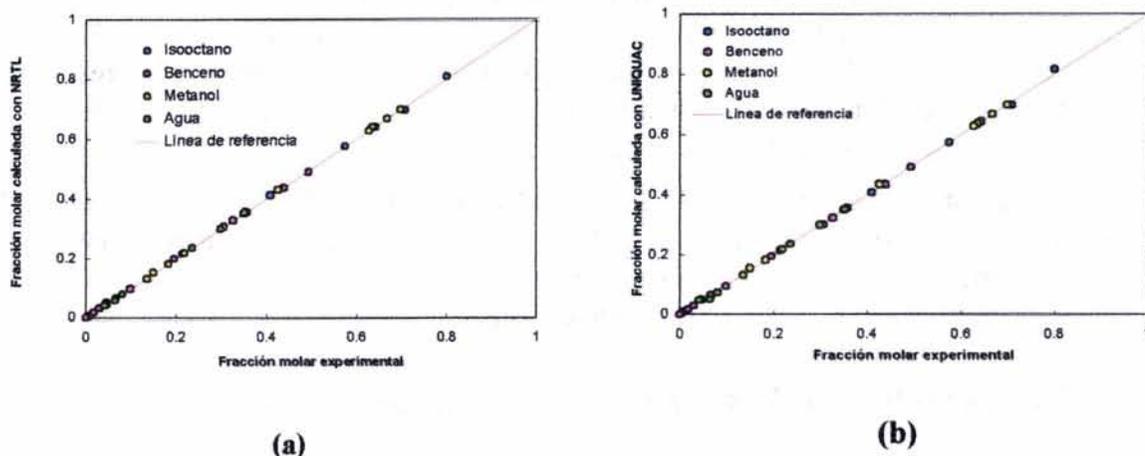


Figura 4.10. Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) 80 % masa metanol + (x_4) 20 % masa agua] + 5 % masa isobutanol, a 298.15 K.

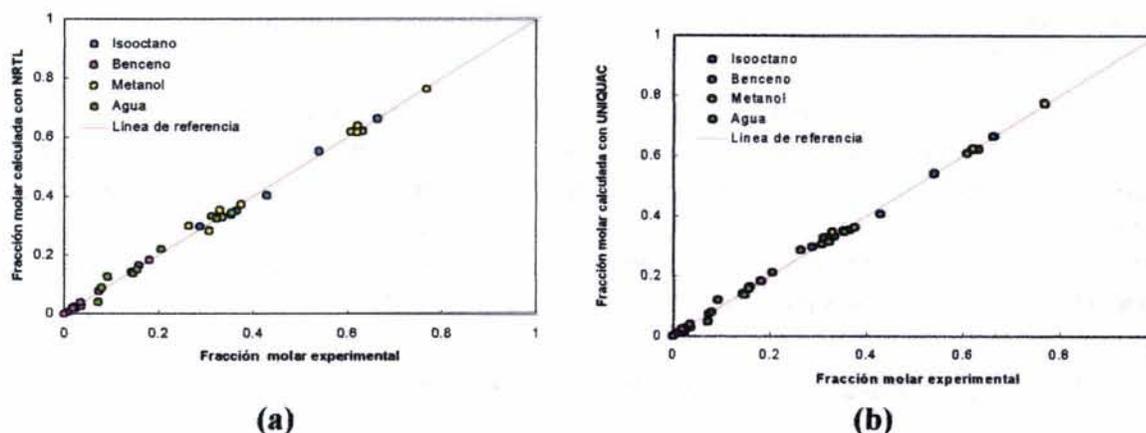


Figura 4.11. Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) $[(x_3) 80\% \text{ masa metanol} + (x_4) 20\% \text{ masa agua}] + 15\% \text{ masa isobutanol}$, a 298.15 K.

En la Tabla III.18 se reportan los valores de concentración calculados con la correlación para las dos concentraciones de isobutanol y en la Tabla III.19 los valores de los parámetros de interacción binarios correspondientes a estos sistemas, así como la desviación en % molar obtenida con cada modelo. Para el sistema con 5 % isobutanol la correlación fue muy precisa con desviación estándar para NRTL de 0.32 % molar y de 0.47 % molar para UNIQUAC. Para el sistema con 15 % isobutanol se tienen desviaciones de 1.22 y 0.73 % molar para NRTL y UNIQUAC, respectivamente, lo que indica que la mejor correlación la proporciona el modelo UNIQUAC. Sin embargo ambos modelos proporcionan resultados precisos. La correlación de estos sistemas con NRTL utilizó un valor de alfa de 0.4, a diferencia de los sistemas previamente discutidos.

Los resultados muestran que los modelos NRTL y UNIQUAC fueron capaces de representar satisfactoriamente datos de equilibrio de fases líquido-líquido para sistemas con cinco componentes, no obstante, que se consideró como un sistema cuaternario, sin embargo, no se puede generalizar para cualquier sistema.

4.7.2 Correlación de sistemas con el tensoactivo AOT

Los sistemas que a continuación se presentan están formados por: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) $[(x_3) \% \text{ masa metanol} + (x_4) \% \text{ masa agua}] + \% \text{ tensoactivo}$, a 298.15 K. Se conoce que la presencia de un tensoactivo en un sistema como los que se han estudiado hasta el momento modifica las propiedades del mismo, es decir, el tensoactivo es capaz de solubilizar el sistema en cierto intervalo de concentración, dependiendo de la concentración adicionada del tensoactivo. En el presente trabajo la cantidad de tensoactivo fue de 5 y 15 % masa a temperatura de 298.15 K. y de 15 % masa a temperatura de 308.15 K. El intervalo

de miscibilidad parcial de los diagramas de fases originales se modificó, por lo que a continuación se muestran los resultados de la correlación de los diagramas de fases líquido-líquido en presencia de tensoactivo considerado como sistema cuaternario. En la Figura 4.12 (a, b) se aprecian las gráficas de los valores experimentales y los calculados con NRTL y UNIQUAC para 5 % masa de AOT y en las Figuras 4.13 (a, b) y 4.14 (a, b) para 15 % masa de AOT, a 298.15 y 308.15 K, respectivamente. En la Tabla III.20 se presentan los valores de concentración calculados con la correlación para los tres sistemas.

De las figuras antes mencionadas se contempla que los modelos empleados correlacionaron los datos del equilibrio de fases líquido-líquido aún con la presencia de tensoactivo, no obstante, que la información proporcionada para la correlación fue la de un sistema cuaternario. La correlación realizada para este sistema, considerado como cuaternario muestra que los valores de concentración se encuentran en la línea de referencia. Las desviaciones obtenidas son del mismo orden que para los sistemas ya presentados inclusive que para los sistemas ternarios, como se muestra en la Tabla III.21 con desviaciones de 0.51 y 0.49 % molar con 5 % masa de tensoactivo y de 0.56 y 0.45 para la concentración de 15 % masa de tensoactivo, a 298.15 K y de 0.69 y 0.64 para la misma concentración, a 308.15 K.

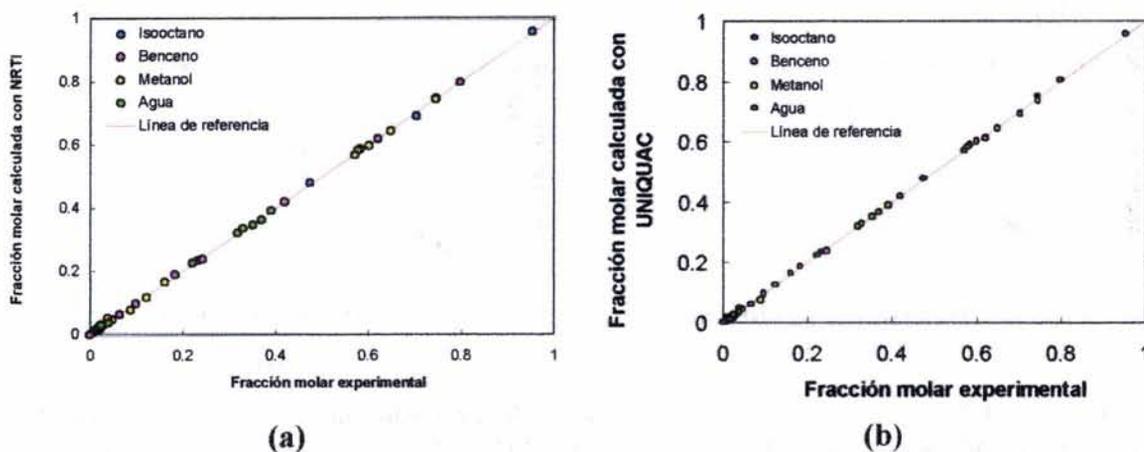


Figura 4.12. Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) $[(x_3)$ 80 % masa metanol + (x_4) 20 % masa agua] + 5 % masa AOT, a 298.15 K.

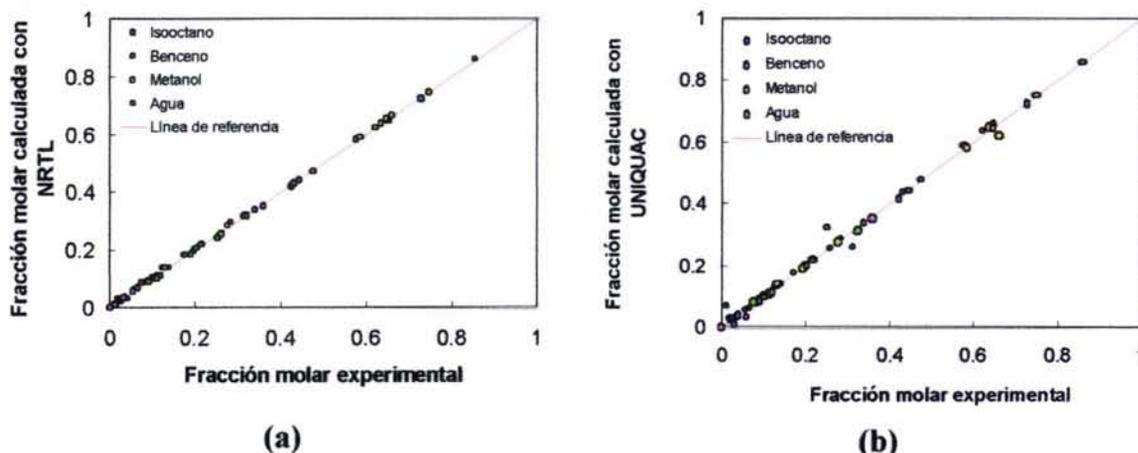


Figura 4.13. Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) $[(x_3)$ 80 % masa metanol + (x_4) 20 % masa agua] + 15 % masa AOT, a 298.15 K.

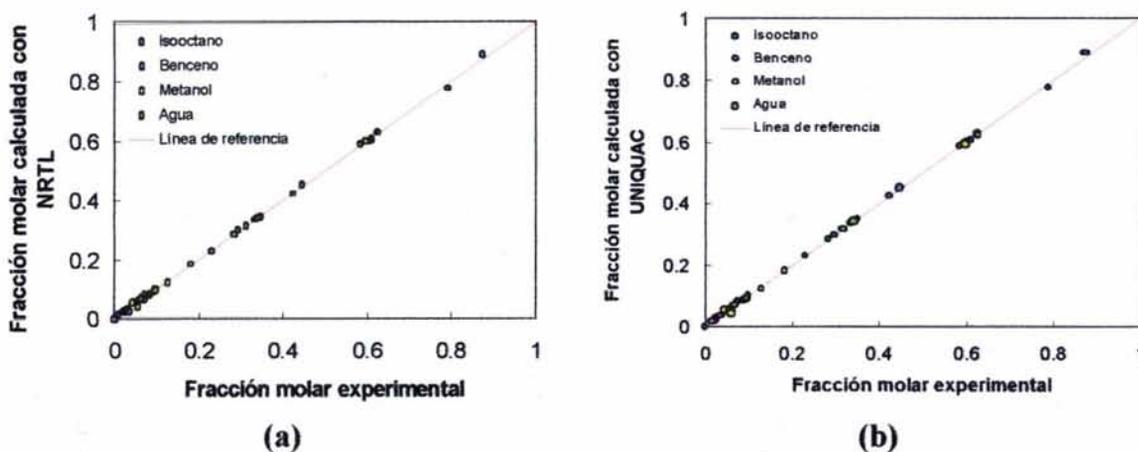


Figura 4.14. Resultados experimentales vs calculados de la concentración de las líneas de unión del equilibrio líquido-líquido con los modelos: (a) NRTL y (b) UNIQUAC para ambas fases del sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) $[(x_3)$ 80 % masa metanol + (x_4) 20 % masa agua] + 15 % masa AOT, a 308.15 K.

Estas gráficas muestran que tanto para los sistemas con co-disolvente como con tensoactivo, la correlación con los modelos empleados tiene suficiente precisión debido a que los puntos graficados caen sobre la línea de referencia indicativo de la buena calidad de los datos.

De los resultados de la correlación de los sistemas estudiados en el presente trabajo incluidos en el apéndice III, se muestra que para los sistemas ternarios (x_1) isooctano - (x_2) hidrocarburo aromático (benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno) - (x_3) metanol y para (x_1) metilciclohexano - (x_2) hidrocarburo aromático (benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno)- (x_3) metanol, los parámetros del par común que son isooctano-metanol y metilciclohexano-metanol son similares, lo cual es un resultado importante, ya que muchas veces esto no se logra porque pueden existir diferentes juegos de parámetros que correlacionen con buena precisión y exactitud los resultados experimentales. La mayoría de las veces aunque se estudien sistemas con un par binario común se obtienen parámetros de interacción binarios diferentes como se muestra en los siguientes trabajos.

Esquivel y Bernardo-Gil (1991) estudiaron experimentalmente los sistemas agua-1-pentanol-ácido acético y agua-1-hexanol-ácido acético cuya correlación se llevó a cabo con los modelos NRTL y UNIQUAC a la temperatura de 303.15 K. Los parámetros de interacción binaria entre agua y ácido acético (τ_{13} y τ_{31}) obtenidos con UNIQUAC son de (3.808, 145.4) para 1-pentanol y de (33.53, 8.760) para 1-hexanol, con el modelo NRTL los parámetros (τ_{13} y τ_{31}) son (619.1, -253.4) con 1-pentanol y (619.1, -253.4) para 1-hexanol. Se observa que con NRTL los parámetros son similares para el par común, sin embargo, con UNIQUAC los parámetros son diferentes, no obstante, de su correlación tiene una desviación cuadrática media de 0.02 y 0.01 con UNIQUAC para los dos sistemas y de 0.02 y 0.009 con NRTL para los dos sistemas, esto indica que ambos modelos correlacionan los resultados con la misma calidad, sin que los parámetros tengan que ser iguales para el par común. En el trabajo de Arce et al. (1994), se muestran resultados para los sistemas: agua-metano-1-octanol y agua-etanol-1-octanol, a temperaturas de 298.15, 308.15 y 318.15 K con los dos modelos mencionados. A la temperatura de 298.15 K el par común agua - 1-octanol con UNIQUAC tiene valores (τ_{13} y τ_{31}) de (826.38, 61.59) para metanol y de (215.09, -5.70) para etanol, con el modelo NRTL los parámetros (τ_{13} y τ_{31}) son (4060.00, -748.36) con metanol y (31953.58, -334.67) con etanol, en donde se observan valores de los parámetros totalmente diferentes y ambos correlacionan los datos de forma similar, no presentan la desviación, sin embargo presentan un gráfico en donde se observa una buena representación de los resultados con los parámetros del par común totalmente diferente. Como función de temperatura también se presentan resultados con pares comunes diferentes.

Las diferencias entre los valores de los parámetros del par común también se presenta en los artículos siguientes: Peschke y Sandler (1995), Hellinger y Sandler (1995), Peng et al. (1996), Gomis-Yagues et al. (1998), Mohamed et al. (1999), Tamura et al. (2000 y 2001), para sistemas similares a los estudiados en el presente trabajo, esto indica que pueden existir diferentes juegos de parámetros de interacción que correlacionen adecuadamente los datos con desviación máxima en la tercera cifra decimal. En algunos casos la correlación como función de temperatura sí puede tener una funcionalidad como en el trabajo de Ghanadzadeh y Ghanadzadeh (2004), se estudia el sistema agua - etanol - 2 etil-1-hexanol a las temperaturas de 298.15, 303.15, 308.15 y 313.15 K. El sistema se correlacionó con el

modelo UNIQUAC, se observa cómo el valor de los parámetros incrementa linealmente como función de la temperatura y correlaciona los datos con gran precisión en promedio de 1.7 en % molar. Esto no siempre sucede como se muestra en los trabajos antes mencionados, sin embargo, de todos estos trabajos se muestra nuevamente que tanto NRTL como UNIQUAC son adecuados para correlacionar datos del ELL.

Se ha mostrado con la gran variedad de sistema estudiados en el presente trabajo que NRTL y UNIQUAC son modelos adecuados para correlacionar los resultados experimentales con gran precisión y exactitud y que el par común de los diferentes sistemas estudiados es similar.

BIBLIOGRAFIA

- Abrams D. S., Prausnitz J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* 1975, 21, 116-127.
- Anderson T. F., Prausnitz J. M. Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase equilibria. 1. vapor-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1978, 17, 552.
- Esquivel M. M., Bernardo-Gil M. G. Liquid-liquid equilibria for the systems: water/1-pentanol/acetic acid and water/1-hexanol/acetic acid. *Fluid Phase Equilib.* 1991, 62, 97-107.
- Fuchs R., Gisper M., Gaube J. Calculation of ternary vapor-liquid-liquid equilibria for design of three-phase distillation. *Fluid Phase Equilib.* 1983, 14, 325-334.
- García-Sánchez F., Schwartzenuber J., Ammar M. N., Renon H. Thermodynamics of multiphase liquid equilibria in multicomponent mixtures. *Revista Mexicana de Física* 1997, 43, 59-92.
- Ghanadzadeh H., Ghanadzadeh A. (Liquid + liquid) equilibria in (water + ethanol + 2-ethylhexanol) at T=(298.2, 302.2, and 313.2) K. *J. Chem. Thermodyn.* 2003, 35, 1393-1401.
- Ghanadzadeh H., Ghanadzadeh A. (Liquid + liquid) phase behaviour for systems containing (aromatic + TBA + methylcyclohexane). *J. Chem. Thermodyn.* 2004, 36, 161-165.
- Gmehling J., Li J., Schiller M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameters matrix and results for different thermodynamics properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 178-193.
- Gomis-Yagues V., Ruiz-Beviá F., Ramos-Nofuentes M., Fernández-Torres M. J. The influence of the temperatura on the liquid-liquid equilibrium of the ternary system 1-butanol-1-propanol-water. *Fluid Phase Equilib.* 1998, 149, 139-145.
- Gupte P. A., Danner R. P. Prediction of liquid-liquid equilibria with UNIFAC: a critical evaluation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 2036-2042.
- Hansen H. K., Rasmussen P., Fredeslund A., Schiller M., Gmehling J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 2352-2355.
- Heidemann R. A., Khalil A. M. The calculation of the critical points, *AIChE J.* 1980, 26, 769-779.

- Hellinger S., Sandler S. I. Liquid-liquid equilibria of fuel oxygenate + water + hydrocarbon mixtures. 2. J. Chem. Eng. Data. 1995, 40, 321-325.
- Higashiuchi H., Watanabe T., Arai Y. Liquid-liquid equilibria of ternary systems containing alkane, methanol and ether. Fluid Phase Equilib. 1997, 136, 141-146.
- Hirschfelder J. O., Curtiss Ch. F., Bird R. B. Molecular theory of gases and liquids. John Wiley & Sons Inc., 4^a Edition, New York. 1967.
- Israelachvili J. N. Intermolecular and surface forces. Academic Press, London. 1995.
- Larsen B. L., Rasmussen P., Fredenslund A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26, 2274-2286.
- Magnussen T., Rasmussen P., Fredeslund A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1981, 20, 331-339.
- Michelsen, M. L. The isothermal flash problem, Part I. Fluid Phase Equilib. 1982, 9, 1.
- Michelsen, M. L. The isothermal flash problem, Part II. Fluid Phase Equilib. 1982, 9, 21.
- Mohamed S. H. Fandary, Adel S. Aljimiz, Jasem A. Al-Kandary. Liquid-liquid equilibria for the system water + ethanol + ethyl tert-butyl ether. J. Chem. Eng. Data 1999, 44, 1129-1131
- Nagarajan R., Ruckenstein E. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. Langmuir 1991, 7, 2934-2969.
- Nagata I. Ternary liquid-liquid equilibria of (methanol + methylcyclohexane + propanols or butanols). Fluid Phase Equilib. 1991, 65, 239-251.
- Nagata I., Tamura K., Kishi N., Tada K. Association model of fluids. Simultaneous representation of excess Gibbs energies and excess enthalpies for liquid mixtures with alkanols. Fluid Phase Equilib. 1997, 135, 227-247.
- Novák, J. P., Matous J., Pick J. Liquid-liquid equilibria. Elsevier Science Publ., Amsterdam. 1987.
- Peng Ch., Kevin C., Lewis, Stein F. P. Water solubilities in blends of gasoline and oxygenates. Fluid Phase Equilib. 1996, 116, 437-444.
- Peschke N., Sandler S.I. Liquid-liquid equilibria of fuel oxygenate + water + hydrocarbon mixtures I. J. Chem. Eng. Data 1995, 40, 315-320.

- Prausnitz J. M. Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. 07632. 1986.
- Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N., Gomez de Azevedo E. Termodinámica molecular de los equilibrios de fases. Prentice-Hall Iberia. Madrid España. 2000.
- Renon H., Prausnitz J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 1968, 14, 135-144.
- Smith J. M., Van Ness H. C., Abbott M. M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química, 5ª. Edición, McGraw-Hill, México. 1997.
- Sorensen J. M., Magnussen T., Rasmussen P., Fredeslund A. Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. *Fluid Phase Equilib.* 1979, 3, 47-82.
- Sorensen J. M., Arlt W. Liquid-liquid equilibrium data collection, binary systems, Vol. V, Part 1. DECHEMA Chemistry Data Ser., DECHEMA, Frankfurt am Main, Germany. 1979.
- Sorensen J. M., Arlt W. Liquid-liquid equilibrium data collection, ternary systems, Vol. V, Part 2. DECHEMA Chemistry Data Ser., DECHEMA, Frankfurt am Main, Germany. 1980.
- Spekman J. C. The hydrogen bond. 1a Edition, Chemical Society, Burlington House, London. 1975.
- Tamura K., Chen Y., Tada K., Yamada T. Liquid-liquid equilibria for quaternary mixtures of water, ethanol, and 2,2,4-trimethylpentane with fuel additives. *Fluid Phase Equilib.* 2000, 171, 115-126.
- Tamura K., Chen Y., Yamada T. Ternary and quaternary liquid-liquid equilibria for fuel additives of the water + methanol + toluene and water + methanol + toluene + methyl tert-butyl ether o tert-amyl methyl ether systems. *J. Chem. Eng. Data.* 2001, 46, 1381-1386
- Torrens I. M. Interatomic potentials. Academic Press, Inc. London. 1972.
- Walas S. M. Phase Equilibria in chemical engineering. Butterworth Publishers. 1985.
- Wilson G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new express for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 127-130.



Conclusiones



CONCLUSIONES

Los objetivos planteados en este trabajo se cumplieron satisfactoriamente, obteniendo resultados como los que a continuación se describen:

Las diferentes técnicas experimentales empleadas en este estudio, permitieron la obtención de resultados altamente confiables, lo cual se mostró mediante la reproducción de un sistema de literatura y del análisis estadístico de los resultados, los cuales presentan gran precisión y exactitud. Esto condujo a la determinación experimental de una gran variedad de sistemas a diferentes temperaturas.

Los sistemas ternarios del equilibrio líquido-líquido estudiados a la temperatura de 298.15 K, presentan un intervalo parcialmente miscible reducido, esto implica que se tiene un intervalo bastante amplio de miscibilidad total, en el que se presenta solubilidad de metanol con los hidrocarburos estudiados.

De los estudios experimentales realizados en este trabajo y los reportados en la literatura existente, se ha observado que al aumentar la temperatura de medición de los sistemas, la región inmiscible disminuye por lo que la separación de fases de metanol con los diferentes hidrocarburos estudiados también decrece. De los resultados se infiere que a temperatura de 313.15 K los sistemas ternarios (x_1) isooctano - (x_2) hidrocarburo aromático - (x_3) metanol y (x_1) metilciclohexano - (x_2) hidrocarburo aromático - (x_3) metanol será totalmente miscible de acuerdo con los resultados de este trabajo. En sentido inverso al disminuir la temperatura, el intervalo de miscibilidad parcial aumenta, sin embargo, la miscibilidad parcial se presenta en un intervalo menor al 28 % masa del hidrocarburo aromático por lo que el sistema sigue teniendo un intervalo de miscibilidad parcial muy amplio. El diagrama (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol como función de temperatura muestra que se requiere de una diferencia de 10 grados en temperatura para observar un cambio en la zona de miscibilidad parcial.

Los sistemas ternarios estudiados muestran el mismo comportamiento de fases con el cambio del hidrocarburo aromático a la misma temperatura. También con los diferentes hidrocarburos estudiados (isoparafina o nafténico), se observó un comportamiento similar. Este es un resultado importante, puesto que al presentar un comportamiento semejante con diferentes hidrocarburos facilita el entendimiento para un sistema con mayor número de compuestos ya que se esperaría un comportamiento similar.

Los resultados de las curvas de tolerancia de agua y los sistemas cuaternarios, muestran que el efecto que el agua ejerce sobre el diagrama ternario es significativo, esto quiere decir que una cantidad muy pequeña de agua, afectará en gran medida la miscibilidad del metanol con los diferentes hidrocarburos estudiados e incrementará en función del aumento de la concentración de agua, por lo que el agua para efectos de solubilidad no es recomendable,

puesto que la presencia de pequeñas cantidades de agua modifica dicha zona haciendo que en algunas concentraciones de agua el diagrama se convierta en un diagrama tipo II.

En función de que el agua es un compuesto que puede estar presente en diferentes sistemas que pueden modificar la miscibilidad de los hidrocarburos con el metanol, como se mostró con los diagramas de curvas de tolerancia de agua y los sistemas seudoternarios que incluyen al agua, fue necesario el estudio de sistemas formados por dos hidrocarburos, metanol, agua y un co-disolvente (isobutanol) o un tensoactivo (AOT), para llevar a cabo el estudio del fenómeno de solubilidad de sistemas parcialmente miscibles. Los resultados obtenidos son verdaderamente importantes, ya que se logró la solubilidad del sistema mediante dos mecanismos conocidos como co-disolvencia y solubilización. En el primer caso, el fenómeno se produce por mayor transferencia de las moléculas de una fase a otra, debido a la presencia del co-disolvente, el cual permite mayor interacción de las moléculas, de esta forma se logra la solubilidad. El segundo mecanismo conocido como solubilización se logra por la presencia del tensoactivo, el cual genera la formación de micelas inversas, en donde la porción hidrofílica del tensoactivo (cabeza) se orienta hacia los compuestos polares y la parte hidrofóbica se orienta hacia los hidrocarburos no polares, de forma que los compuestos polares como agua y metanol quedan atrapados dentro de las micelas inversas en donde se solubilizan, obteniendo así el fenómeno de solubilización. Con los dos fenómenos se logró que la región parcialmente miscible de los sistemas investigados disminuyera en gran proporción, logrando así obtener diagramas de fases del tipo I a las concentraciones de isobutanol o AOT de 15 % masa.

Los resultados de tensión interfacial indican que el fenómeno de solubilidad y solubilización están presentes en los sistemas estudiados cuando se adiciona isobutanol o AOT, puesto que, para el sistema seudoternario, el valor de tensión interfacial disminuye cuando se adiciona el co-disolvente o el tensoactivo. Los resultados con diferentes concentraciones del co-disolvente muestran que no hay presencia de micelas, por lo que el fenómeno de solubilidad se lleva a cabo debido al incremento en la interacción de las moléculas por la presencia del co-disolvente, a diferencia del tensoactivo que si muestra un valor de concentración micelar crítica a partir de una concentración un poco mayor 15 % masa del tensoactivo, esto indica la formación de estos agregados. Estos resultados son para una de las líneas del diagrama de fases la cual presenta un intervalo parcialmente miscible muy amplio, por lo que se infiere que para una línea con un intervalo parcialmente miscible reducido, las micelas logran la solubilidad de esa línea a concentración menor del tensoactivo. A una concentración mayor del tensoactivo, después de que se alcanza la concentración micelar crítica, el sistema no logrará mayor solubilización puesto que a partir de ese valor, el tensoactivo no produce mayor efecto.

Dos técnicas que se han utilizado independientemente, una para la determinación del equilibrio de fases líquido-líquido y la otra para la determinación de tensión interfacial, en este trabajo se conjuntaron y se obtuvieron resultados importantes de sistemas parcialmente miscibles como los ya descritos, que ayudan al entendimiento del fenómeno de solubilidad en presencia de un co-disolvente o de un tensoactivo.

Tanto para los sistemas cuaternarios como los quaternarios el efecto de la temperatura no es un factor que modifique la solubilidad del sistema, esto en un buen resultado, porque la adición del co-disolvente o del tensoactivo actuará de la misma forma en diferentes temperaturas, sin tener que estudiar diferentes intervalos para observar su efecto, al igual que el agua también presenta el mismo comportamiento a medida que la temperatura incrementa.

Los modelos empleados correlacionaron los datos experimentales satisfactoriamente con gran precisión y exactitud. Esto es parte importante del trabajo realizado, ya que los modelos representan de forma precisa y exacta los sistemas con tres y cuatro componentes. Para los sistemas con cinco componentes en el modelo se introdujeron los datos como si se tratara de un sistema cuaternario, debido a que experimentalmente no se determinó la concentración del tensoactivo, por lo tanto se optó por ajustar los sistemas con el co-disolvente de la misma forma para ser consistentes, los resultados muestra que ambos modelos correlacionaron los valores experimentales de manera precisa y exacta, reproduciendo el comportamiento experimental, en el cual se muestra el efecto del co-disolvente o del tensoactivo. A partir de los resultados, ahora se cuenta con parámetros binarios de los diferentes sistemas estudiados.

De los resultados obtenidos se puede decir que el metanol es un compuesto oxigenado que tiene propiedades adecuadas para utilizarse como un compuesto oxigenado de la gasolina sin que la separación de fases sea un factor limitante para su uso, puesto que, el intervalo de miscibilidad parcial que presenta con los diferentes hidrocarburos representativos de la gasolina es muy reducido y no afectará la miscibilidad del metanol en la gasolina. Por otra parte si el agua se infiltrara en la gasolina se puede adicionar isobutanol o AOT para abatir esa miscibilidad parcial en todo el intervalo de temperatura de las diferentes estaciones del año que se tienen en México, sin correr el riesgo de que exista separación de fases. Por esta razón metanol es una alternativa dentro de los compuestos oxigenados para una nueva formulación de gasolina, debido a que sus propiedades fisicoquímicas son favorables, es económico y se puede producir de diferentes fuentes que lo hacen factible.



Apéndice I

Calibración de la señal cromatográfica como función de la concentración



APÉNDICE I

Calibración de la Señal Cromatográfica como Función de Concentración

En esta sección se presentan la información correspondiente a las diferentes curvas de calibración determinadas experimentalmente para cada componente en los diversos sistemas estudiados.

Como recordatorio, las calibraciones que se realizaron presentan funcionalidad lineal entre la respuesta del detector del cromatógrafo y la concentración de los compuestos en los sistemas a estudiar, como se muestra en la Figura 2.4. Al ajustar los datos se obtiene una ecuación de calibración de una recta como la ecuación (2.1). También se explicó que una condición que debe de cumplir dichas calibraciones es que la ordenada al origen sea cero, por esta razón, los datos que se presentan en las tablas de resultados solamente se reportan los valores para la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r), con valor de tres nueves como mínimo para tener precisión y exactitud en concentración en fracción molar en la tercera cifra decimal como se muestra para metanol en el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol. Los resultados de esta curva de calibración de (A_i/A_s), y (w_i/w_s), se reportan en la Tabla I.1 para cada uno de los componentes.

Las condiciones de temperatura en el cromatógrafo a las cuales se obtuvieron los valores de áreas son las siguientes: detector 423.15 K, inyector 403.15 K y en la columna un programa de temperatura de 308.15 a 363.15 K.

Tabla I.1. Datos experimentales de la curva de calibración cromatográfica para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol.

No. de punto	isooctano		benceno		metanol	
	w_1/w_s	A_1/A_s	w_2/w_s	A_2/A_s	w_3/w_s	A_3/A_s
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.7385	0.7018	0.0165	0.0278	0.0845	0.1120
3	1.0505	1.0049	0.0275	0.0319	0.1105	0.1581
4	1.1800	1.1449	0.0495	0.0573	0.1650	0.2278
5	1.4100	1.3652	0.0610	0.0682	0.1710	0.2384
6	1.5210	1.4846	0.1090	0.1184	0.2665	0.3817
7	1.5790	1.5463	0.1240	0.1295	0.4165	0.5677
8	1.6395	1.5915	0.1860	0.1902	0.4505	0.6295
9	1.6910	1.6226	0.2640	0.2781	0.8340	1.1641
10	1.7050	1.6157	0.4090	0.4354	1.0915	1.5495

Con los datos de la Tabla I.1 se preparan gráficas de A_i/A_s en función de w_i/w_s para cada uno de los componentes como se muestra en la Figura I.1 (a-c), donde el eje x está representado por w_i/w_s y el eje y por A_i/A_s . Se observa que se cumple con los requisitos de una buena calibración, i. e., son líneas rectas que pasan por el origen. Para este sistema, el estándar interno utilizado fue tolueno con masa constante de 2 g. Los puntos experimentales se ajustaron a una línea recta obteniendo coeficientes de correlación con un mínimo de tres nueves, como se aprecia de los valores impresos en estas gráficas.

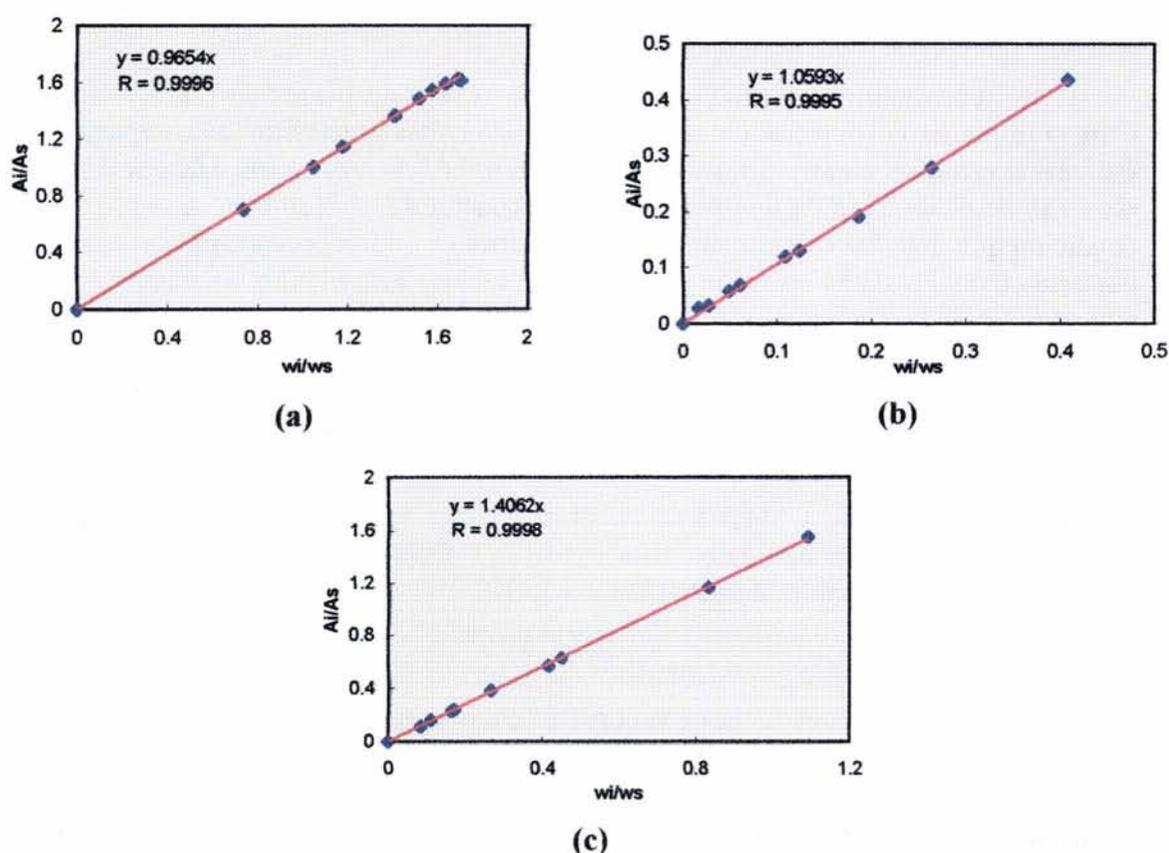


Figura I.1. Curva de calibración cromatográfica para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol.

(a) isooctano, (b) benceno, (c) metanol.

Los valores de la pendiente y del coeficiente de correlación para isooctano, benceno y metanol se reportan en la Tabla I.2, con estos valores y utilizando la ecuación (2.1), se obtiene un valor calculado de la masa de cada componente, por medio de la ecuación (I.1) la concentración en fracción molar calculada de cada componente, posteriormente se llevan a

cabo los cálculos correspondientes de acuerdo a las ecuaciones (I.2) y (I.3) para calcular la desviación promedio absoluta y la desviación estándar respectivamente de los datos de la calibración como se muestra en la Tabla I.3.

Tabla I.2. Valores de la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r) del ajuste de las curvas de calibración para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) metanol.

Componente	m	r
Isooctano	0.9654	0.9996
Benceno	1.0593	0.9995
Metanol	1.4062	0.9998

La concentración en fracción molar de los componente se obtiene a partir de la siguiente ecuación.

$$x_i = \frac{w_i / PM_i}{\sum_{j=1}^3 w_j / PM_j} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (I.1)$$

donde x es la fracción molar, w la masa y PM la masa molecular del componente *i*.

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum (x_{exp} - x_{cal})_i \quad (I.2)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (x_{exp} - x_{cal})^2}{N - 1}} \quad (I.3)$$

donde \bar{x} es la fracción molar promedio, x_{exp} , la fracción molar determinada experimentalmente, x_{cal} la fracción molar calculada a partir del ajuste, N el número de datos, y σ la desviación estándar del componente *i*.

De la Tabla I.3 se observa que el valor de la desviación estándar en fracción masa es de 0.0021 y en fracción molar de 0.0046, esto garantiza que la precisión y exactitud de los datos sea en la tercera cifra decimal. Como consecuencia, los datos del equilibrio de fases líquido-líquido que se determinen empleando estas curvas de calibración tendrán la misma precisión y exactitud, indicativo de la calidad de los datos experimentales.

Tabla I.3. Valores para calcular la desviación promedio absoluta y la desviación estándar de la curva de calibración para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) metanol.

Componente	w _{exp}	w _{cal}	(w _{exp} - w _{cal})	(w _{exp} - w _{cal}) ²	x _{exp}	x _{cal}	(x _{exp} -x _{cal})	(x _{exp} -x _{cal}) ²
isooctano	0.1477	0.1454	0.0023	5.3657E-06	0.1472	0.1442	0.0030	8.9177E-06
benceno	0.0528	0.0525	0.0003	8.1542E-08	0.0770	0.0762	0.0008	5.9904E-07
metanol	0.2183	0.2204	-0.0021	4.3593E-06	0.7758	0.7796	-0.0038	1.4139E-05
isooctano	0.2101	0.2082	0.0019	3.6822E-06	0.2498	0.2496	0.0003	6.3904E-08
benceno	0.0248	0.0245	0.0003	1.1671E-07	0.0431	0.0429	0.0002	6.0248E-08
metanol	0.1668	0.1656	0.0012	1.5362E-06	0.7071	0.7076	-0.0005	6.3904E-07
isooctano	0.2360	0.2372	-0.0012	1.4040E-06	0.3487	0.3505	-0.0019	3.4882E-06
benceno	0.0818	0.0822	-0.0004	1.6347E-07	0.1767	0.1777	-0.0009	8.7024E-07
metanol	0.0901	0.0895	0.0006	3.1538E-07	0.4746	0.4718	0.0028	7.8430E-06
isooctano	0.2820	0.2828	-0.0008	6.7226E-07	0.4616	0.4687	-0.0071	5.0061E-05
benceno	0.0218	0.0224	-0.0006	3.1304E-07	0.0522	0.0542	-0.0020	4.0090E-06
metanol	0.0833	0.0807	0.0026	6.5292E-06	0.4862	0.4771	0.0091	8.2403E-05
isooctano	0.3042	0.3076	-0.0034	1.1296E-05	0.6331	0.6395	-0.0064	4.1440E-05
benceno	0.0372	0.0359	0.0013	1.6586E-06	0.1132	0.1092	0.0040	1.6116E-05
metanol	0.0342	0.0339	0.0003	8.8260E-08	0.2537	0.2513	0.0024	5.8709E-06
isooctano	0.3158	0.3204	-0.0010	2.0728E-05	0.6031	0.6014	0.0017	2.8603E-06
benceno	0.0122	0.0129	-0.0007	4.4767E-07	0.0341	0.0353	-0.0013	1.5835E-06
metanol	0.0533	0.0543	-0.0046	9.7053E-07	0.3629	0.3633	-0.0004	1.8737E-07
isooctano	0.3279	0.3297	-0.0018	3.3049E-06	0.7128	0.7152	-0.0024	5.6450E-06
benceno	0.0099	0.0108	-0.0009	8.5955E-07	0.0315	0.0343	-0.0029	8.2456E-06
metanol	0.0330	0.0324	0.0006	3.6709E-07	0.2557	0.2505	0.0052	2.7536E-05
isooctano	0.3382	0.3362	0.0020	4.1861E-06	0.8320	0.8367	-0.0048	2.2568E-05
benceno	0.0055	0.0060	-0.0005	2.8264E-07	0.0198	0.0220	-0.0022	4.7060E-06
metanol	0.0169	0.0159	0.0010	9.5530E-07	0.1482	0.1413	0.0069	4.7885E-05
isooctano	0.3410	0.3347	0.0063	3.9355E-05	0.8031	0.7922	0.0109	1.1915E-04
benceno	0.0033	0.0052	-0.0019	3.7646E-06	0.0114	0.0181	-0.0068	4.5841E-05
metanol	0.0221	0.0225	-0.0004	1.4715E-07	0.1856	0.1897	-0.0041	1.7179E-05
			$\Sigma(w_{exp}-w_{cal})^2$	1.1291E-04			$\Sigma(x_{exp}-x_{cal})^2$	5.3951E-04
Desviación promedio absoluta			$\Sigma(w_{exp}-w_{cal})^2/N$	4.18E-06			$\Sigma(x_{exp}-x_{cal})^2/N$	2.0E-05
Desviación estándar			$[\Sigma(w_{exp}-w_{cal})^2/N-1]^{1/2}$	0.0021			$[\Sigma(x_{exp}-x_{cal})^2/N-1]^{1/2}$	0.0046

No obstante que se ha mostrado la gran precisión y exactitud de los datos experimentales, haciendo una revisión se encontró que Miller y Miller (1993) reportan una forma de realizar curvas de calibración, con la cual se podría lograr mayor precisión acotando las mediciones a la región de interés. En este caso a un intervalo muy cercano en donde se tiene la región de miscibilidad parcial, como se muestra en la Figura 2.5. Esto es, conociendo el intervalo parcialmente miscible se prepara una nueva curva de calibración con puntos muy cercanos a esta región, una vez seleccionados los nuevos valores de concentración se midió experimentalmente cada punto. Los datos obtenidos tanto de la relación de masas (w_i/w_s) y de áreas (A_i/A_s) se presentan en la Tabla I.4, en la Figura I.2 (a-c), la representación gráfica, para cada uno de los componentes y en la Tabla I.5 los valores de pendiente y del coeficiente de correlación para cada uno de los componentes que forman el sistema.

Tabla I.4. Datos experimentales de la nueva curva de calibración cromatográfica para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol.

No. de punto	isooctano		benceno		metanol	
	w_1/w_s	A_1/A_s	w_2/w_s	A_2/A_s	w_3/w_s	A_3/A_s
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.5610	0.5210	0.0480	0.0498	0.1035	0.1214
3	0.6040	0.5637	0.0530	0.0565	0.1375	0.1681
4	0.6585	0.6178	0.0635	0.0659	0.2055	0.2616
5	0.7195	0.6784	0.1120	0.1127	0.2355	0.3028
6	0.8045	0.7629	0.1630	0.1604	0.3385	0.4443
7	1.3980	1.3525	0.1645	0.1618	0.9705	1.3128
8	1.4930	1.4469	0.1765	0.1730	1.0695	1.4488
9	1.5535	1.5070	0.2070	0.2015	1.1650	1.5800
10	1.6450	1.5979	0.2075	0.2020	1.3065	1.7745
11	1.680	1.6327	0.2555	0.2468	1.4090	1.9153

Tabla I.5. Valores de la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r) del ajuste de la nueva curva de calibración para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol.

Componente	m	r
isooctano	0.9654	0.9997
benceno	0.9787	0.9995
metanol	1.3545	0.9999

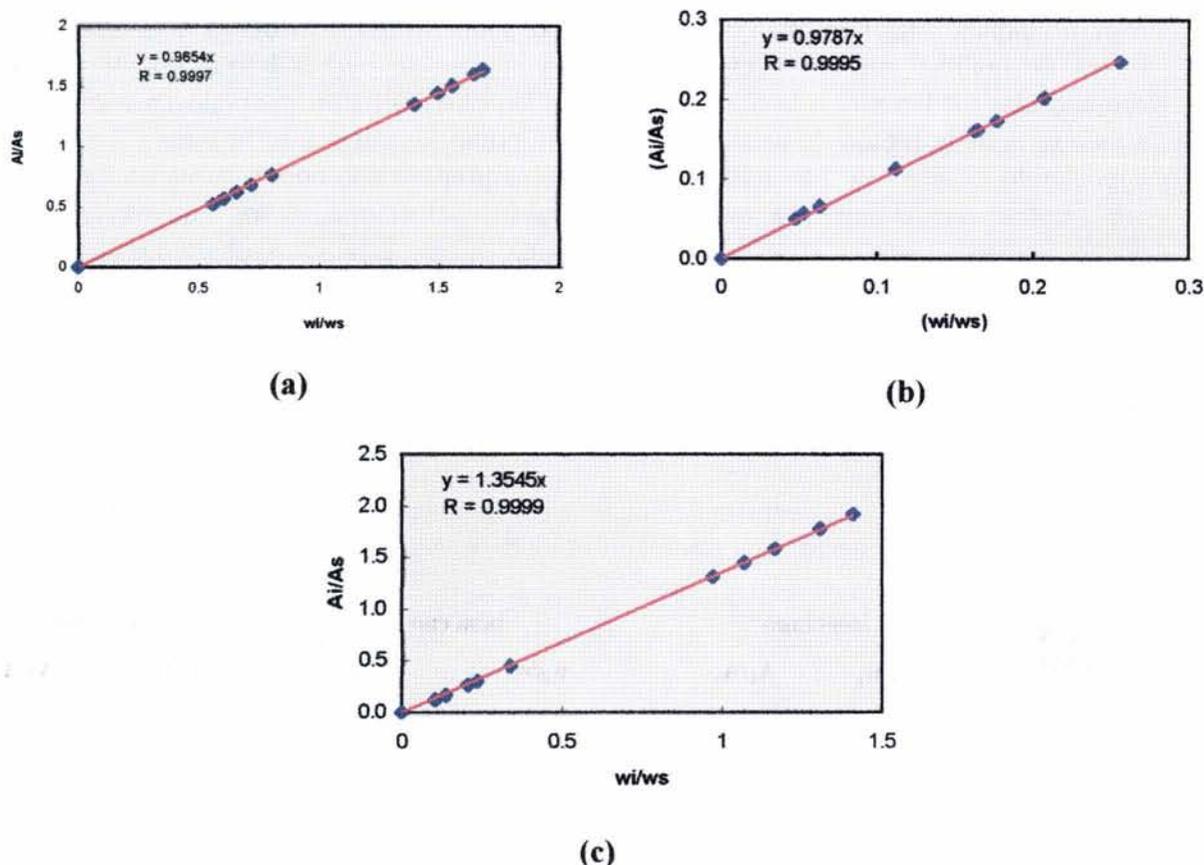


Figura I.2. Nueva curva de calibración cromatográfica para el sistema (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol: [(a) isooctano, (b) benceno, (c) metanol.]

Haciendo una comparación entre las dos curvas de calibración, se aprecia que los valores de los coeficientes de correlación de cada ajuste son similares para ambas curvas, esto indica que la precisión de los resultados también será en la tercera cifra decimal. Para mostrar esto una vez que se determinaron los valores del ELL para este sistema se analizó el error que presentan estos resultados con una y otra curva de calibración. La comparación de los resultados se realiza para la concentración del metanol, debido a que es el compuesto que presenta una presión de vapor considerablemente mayor que los otros compuestos, entonces es el que presenta el mayor error en la determinación experimental, de la misma forma, se lleva a cabo el mismo análisis para los otros dos compuestos. Utilizando los datos del equilibrio de fases reportados en la Tabla II.3 para la primera línea de unión, la concentración correspondiente al metanol para la fase inferior es de 0.8816 y para la fase superior de 0.2280, entonces se realiza el análisis que a continuación se presenta.

De la primera curva de calibración se tienen los siguientes valores del análisis de errores del ajuste de los datos experimentales, utilizando las ecuaciones (2.2), (2.3) y (2.4).

Para metanol:

$$n=10, p=8, b=0, m=1.4062$$

$$S_{y/x}=0.0097, S_b=0.0048, S_m=0.0098$$

El valor de t para (n-2)=1.86 para un nivel de confianza del 90%. Entonces los límites de confianza para b ($b \pm tS_b$) y m ($m \pm tS_m$) son:

$$b = 0$$

$$m = 1.4062 \pm 1.86 * 0.0098 = 1.4062 \pm 0.0182 = 1.4062 \pm 1.29\%$$

Luego de haber realizado los cálculos necesarios y utilizando la ecuación (2.5), la concentración del metanol en la fase superior e inferior de la primera línea de unión del sistema Ternario (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, a 298.15 K, es la siguiente:

Fase inferior concentración de metanol

para (n-2) t =1.86 para un nivel de confianza del 90%, $S_{XO}=0.0036$

$$(X_c = \pm tS_{XO})$$

$$X_c = 0.8816 \pm 1.86 * 0.0036 = 0.8816 \pm 0.0067 = 0.8816 \pm 0.75 \%$$

Fase superior concentración de metanol

para (n-2) t =1.86 para un nivel de confianza del 90%, $S_{XO}=0.0037$

$$(X_c = \pm tS_{XO})$$

$$X_c = 0.2280 \pm 1.86 * 0.0037 = 0.2280 \pm 0.0069 = 0.2280 \pm 3.02 \%$$

Con la nueva curva de calibración se tiene el siguiente análisis:

$$n=11, m=9, b= 0, m=1.3555$$

$$S_{y/x}=0.0081, S_b=0.0040, S_m=0.0050$$

El valor de t para (n-2)=1.83 para un nivel de confianza del 90%. Entonces los límites de confianza para b ($b \pm tS_b$) y m ($m \pm tS_m$) son:

$$b = 0$$

$$m = 1.3555 \pm 1.83 * 0.0050 = 1.3545 \pm 0.0092 = 1.3545 \pm 0.68 \%$$

Ahora utilizando la ecuación (2.5) para la concentración de metanol se tiene:

Fase inferior concentración de metanol

para (n-2) t =1.83 para un nivel de confianza del 90%, $S_{XO}=0.0027$

$$(X_c = \pm tS_{XO})$$

$$X_c = 0.8816 \pm 1.83 * 0.0027 = 0.8816 \pm 0.0049 = 0.8816 \pm 0.56 \%$$

Fase superior concentración de metanol

para $(n-2) t = 1.83$ para un nivel de confianza del 90%, $S_{XO} = 0.0033$
 $(X_c = \pm tS_{XO})$

$$X_c = 0.2280 \pm 1.83 * 0.0033 = 0.2280 \pm 0.0060 = 0.2280 \pm 2.65 \%$$

Como puede observarse a través de los resultados, con ambas curvas de calibración se obtienen resultados similares con el análisis de errores correspondiente. Sin hacer caso omiso de que es de fundamental importancia optimizar el intervalo de concentración a estudiar en la curva de calibración, así como también el número de puntos experimentales y el número de inyecciones efectuadas, se muestra del análisis que si los datos utilizados para la calibración no se encuentran muy alejados de la curva de miscibilidad, como es el caso de los datos de la primera curva de calibración se puede obtener la misma calidad de datos, obviamente con los cuidados necesarios para la determinación experimental de los mismos y la pureza de las sustancias que son básicos. Tomando en cuenta la recomendación de Miller and Miller (1993), las curvas experimentales medidas en este proyecto se realizaron con puntos lo más cercano posible a la curva binodal, sobre todo para los sistemas con cuatro y cinco componentes en donde la región miscible es muy reducida.

Una vez mostrada la calidad del método, para los diferentes sistemas estudiados sólo se mostrará la ecuación de calibración para cada componente y mostrando el valor del coeficiente de correlación que garantiza la precisión de los datos en la tercera cifra decimal como se muestra del análisis de la curva de calibración.

El análisis de errores muestra el porcentaje de error denominado también incertidumbre fraccional (Taylor, 1982) la cual indica la calidad de la medida. Una incertidumbre fraccional del 10 % o más son usualmente características de medidas medianamente aproximadas. Una incertidumbre fraccional menor del 10 % son características de medidas correctas y si el error es del 2 % son las mejores que se pueden esperar para cualquier experimentación en el laboratorio. En este trabajo se muestra que el porcentaje de error es menor del 10 %, indicativo de que las mediciones experimentales realizadas son correctas y como se observa también cuando se tienen valores de concentración relativamente más grandes el error es menor del 2 %, esto garantiza la alta precisión y exactitud de los resultados.

1.1 Sistemas Ternarios

Se estudiaron diferentes sistemas ternarios, en la Tabla I.6 se reportan los valores de las calibraciones cromatográficas para los sistemas: (x_1) iso-octano - (x_2) o-xileno - (x_3)

metanol; (x₁) isooctano - (x₂) m-xileno - (x₃) metanol; (x₁) isooctano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol e (x₁) isooctano - (x₂) etilbenceno - (x₃) metanol y en la Tabla I.7 se proporcionan los valores de los parámetros del ajuste de la calibración para los sistemas: (x₁) metilciclohexano - (x₂) benceno - (x₃) metanol; (x₁) metilciclohexano - (x₂) tolueno - (x₃) metanol; (x₁) metilciclohexano - (x₂) o-xileno - (x₃) metanol; (x₁) metilciclohexano - (x₂) m-xileno - (x₃) metanol; (x₁) metilciclohexano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol y (x₁) metilciclohexano - (x₂) etilbenceno - (x₃) metanol de acuerdo con la ecuación (2.1) con valor de b=0.

Tabla I.6. Valores de la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r) del ajuste de las curvas de calibración cromatográfica para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol.

Componente	m	r
(x₁) isooctano - (x₂) o-xileno - (x₃) metanol		
Isooctano	0.9595	0.9998
o-Xileno	0.9433	1.0000
Metanol	1.3151	0.9998
(x₁) isooctano - (x₂) m-xileno - (x₃) metano		
Isooctano	0.9652	0.9998
m-Xileno	0.8981	0.9996
Metanol	1.5852	0.9994
(x₁)isooctano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol		
Isooctano	0.9523	0.9999
p-Xileno	0.9613	0.9998
Metanol	1.3251	0.9998
(x₁) isooctano - (x₂) etilbenceno - (x₃) metanol		
Isooctano	0.9329	0.9996
Etilbenceno	0.9727	0.9999
Metanol	1.2254	0.9999

Tabla I.7. Valores de la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r) del ajuste de las curvas de calibración cromatográfica para el sistema: (x₁) metilciclohexano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol.

Componente	m	r
(x₁) metilciclohexano - (x₂) benceno - (x₃) metanol		
Metilciclohexano	0.9850	1.0000
Benceno	1.0233	1.0000
Metanol	1.3072	0.9999
(x₁) metilciclohexano - (x₂) tolueno - (x₃) metanol		
Metilciclohexano	0.9341	0.9999
Tolueno	0.9692	0.9998
Metanol	1.3395	0.9999
(x₁) metilciclohexano - (x₂) o-xileno - (x₃) metanol		
Metilciclohexano	0.9699	1.0000
o-Xileno	0.9283	0.9999
Metanol	1.3684	0.9999
(x₁) metilciclohexano - (x₂) m-xileno - (x₃) metanol		
Metilciclohexano	0.9596	1.0000
m-Xileno	1.0221	0.9995
Metanol	1.3566	0.9998
(x₁) metilciclohexano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol		
Metilciclohexano	0.9829	1.0000
p-Xileno	0.9473	0.9998
Metanol	1.3586	0.9992
(x₁) metilciclohexano - (x₂) etilbenceno - (x₃) metanol		
Metilciclohexano	0.9695	1.0000
Etilbenceno	0.9346	0.9999
Metanol	1.3149	0.9993

Estas ecuaciones tienen coeficientes de correlación de cuando menos tres nueves, lo cual garantiza la precisión de los resultados en la tercera cifra decimal como ya se demostró. Para estos sistemas se observan coeficientes de correlación con cuatro nueves y uno para algunos componente, esto da como resultado que la precisión de los datos sea en la cuarta cifra decimal, sin embargo, esto se cumple cuando todos los coeficientes tienen esos valores, como por ejemplo los sistemas con benceno, tolueno y o-xileno. Cuando el valor de uno de los componentes del sistema es menor como por ejemplo en el sistema con m-xileno que el coeficiente de correlación para m-xileno es menor la precisión y exactitud se tiene en la tercera cifra decimal.

1.2 Sistemas cuaternarios

La calibración para estos sistemas se realizó de la misma forma que para los sistemas ternarios, teniendo las precauciones necesarias debido a que se esperaban diagramas con miscibilidad parcial muy amplia de acuerdo con los resultados de las curvas de tolerancia, entonces la calibración se lleva a cabo en una región de miscibilidad total muy reducida. Después de realizar las mediciones correspondientes, finalmente los valores de la calibración cromatográfica se indican en la Tabla I.8 para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) [90 %masa metanol + 10 % masa agua] e (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) [80 %masa metanol + 20 % masa agua].

Tabla I.8. Valores de la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r) del ajuste de la curva de calibración cromatográfica para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) [90 %masa metanol + 10 % masa agua] e (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) [80 %masa metanol + 20 % masa agua]

Componente	m	r
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) [90 %masa metanol + 10 % masa agua]		
Isooctano	0.8530	0.9994
Benceno	0.8904	0.9993
Metanol	0.9468	0.9994
Agua	1.1839	0.9998
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) [80 %masa metanol + 20 % masa agua]		
Isooctano	0.8592	0.9995
Benceno	0.8827	0.9994
Metanol	0.7653	0.9999
Agua	0.5278	0.9998

1.3 Sistemas quinarios

La realización de la calibración por el método de análisis cromatográfico para los sistemas quinarios se llevo a cabo de la misma forma ya descrita y en la Tabla I.9 se muestran los valores correspondientes al sistema: e (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) [80 %masa metanol + 20 % masa agua]+ (x₄) isobutanol.

Tabla I.9. Valores de la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r) del ajuste de las curvas de calibración cromatográfica para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) [80 %masa metanol + 20 % masa agua] + (x₄) isobutanol.

Componente	m	r
(x₁) Isooctano- (x₂) benceno - (x₃) [80 %masa metanol + 20 % masa agua] + (x₄) isobutanol		
Isooctano	0.8658	0.9995
Benceno	0.9107	0.9994
Metanol	0.3607	0.9999
Agua	0.3047	0.9997
Isobutanol	1.0962	0.9999



Apéndice II

Resultados experimentales



APÉNDICE II

Resultados Experimentales

Tabla II.1. Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, a 298.15 K.

Fase inferior		Fase superior	
x_1	x_2	x_1	x_2
0.1184	0.0000	0.7720	0.0000
0.1238	0.0087	0.7391	0.0207
0.1447	0.0201	0.6873	0.0418
0.1803	0.0386	0.6030	0.0678
0.2022	0.0481	0.5184	0.0754

Tabla II.2. Datos de literatura de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) metanol, a 298.15 K.

Fase inferior		Fase superior	
x_1	x_2	x_1	x_2
0.1297	0.0000	0.8014	0.0000
0.1310	0.0010	0.7917	0.0045
0.1350	0.0040	0.7715	0.0137
0.1381	0.0081	0.7557	0.0207
0.1638	0.0223	0.7038	0.0423
0.1964	0.0425	0.6348	0.0672
0.2438	0.0612	0.5587	0.0841

Tabla II.3. Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 298.15 K.

(x₁) isooctano - (x₂) o-xileno - (x₃) metanol				(x₁) isooctano - (x₂) m-xileno - (x₃) metanol			
Fase inferior		Fase superior		Fase inferior		Fase superior	
x₁	x₂	x₁	x₂	x₁	x₂	x₁	x₂
0.1184	0.0000	0.7720	0.0000	0.1184	0.0000	0.7720	0.0000
0.1190	0.0036	0.7493	0.0157	0.1308	0.0040	0.7645	0.0120
0.1260	0.0134	0.6979	0.0429	0.1443	0.014	0.7002	0.0348
0.1385	0.0208	0.6536	0.0602	0.1589	0.0226	0.6657	0.0466
0.1613	0.0296	0.6129	0.0708	0.1589	0.0275	0.6532	0.0537
0.1616	0.0330	0.5698	0.0791	0.1820	0.0453	0.5818	0.0726
0.1795	0.0393	0.5329	0.0843	0.1964	0.0535	0.5467	0.0838
				0.2003	0.0554	0.5413	0.0851
				0.2130	0.0586	0.5213	0.0917

(x₁) isooctano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol				(x₁) isooctano - (x₂) etilbenceno - (x₃) metanol			
Fase inferior		Fase superior		Fase inferior		Fase superior	
x₁	x₂	x₁	x₂	x₁	x₂	x₁	x₂
0.1184	0.0000	0.7720	0.0000	0.1184	0.0000	0.7720	0.0000
0.1233	0.0034	0.7316	0.0130	0.1252	0.0031	0.7451	0.0120
0.1282	0.0091	0.6954	0.0293	0.1358	0.0112	0.6791	0.0315
0.1291	0.0115	0.6783	0.0366	0.1462	0.0168	0.6360	0.0411
0.1384	0.0180	0.6346	0.0506	0.1890	0.0373	0.5335	0.0628
0.1497	0.0235	0.6051	0.0619	0.2305	0.0492	0.4280	0.0683
0.1526	0.0286	0.5513	0.0690	0.2582	0.0526	0.4067	0.0688

Tabla II.4. Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para el sistema: (w₁) isooctano - (w₂) benceno - (w₃) metanol, a 298.15 K.

Fase inferior		Fase superior	
w₁	w₂	w₁	w₂
0.3280	0.0000	0.9235	0.0000
0.3318	0.0159	0.9006	0.0172
0.3686	0.0350	0.8679	0.0361
0.4234	0.0620	0.8130	0.0625
0.4540	0.0739	0.7580	0.0754

Tabla II.5. Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (x₁) metilciclohexano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 298.15 K

(x₁) metilciclohexano - (x₂) benceno - (x₃) metanol				(x₁) metilciclohexano - (x₂) tolueno - (x₃) metanol				(x₁) metilciclohexano - (x₂) o-xileno - (x₃) metanol			
Fase inferior		Fase superior		Fase inferior		Fase superior		Fase inferior		Fase superior	
x₁	x₂	x₁	x₂	x₁	x₂	x₁	x₂	x₁	x₂	x₁	x₂
0.1500	0.0000	0.8285	0.0000	0.1500	0.0000	0.8285	0.0000	0.1500	0.0000	0.8285	0.0000
0.1600	0.0080	0.7650	0.0200	0.1613	0.0051	0.7566	0.0143	0.1550	0.0046	0.7986	0.0157
0.1773	0.0171	0.7190	0.0340	0.1726	0.0161	0.7252	0.0372	0.1563	0.0053	0.7827	0.0165
0.1954	0.0264	0.6792	0.0510	0.1822	0.0225	0.6858	0.0491	0.1694	0.0148	0.7403	0.0433
0.2054	0.0324	0.6586	0.0603	0.2059	0.0308	0.6463	0.0613	0.1888	0.0280	0.6713	0.0708
0.2382	0.0429	0.6059	0.0710	0.2508	0.0488	0.5717	0.0814	0.1946	0.0314	0.6287	0.0752
0.2457	0.0464	0.5872	0.0731					0.1975	0.0339	0.6306	0.0802
0.2577	0.0514	0.5559	0.0782								
0.2952	0.0604	0.5072	0.0804								

(x₁) metilciclohexano (x₂) m-xileno - (x₃) metanol				(x₁) metilciclohexano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol				(x₁) metilciclohexano - (x₂) etilbenceno - (x₃) metanol			
Fase inferior		Fase superior		Fase inferior		Fase superior		Fase inferior		Fase superior	
x₁	x₂	x₁	x₂	x₁	x₂	x₁	x₂	x₁	x₂	x₁	x₂
0.1500	0.0000	0.8285	0.0000	0.1500	0.0000	0.8285	0.0000	0.1500	0.0000	0.8285	0.0000
0.1510	0.0053	0.7820	0.0166	0.1590	0.0108	0.7397	0.0403	0.1501	0.0026	0.7976	0.0119
0.1635	0.0139	0.7300	0.0411	0.1677	0.0159	0.7023	0.0536	0.1791	0.0189	0.7002	0.0517
0.1750	0.0199	0.6879	0.0553	0.1804	0.0180	0.6850	0.0577	0.1819	0.0206	0.6974	0.0533
0.1849	0.0257	0.6490	0.0705	0.1810	0.0210	0.6498	0.0630	0.1979	0.0287	0.6568	0.0666
0.1959	0.0314	0.6207	0.0749	0.1951	0.0288	0.5922	0.0769	0.2102	0.0358	0.6233	0.0730
0.2049	0.0370	0.5876	0.0793	0.2126	0.0346	0.5369	0.0761	0.2196	0.0401	0.5982	0.0815
0.2311	0.0457	0.5536	0.0886					0.2320	0.0518	0.5205	0.0902

Tabla II.6. Resultados experimentales de la concentración de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 303.15 K.

(x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol				(x ₁) isooctano - (x ₂) p-xileno - (x ₃) metanol			
Fase inferior		Fase superior		Fase inferior		Fase superior	
x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂
0.1298	0.0000	0.6645	0.0000	0.1298	0.0000	0.6645	0.0000
0.1342	0.0063	0.6422	0.0128	0.1310	0.0054	0.6342	0.0179
0.1447	0.0156	0.6040	0.0296	0.1365	0.0130	0.594	0.0360
0.1494	0.0250	0.5089	0.0430	0.1415	0.0190	0.5685	0.0486
0.1575	0.0294	0.4645	0.0482	0.1459	0.0250	0.5327	0.0594
0.1805	0.0388	0.4051	0.0531	0.1488	0.0271	0.4973	0.0655
				0.1669	0.0346	0.4446	0.0676

Tabla II.7. Resultados experimentales de la concentración de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 308.15 K.

(x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol				(x ₁) isooctano - (x ₂) o-xileno - (x ₃) metanol				(x ₁) isooctano - (x ₂) p-xileno - (x ₃) metanol			
Fase inferior		Fase superior		Fase inferior		Fase superior		Fase inferior		Fase superior	
x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂
0.1270	0.0000	0.6720	0.0000	0.1270	0.0000	0.6720	0.0000	0.1270	0.0000	0.6720	0.0000
0.1420	0.0097	0.5780	0.0250	0.1280	0.0040	0.6380	0.0130	0.1296	0.0049	0.6221	0.0153
0.1541	0.0165	0.4487	0.0400	0.1400	0.0140	0.5640	0.0420	0.1669	0.0141	0.5355	0.0329
				0.1530	0.0210	0.5200	0.0510	0.2393	0.0277	0.4457	0.0420

Tabla II.8. Valores experimentales para las curvas de tolerancia de agua del sistema:
 (w_1) isooctano - (w_2) benceno - (w_3) metanol, a 298.15 K, con relaciones
 isooctano/ benceno en % masa.

w_{agua}/g	w_1 isooctano	w_2 benceno	w_3 metanol		w_{agua}/g	w_1 isooctano	w_2 benceno	w_3 metanol
Binario 85/15					Binario 75/25			
0.02	0.451	0.080	0.470					
0.03	0.408	0.072	0.520					
0.04	0.374	0.066	0.560		0.04	0.458	0.153	0.390
0.60	0.085	0.015	0.900		0.06	0.371	0.124	0.505
0.80	0.085	0.015	0.900		0.08	0.328	0.109	0.563
					0.10	0.299	0.100	0.602
					0.20	0.221	0.074	0.705
					0.40	0.160	0.053	0.787
					0.60	0.119	0.040	0.842
					0.80	0.088	0.029	0.883
Binario 60/40					Binario 45/55			
0.06	0.468	0.312	0.220					
0.08	0.414	0.276	0.310		0.08	0.378	0.462	0.160
0.10	0.375	0.250	0.375		0.10	0.360	0.440	0.200
0.20	0.248	0.165	0.587		0.20	0.282	0.345	0.373
0.40	0.158	0.105	0.737		0.40	0.169	0.2063	0.625
0.60	0.110	0.073	0.817		0.60	0.119	0.146	0.735
0.80	0.078	0.052	0.870		0.80	0.090	0.111	0.799
1.00	0.060	0.040	0.900		1.00	0.070	0.085	0.845
Binario 30/70					Binario 15/85			
0.20	0.223	0.519	0.258		0.20	0.116	0.659	0.225
0.40	0.164	0.382	0.455		0.40	0.095	0.538	0.367
0.60	0.120	0.280	0.600		0.60	0.080	0.451	0.470
0.80	0.092	0.216	0.692		0.80	0.066	0.374	0.560
1.00	0.074	0.172	0.755		1.00	0.055	0.310	0.635
					2.00	0.029	0.162	0.810
Binario 5/95					Binario: benceno - metanol			
0.20	0.041	0.769	0.190		0.20	0.000	0.825	0.175
0.40	0.035	0.655	0.310		0.40	0.000	0.708	0.292
0.60	0.030	0.563	0.407		0.60	0.000	0.610	0.390
0.80	0.026	0.486	0.488		0.80	0.000	0.538	0.462
1.00	0.022	0.423	0.555		1.00	0.000	0.479	0.521
2.00	0.013	0.242	0.745		2.00	0.000	0.290	0.710

Tabla II.9. Valores experimentales para las curvas de tolerancia de agua del sistema:
 (w₁) isooctano - (w₂) o-xileno - (w₃) metanol, a 283.15 K, con relaciones
 isooctano/ o-xileno en % masa.

w _{agua} /g	w ₁ isooctano	w ₂ o-xileno	w ₃ metanol		w _{agua} /g	w ₁ isooctano	w ₂ o-xileno	w ₃ metanol
Binario 70/30					Binario 50/50			
0.02					0.02	0.423	0.423	0.155
0.04	0.228	0.098	0.675		0.04	0.350	0.350	0.300
0.06	0.147	0.063	0.790		0.06	0.298	0.298	0.405
0.08	0.084	0.036	0.880		0.08	0.258	0.258	0.485
					0.10	0.237	0.237	0.527
					0.20	0.174	0.174	0.652
					0.40	0.112	0.112	0.777
					0.60	0.081	0.081	0.838
					0.80	0.062	0.062	0.877
Binario 30/70					Binario 10/90			
0.04	0.250	0.583	0.167		0.06	0.815	0.734	0.185
0.06	0.230	0.536	0.235		0.08	0.077	0.689	0.234
0.08	0.212	0.494	0.295		0.10	0.073	0.657	0.270
0.10	0.196	0.456	0.348		0.20	0.058	0.522	0.420
0.20	0.142	0.331	0.527		0.40	0.040	0.363	0.597
0.40	0.096	0.225	0.679		0.60	0.032	0.284	0.684
0.60	0.073	0.169	0.758		0.80	0.025	0.228	0.747
0.80	0.057	0.134	0.809		1.00	0.020	0.184	0.796
1.00	0.044	0.103	0.853		1.20	0.017	0.153	0.830
1.20	0.036	0.084	0.880		1.40	0.015	0.133	0.852
1.40	0.031	0.072	0.897		1.60	0.013	0.121	0.866
					1.80	0.012	0.106	0.882
					2.00	0.010	0.092	0.898
Binario: o-xileno - metanol					Binario: isooctano - metanol			
0.06	0.000	0.843	0.157					
0.08	0.000	0.790	0.210					
0.10	0.000	0.748	0.252					
0.20	0.000	0.659	0.341					
0.40	0.000	0.435	0.565		0.40	0.156	0.000	0.844
0.60	0.000	0.340	0.660					
0.80	0.000	0.278	0.722					

Tabla II.10. Valores experimentales para las curvas de tolerancia de agua del sistema:
 (w_1) isooctano - (w_2) o-xileno - (w_3) metanol, a 298.15 K, con relaciones
 isooctano/ o-xileno en % masa.

$w_{\text{agua/g}}$	w_1 isooctano	w_2 o-xileno	w_3 metanol		$w_{\text{agua/g}}$	w_1 isooctano	w_2 o-xileno	w_3 metanol
Binario 80/20					Binario 60/40			
0.02	0.412	0.103	0.485		0.04	0.444	0.296	0.260
0.04	0.352	0.088	0.560		0.06	0.375	0.250	0.375
0.06	0.305	0.076	0.619		0.08	0.300	0.200	0.500
0.08	0.285	0.071	0.644		0.10	0.27	0.182	0.545
0.10	0.262	0.066	0.672		0.20	0.208	0.139	0.653
0.20	0.205	0.051	0.744		0.40	0.145	0.097	0.758
0.40	0.152	0.038	0.810		0.60	0.117	0.078	0.805
0.60	0.112	0.028	0.860		0.80	0.089	0.060	0.851
0.80	0.082	0.021	0.897		1.00	0.074	0.049	0.877
Binario 40/60					Binario 20/80			
0.04	0.337	0.506	0.157		0.06	0.169	0.678	0.153
0.06	0.310	0.465	0.225		0.08	0.161	0.647	0.192
0.08	0.288	0.432	0.280		0.10	0.154	0.616	0.230
0.10	0.268	0.402	0.330		0.20	0.121	0.486	0.393
0.20	0.193	0.290	0.517		0.40	0.084	0.335	0.581
0.40	0.130	0.194	0.676		0.60	0.064	0.258	0.678
0.60	0.100	0.149	0.751		0.80	0.050	0.200	0.750
0.80	0.084	0.126	0.791					
1.00	0.068	0.102	0.730					
1.20	0.059	0.089	0.752					
1.40	0.048	0.071	0.881					
Binario: o-xileno - metanol					Binario: isooctano - metanol			
0.08	0.000	0.828	0.172		0.02	0.295	0.000	0.705
0.10	0.000	0.800	0.200		0.04	0.280	0.000	0.720
0.20	0.000	0.671	0.329		0.06	0.265	0.000	0.735
0.40	0.000	0.493	0.507		0.08	0.250	0.000	0.750
0.60	0.000	0.390	0.610		0.10	0.235	0.000	0.765
0.80	0.000	0.320	0.680		0.20	0.188	0.000	0.812
1.00	0.000	0.252	0.748		0.40	0.139	0.000	0.861
1.20	0.000	0.234	0.766		0.60	0.108	0.000	0.892
1.40	0.000	0.215	0.785					
1.60	0.000	0.200	0.800					
1.80	0.000	0.190	0.810					
2.00	0.000	0.175	0.825					
2.20	0.000	0.144	0.856					
2.40	0.000	0.120	0.880					

Tabla II.11. Valores experimentales para las curvas de tolerancia de agua del sistema:
 (w₁) isooctano - (w₂) o-xileno - (w₃) metanol, a 308.15 K, con relaciones
 isooctano/ o-xileno en % masa.

w _{agua} /g	w ₁ isooctano	w ₂ o-xileno	w ₃ metanol		w _{agua} /g	w ₁ isooctano	w ₂ o-xileno	w ₃ metanol
Binario 80/20					Binario 60/40			
0.02	0.568	0.142	0.290					
0.04	0.438	0.109	0.453		0.04	0.462	0.308	0.230
0.06	0.382	0.095	0.523		0.06	0.413	0.275	0.312
0.08	0.342	0.085	0.573		0.08	0.380	0.253	0.367
0.10	0.342	0.079	0.607		0.10	0.351	0.24	0.415
0.20	0.236	0.059	0.705		0.20	0.245	0.164	0.591
0.40	0.164	0.041	0.795		0.40	0.145	0.097	0.758
0.60	0.126	0.031	0.843		0.60	0.107	0.071	0.822
0.80	0.101	0.025	0.874		0.80	0.083	0.055	0.862
1.00	0.084	0.021	0.895		1.00	0.069	0.046	0.885
					1.20	0.060	0.040	0.900
Binario 40/60					Binario 20/80			
0.06	0.318	0.476	0.206					
0.08	0.294	0.441	0.265		0.08	0.164	0.656	0.180
0.10	0.276	0.414	0.310		0.10	0.157	0.628	0.215
0.20	0.218	0.327	0.455		0.20	0.129	0.518	0.353
0.40	0.141	0.211	0.648		0.40	0.093	0.373	0.54
0.60	0.102	0.154	0.744		0.60	0.071	0.283	0.646
0.80	0.078	0.116	0.806		0.80	0.057	0.226	0.717
1.00	0.060	0.090	0.850		1.00	0.046	0.185	0.769
1.20	0.048	0.071	0.881		1.20	0.039	0.154	0.807
1.40	0.041	0.062	0.897		1.40	0.032	0.130	0.838
1.60	0.040	0.060	0.900		1.60	0.026	0.105	0.869
					1.80	0.022	0.088	0.890
					2.00	0.020	0.080	0.900
					2.20	0.020	0.080	0.900
Binario: o-xileno - metanol					Binario: isooctano - metanol			
0.10	0.000	0.825	0.175					
0.20	0.000	0.709	0.291		0.20	0.273	0.000	0.727
0.40	0.000	0.54	0.466		0.40	0.193	0.000	0.807
0.60	0.000	0.421	0.579		0.60	0.137	0.000	0.863
0.80	0.000	0.346	0.654					
1.00	0.000	0.293	0.707					
1.20	0.000	0.252	0.748					
1.40	0.000	0.221	0.779					
1.60	0.000	0.191	0.809					
1.80	0.000	0.162	0.838					
2.00	0.000	0.145	0.855					
2.20	0.000	0.130	0.870					
2.40	0.000	0.110	0.890					
2.60	0.000	0.109	0.891					
2.80	0.000	0.101	0.899					

Tabla II.12. Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) (90 % masa metanol + 10 % masa agua), a 298.15 K.

Fase inferior					Fase superior				
x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃	x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃
0.0158	0.0000	0.8598	0.1244	0.9842	0.9205	0.0000	0.0444	0.0351	0.0795
0.0146	0.0115	0.8200	0.1539	0.9739	0.8245	0.0787	0.0654	0.0315	0.0969
0.0153	0.0124	0.8306	0.1417	0.9723	0.8128	0.0848	0.0657	0.0367	0.1024
0.0219	0.0281	0.8217	0.1283	0.9500	0.7374	0.1647	0.0689	0.0290	0.0979
0.0283	0.0646	0.7880	0.1191	0.9071	0.5554	0.3216	0.0940	0.0289	0.1229
0.0194	0.0964	0.7605	0.1237	0.8842	0.3459	0.4741	0.1478	0.0322	0.1800
0.0179	0.1450	0.7028	0.1343	0.8370	0.1470	0.5421	0.2699	0.0411	0.3110
0.0143	0.2056	0.6336	0.1465	0.7800	0.0657	0.5762	0.3098	0.0483	0.3581

En esta tabla se el valor de $x_3 = x_{\text{metanol}} + x_{\text{agua}}$, en donde la concentración de metanol y agua se incluyen en las columna previas a x_3 . La misma consideración se hace para los resultados que se presentan en las Tablas II.13 a II.19.

Tabla II.13. Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua), a 298.15 K.

Fase inferior					Fase superior				
x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃	x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃
0.0041	0.0000	0.6555	0.3404	0.9959	0.9706	0.0000	0.0222	0.0072	0.0294
0.0045	0.0170	0.6414	0.3372	0.9786	0.6976	0.2583	0.0366	0.0076	0.0442
0.0055	0.0249	0.6226	0.3470	0.9696	0.5480	0.3911	0.0508	0.0102	0.0610
0.0069	0.0316	0.5972	0.3643	0.9615	0.4357	0.4974	0.0556	0.0113	0.0669
0.0033	0.0658	0.5867	0.3442	0.9309	0.0688	0.7363	0.1683	0.0267	0.1950
0.0000	0.1318	0.6537	0.2145	0.8682	0.0000	0.7937	0.1778	0.0284	0.2062

Tabla II.14. Resultados experimentales de las líneas de unión equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua), a 308.15 K.

Fase inferior					Fase superior				
x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃	x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃
0.0067	0.0000	0.5473	0.4460	0.9933	0.9582	0.0000	0.0248	0.0171	0.0418
0.0149	0.0141	0.5053	0.4658	0.9711	0.8217	0.1115	0.0453	0.0215	0.0668
0.0042	0.0173	0.6190	0.3596	0.9786	0.6198	0.2816	0.0559	0.0427	0.0986
0.0055	0.0317	0.6506	0.3122	0.9628	0.4327	0.4430	0.0817	0.0426	0.0514
0.0044	0.0395	0.6173	0.3387	0.9560	0.3068	0.5279	0.1134	0.0518	0.1652
0.0038	0.0530	0.6140	0.3293	0.9433	0.1547	0.6673	0.1434	0.0347	0.1780
0.0000	0.0853	0.5849	0.3299	0.9148	0.0000	0.7808	0.1670	0.0522	0.2192

Tabla II.15. Resultados experimentales de las líneas de unión en equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 5 % masa isobutanol, a 298.15 K.

Fase inferior					Fase superior				
x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃	x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃
0.0036	0.0000	0.6425	0.3539	0.9964	0.8013	0.0000	0.1347	0.0640	0.1987
0.0038	0.0049	0.6346	0.3567	0.9913	0.7077	0.0977	0.1492	0.0453	0.1945
0.0038	0.0095	0.6361	0.3506	0.9867	0.5752	0.1960	0.1841	0.0448	0.2289
0.0040	0.0167	0.6279	0.3514	0.9793	0.4087	0.3265	0.2187	0.0460	0.2647
0.0042	0.0294	0.6675	0.2990	0.9665	0.2147	0.4383	0.3059	0.0410	0.3469
0.0000	0.0657	0.6981	0.2362	0.9343	0.0000	0.4944	0.4260	0.0796	0.5056

Tabla II.16. Resultados experimentales de las líneas de unión equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 15 % masa isobutanol, a 298.15 K.

Fase inferior					Fase superior				
x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃	x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃
0.0253	0.0000	0.7686	0.2061	0.9747	0.6630	0.0000	0.2644	0.0726	0.3370
0.0179	0.0088	0.6208	0.3524	0.9732	0.5404	0.0734	0.3074	0.0788	0.3862
0.0189	0.0191	0.6077	0.3543	0.9620	0.4285	0.1445	0.3343	0.0927	0.4270
0.0191	0.0367	0.6317	0.3125	0.9442	0.3652	0.1587	0.3291	0.1470	0.4761
0.0215	0.0349	0.6206	0.3230	0.9436	0.2880	0.1814	0.3747	0.1559	0.5306

Tabla II.17. Resultados experimentales de las líneas de unión equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 5 % masa AOT, a 298.15 K.

Fase inferior					Fase superior				
x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃	x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃
0.0084	0.0000	0.6018	0.3898	0.9916	0.9530	0.0000	0.0287	0.0183	0.0470
0.0100	0.0377	0.5825	0.3697	0.9522	0.4744	0.4193	0.0872	0.0192	0.1064
0.0097	0.0206	0.7447	0.2220	0.9697	0.7458	0.1839	0.0478	0.0225	0.0703
0.0110	0.0220	0.6481	0.3185	0.9666	0.7026	0.2435	0.0382	0.0157	0.0539
0.0077	0.0638	0.5778	0.3507	0.9285	0.2339	0.6202	0.1213	0.0246	0.1459
0.0000	0.0980	0.5719	0.3301	0.9020	0.0000	0.7981	0.1613	0.0406	0.2019

Tabla II.18. Resultados experimentales de las líneas de unión equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 15 % masa AOT, a 298.15 K.

Fase inferior					Fase superior				
x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃	x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃
0.0367	0.0000	0.7485	0.2148	0.9633	0.8577	0.0000	0.0857	0.0567	0.1424
0.0204	0.0125	0.6357	0.3140	0.9671	0.7287	0.1018	0.0789	0.0905	0.1694
0.0243	0.0316	0.6219	0.3222	0.9431	0.5766	0.2166	0.1085	0.0983	0.2068
0.0277	0.0608	0.6595	0.2520	0.9115	0.4430	0.3402	0.1414	0.0754	0.2168
0.0261	0.0656	0.6498	0.2585	0.9083	0.4241	0.3587	0.1284	0.0889	0.2173
0.0365	0.1118	0.6486	0.2032	0.8518	0.2851	0.4321	0.1918	0.0910	0.2828
0.0409	0.2001	0.5849	0.1741	0.7590	0.1271	0.4760	0.2767	0.1202	0.3969

Tabla II.19. Resultados experimentales de las líneas de unión equilibrio líquido-líquido para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 15 % masa AOT, a 308.15 K.

Fase inferior					Fase superior				
x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃	x ₁	x ₂	x _{metanol}	x _{agua}	x ₃
0.0224	0.0000	0.6265	0.3511	0.9776	0.8736	0.0000	0.0574	0.0690	0.1264
0.0244	0.0127	0.6281	0.3348	0.9629	0.7907	0.0989	0.0451	0.0652	0.1103
0.0258	0.0321	0.6023	0.3399	0.9422	0.6109	0.2309	0.0738	0.0845	0.1583
0.0299	0.0587	0.5961	0.3153	0.9114	0.4469	0.3350	0.1295	0.0886	0.2181
0.0336	0.0997	0.5838	0.2829	0.8667	0.2955	0.4247	0.1819	0.0980	0.2799
0.0422	0.2042	0.5082	0.2455	0.7537	0.0672	0.2729	0.4044	0.2555	0.6599

Tabla II.20. Momento dipolar de las sustancias estudiadas.

Substancia	Momento Dipolar (Debyes)
Metanol	2.7
Isooctano	0
Metilciclohexano	0
Benceno e hidrocarburos aromáticos	0
Agua	1.85

Israelachvili J. N. Intermolecular and surface forces. Academic Press, London, 1995.

Tabla II.21. Valores experimentales de densidad y tensión interfacial para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) metanol, a 298.15 K.

No. de línea.	Densidad fase inferior (rica en metanol y agua) g/cm ³	Densidad fase superior (rica en hidrocarburo) g/cm ³	Tensión interfacial mN/m
Línea 1	0.7154	0.6257	1.8
Línea 2	0.7444	0.7420	0.6

Tabla II.22. Valores experimentales de densidad y tensión interfacial para el sistema: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) (80 % masa metanol + 20 % masa agua), a 298.15 K.

No. de línea.	Densidad fase inferior (rica en metanol y agua) g/cm ³	Densidad fase superior (rica en hidrocarburo) g/cm ³	Tensión interfacial mN/m
Línea 1	0.8423	0.6985	7.6
Línea 2	0.8418	0.7221	5.3
Línea 3	0.8428	0.7386	4.0
Línea 4	0.8435	0.7573	3.3
Línea 5	0.8474	0.8380	1.6
Línea 6	0.8668	0.8421	1.4

Tabla II.23. Valores experimentales de densidad y tensión interfacial para el sistema:
 (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) +
 5 % masa isobutanol, a 298.15 K.

No. de línea.	Densidad fase inferior (rica en metanol y agua) g/cm^3	Densidad fase superior (rica en hidrocarburo) g/cm^3	Tensión interfacial mN/m
Línea 1	0.8159	0.6881	4.6
Línea 2	0.8336	0.7165	2.6
Línea 3	0.8349	0.7362	2.2
Línea 4	0.8365	0.7531	1.6
Línea 5	0.8435	0.8351	0.4
Línea 6	0.8607	0.8518	0.2

Tabla II.24. Valores experimentales de densidad y tensión interfacial para el sistema:
 (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) +
 15 % masa isobutanol, a 298.15 K.

No. de línea.	Densidad fase inferior (rica en metanol y agua) g/cm^3	Densidad fase superior (rica en hidrocarburo) g/cm^3	Tensión interfacial mN/m
Línea 1	0.8099	0.6943	1.3
Línea 2	0.8106	0.7012	0.5
Línea 3	0.8129	0.7112	0.4
Línea 4	0.8139	0.7224	0.3
Línea 5 y 6			miscible

Tabla II.25. Valores experimentales de densidad y tensión interfacial para el sistema:
 (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua) + 5 % masa
 AOT, a 298.15 K.

No. de línea.	Densidad fase inferior (rica en metanol y agua) g/cm^3	Densidad fase superior (rica en hidrocarburo) g/cm^3	Tensión interfacial mN/m
Línea 1	0.8680	0.6878	2.3
Línea 2	0.8650	0.7140	2.3
Línea 3	0.8632	0.7338	1.9
Línea 4	0.8627	0.7518	1.5
Línea 5	0.8649	0.8383	0.5
Línea 6			miscible

Tabla II.26. Valores experimentales de densidad y tensión interfacial como función de la concentración de co-disolvente o tensoactivo para el sistema: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (x_3) (80 % masa metanol + 20 % masa agua), a 298.15 K.

% masa	Densidad fase inferior (rica en metanol y agua) g/cm³	Densidad fase superior (rica en hidrocarburo) g/cm³	Tensión interfacial mN/m
% masa isobutanol			
3	0.8362	0.7196	3.6
5	0.8336	0.7165	2.6
10	0.8219	0.7165	1.5
12	0.8188	0.7220	0.9
15	0.8106	0.7012	0.5
20	0.7969	0.7268	*
% masa AOT			
0.11	0.8412	0.7159	5.4
0.40	0.8418	0.7161	5.1
0.67	0.8443	0.7161	4.8
3	0.8571	0.7145	3.6
5	0.8650	0.7140	2.3
10	0.8807	0.7191	1.0
12			*
15			*
20			*

* No fue posible su medición.



Apéndice III

**Tablas de la correlación de resultados experimentales
con los modelos NRTL y UNIQUAC**



APÉNDICE III

Tablas de la correlación de resultados experimentales con los modelos NRTL y UNIQUAC

Tabla III.1. Parámetros r y q del modelo UNIQUAC para los diferentes compuestos estudiados.

Componentes	Parámetros	
	r	q
Isooctano	5.8463	5.0080
Metilciclohexano	4.7200	3.7760
Benceno	3.1878	2.4000
Tolueno	3.9228	2.9680
o-Xileno	4.6578	3.5360
m-Xileno	4.6578	3.5360
p-Xileno	4.6578	3.5360
Etilbenceno	4.5972	3.5080
Metanol	1.4311	1.4320
Agua	0.9200	1.4000

Parámetros r y q , obtenidos de Sorensen and Arlt (1980).

Tabla III.2. Valores calculados de la concentración de las líneas de equilibrio líquido-líquido con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 298.15 K.

NRTL $\alpha = 0.2$				UNIQUAC			
Fase inferior		Fase superior		Fase inferior		Fase superior	
x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) metanol							
0.1188	0.0000	0.7877	0.0000	0.1158	0.0000	0.7870	0.0000
0.1282	0.0088	0.7361	0.0206	0.1287	0.0090	0.7363	0.0204
0.1435	0.0208	0.6767	0.0407	0.1462	0.0201	0.6767	0.0414
0.1774	0.0409	0.5853	0.0643	0.1795	0.0381	0.5845	0.0669
0.2005	0.0513	0.5373	0.0733	0.2017	0.0481	0.5350	0.0768
(x₁) isooctano - (x₂) o-xileno - (x₃) metanol							
0.1166	0.0000	0.7864	0.0000	0.1213	0.0000	0.7802	0.0000
0.1213	0.0047	0.7545	0.0147	0.1208	0.0025	0.7505	0.0169
0.1328	0.0150	0.6897	0.0413	0.1266	0.0102	0.6891	0.0455
0.1432	0.0230	0.6426	0.0576	0.1376	0.0182	0.6435	0.0619
0.1532	0.0300	0.6040	0.0689	0.1515	0.0261	0.6052	0.0725
0.1626	0.0359	0.5731	0.0766	0.1668	0.0335	0.5726	0.0795
0.1723	0.015	0.5449	0.0826	0.1841	0.0409	0.5421	0.0844
(x₁) isooctano - (x₂) m-xileno - (x₃) metanol							
0.1261	0.0000	0.7780	0.0000	0.1241	0.0000	0.7771	0.0000
0.1312	0.0053	0.7547	0.0106	0.1297	0.0051	0.7540	0.0108
0.1431	0.0168	0.7053	0.0315	0.1428	0.0161	0.7048	0.0322
0.1523	0.0249	0.6718	0.0443	0.1526	0.0237	0.6714	0.0454
0.1582	0.0297	0.6520	0.0514	0.1588	0.0284	0.6516	0.0528
0.1807	0.0460	0.5858	0.0721	0.1824	0.0441	0.5852	0.0740
0.1962	0.0554	0.5473	0.0819	0.1983	0.0534	0.5466	0.0840
0.1990	0.0570	0.5409	0.0834	0.2011	0.0550	0.5402	0.0855
0.2086	0.0620	0.5200	0.878	0.2108	0.0600	0.5193	0.0899
(x₁) isooctano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol							
0.1213	0.0000	0.7701	0.0000	0.1184	0.0000	0.7619	0.0000
0.1333	0.0034	0.7388	0.0132	0.1226	0.0043	0.7331	0.0121
0.1275	0.0089	0.6956	0.0295	0.1288	0.0105	0.6929	0.0279
0.1301	0.0117	0.6758	0.0363	0.1319	0.0134	0.6744	0.0347
0.1372	0.0186	0.6324	0.0498	0.1392	0.0199	0.6336	0.0487
0.1448	0.0249	0.5963	0.0595	0.1458	0.0255	0.5997	0.0592
0.1535	0.0312	0.5620	0.0674	0.1526	0.0308	0.5676	0.0682
(x₁) isooctano - (x₂) etilbenceno - (x₃) metanol							
0.1146	0.0000	0.7742	0.0000	0.1160	0.0000	0.7771	0.0000
0.01215	0.0040	0.7441	0.0110	0.1226	0.0035	0.7444	0.0116
0.01368	0.0122	0.6830	0.0306	0.1376	0.0109	0.6793	0.0319
0.1476	0.0175	0.6447	0.0409	0.1484	0.0159	0.6395	0.0423
0.1922	0.0352	0.5188	0.0639	0.1938	0.0339	0.5144	0.0648
0.2379	0.0486	0.4270	0.0696	0.2411	0.0484	0.4269	0.0703
0.2480	0.0511	0.4104	0.0696	0.2511	0.0509	0.4119	0.0703

Tabla III.3. Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 298.15 K.

i,j	NRTL $\alpha = 0.2$			UNIQUAC		
	$\tau_{i,j}$	$\tau_{j,i}$	Desviación estándar (σ) % molar	$\tau_{i,j}$	$\tau_{j,i}$	Desviación estándar (σ) % molar
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) metanol						
1,2	-64.052	-648.13	0.97	-428.24	231.83	0.93
1,3	267.82	591.50		625.19	-7.7536	
2,3	-206.46	-429.58		45.588	-147.64	
(x₁) isooctano - (x₂) o-xileno - (x₃) metanol						
1,2	-51.397	1301.7	0.72	27.668	-295.62	0.57
1,3	262.12	599.57		623.04	-9.2306	
2,3	-300.34	1397.1		719.31	-390.20	
(x₁) isooctano - (x₂) m-xileno - (x₃) metanol						
1,2	429.18	-462.51	0.40	188.81	-151.08	0.36
1,3	263.35	583.60		622.30	-9.9988	
2,3	-24.538	110.50		263.46	-41.492	
(x₁) isooctano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol						
1,2	182.85	-709.46	0.43	100.03	42.780	0.52
1,3	243.94	606.00		604.42	-5.3360	
2,3	21.634	-376.93		157.37	179.19	
(x₁) isooctano - (x₂) etilbenceno - (x₃) metanol						
1,2	-1778.9	1842.8	0.54	-129.83	298.08	0.59
1,3	261.91	600.02		616.19	-6.4498	
2,3	-486.34	-49.053		111.23	209.38	

Tabla III.4. Puntos de pliegue calculados con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 298.15 K.

NRTL $\alpha = 0.2$		UNIQUAC	
x ₁	x ₂	x ₁	x ₂
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) metanol			
0.3431	0.0827	0.3424	0.0833
(x₁) isooctano - (x₂) o-xileno - (x₃) metanol			
0.3224	0.0895	0.3258	0.0891
(x₁) isooctano - (x₂) m-xileno - (x₃) metanol			
0.3403	0.0978	0.3369	0.0982
(x₁) isooctano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol			
0.2771	0.0854	0.2777	0.0876
(x₁) isooctano - (x₂) etilbenceno - (x₃) metanol			
0.3314	0.0645	0.3240	0.0644

Tabla III.5. Valores calculados de la concentración de las líneas de equilibrio líquido-líquido con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) metilciclohexano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 298.15 K.

NRTL $\alpha = 0.2$				UNIQUAC			
Fase inferior		Fase superior		Fase inferior		Fase superior	
x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂
(x₁) metilciclohexano - (x₂) benceno - (x₃) metanol							
0.1473	0.0000	0.8192	0.0000	0.1462	0.0000	0.8219	0.0000
0.1603	0.0084	0.7724	0.0197	0.1610	0.0082	0.7735	0.0200
0.1738	0.0164	0.7308	0.0350	0.1760	0.0159	0.7309	0.0356
0.1935	0.0266	0.6802	0.0508	0.1968	0.0258	0.6795	0.0517
0.2079	0.0332	0.6486	0.0590	0.2115	0.0323	0.6477	0.0601
0.2342	0.0438	0.5997	0.0694	0.2372	0.0425	0.5985	0.0707
0.2435	0.0472	0.5845	0.0720	0.2460	0.0458	0.5831	0.0734
0.2633	0.0537	0.5545	0.0762	0.2647	0.0522	0.5529	0.0778
0.2908	0.0614	0.5178	0.0799	0.2892	0.0596	0.5161	0.0814

Continúa Tabla III.5 en la siguiente página

Continuación Tabla III.5

(x₁) metilciclohexano - (x₂) tolueno - (x₃) metanol							
0.1535	0.0000	0.8110	0.0000	0.1491	0.0000	0.8109	0.0000
0.1592	0.0057	0.7790	0.0140	0.1574	0.0052	0.7786	0.0145
0.1740	0.0176	0.7225	0.0356	0.1749	0.0156	0.7206	0.0376
0.1853	0.0254	0.6894	0.0465	0.1873	0.0224	0.6865	0.0495
0.2008	0.0346	0.6512	0.0575	0.2038	0.0309	0.6481	0.0611
0.2433	0.0543	0.5690	0.0754	0.2485	0.0509	0.5706	0.0790
(x₁) metilciclohexano - (x₂) o-xileno - (x₃) metanol							
0.1511	0.0000	0.8273	0.0000	0.1501	0.0000	0.8271	0.0000
0.1565	0.0051	0.7965	0.0152	0.1558	0.0045	0.7955	0.0158
0.1570	0.0055	0.7938	0.0165	0.1563	0.0049	0.7928	0.0171
0.1687	0.0157	0.7354	0.0422	0.1688	0.0142	0.7337	0.0436
0.1868	0.0293	0.6617	0.0686	0.1884	0.0273	0.6609	0.0705
0.1924	0.0331	0.6417	0.0745	0.1947	0.0312	0.6411	0.0767
0.1964	0.0356	0.6285	0.0782	0.1989	0.0338	0.6285	0.0803
(x₁) metilciclohexano - (x₂) m-xileno - (x₃) metanol							
0.1468	0.0000	0.8226	0.0000	0.1453	0.0000	0.8227	0.0000
0.1528	0.0050	0.7858	0.0171	0.1520	0.0045	0.7853	0.0175
0.1646	0.0137	0.7267	0.0412	0.1650	0.0124	0.7251	0.0424
0.1744	0.0200	0.6870	0.0549	0.1754	0.0184	0.6848	0.0566
0.1882	0.0281	0.6397	0.0683	0.1892	0.0258	0.6398	0.0699
0.1948	0.0316	0.6203	0.0730	0.1977	0.0300	0.6157	0.0759
0.2060	0.0372	0.5902	0.0792	0.2084	0.0352	0.5885	0.0817
0.2268	0.0464	0.5428	0.0862	0.2281	0.0439	0.5450	0.0885
(x₁) metilciclohexano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol							
0.1459	0.0000	0.8386	0.0000	0.1455	0.0000	0.8407	0.0000
0.1634	0.0109	0.7386	0.0403	0.1641	0.0099	0.7365	0.0413
0.1725	0.0158	0.6955	0.0535	0.1733	0.0144	0.6928	0.0548
0.1759	0.0175	0.6807	0.0575	0.1767	0.0160	0.6780	0.0588
0.1823	0.0206	0.6538	0.0639	0.1831	0.0189	0.6510	0.0654
0.2006	0.0287	0.5804	0.0762	0.2015	0.0269	0.5803	0.0781
0.2087	0.0320	0.5462	0.0795	0.2105	0.0305	0.5482	0.0816
(x₁) metilciclohexano - (x₂) etilbenceno - (x₃) metanol							
0.1509	0.0000	0.8277	0.0000	0.1506	0.0000	0.8279	0.0000
0.1555	0.0040	0.8048	0.0106	0.1554	0.0037	0.8035	0.0109
0.1783	0.0213	0.7063	0.0496	0.1792	0.0206	0.7017	0.0500
0.1798	0.0224	0.7003	0.0516	0.1809	0.0217	0.6957	0.0520
0.1916	0.0301	0.6570	0.0648	0.1934	0.0296	0.6526	0.0651
0.2006	0.0355	0.6264	0.0728	0.2032	0.0352	0.6228	0.0729
0.2102	0.0409	0.5959	0.0796	0.2137	0.0410	0.5934	0.0795
0.2344	0.0529	0.5279	0.0904	0.2407	0.0541	0.5295	0.0902

Tabla III.6. Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) metilciclohexano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 298.15 K.

NRTL $\alpha = 0.2$				UNIQUAC		
i,j	$\tau_{i,j}$	$\tau_{j,i}$	Desviación estándar (σ) % molar	$\tau_{i,j}$	$\tau_{j,i}$	Desviación estándar (σ) % molar
(x₁) metilciclohexano - (x₂) benceno - (x₃) metanol						
1,2	-287.75	1112.7	0.54	-304.53	528.86	0.55
1,3	365.04	479.61		603.02	5.1948	
2,3	-316.33	1134.5		91.170	113.22	
(x₁) metilciclohexano - (x₂) tolueno - (x₃) metanol						
1,2	-233.24	-643.78	0.83	20.829	606.46	0.77
1,3	358.42	476.53		593.16	5.9435	
2,3	-308.35	-384.45		194.19	377.80	
(x₁) metilciclohexano - (x₂) o-xileno - (x₃) metanol						
1,2	-345.78	1030.2	0.51	-512.04	584.67	0.50
1,3	385.81	460.44		611.59	2.5234	
2,3	-197.96	982.14		284.98	-182.31	
(x₁) metilciclohexano - (x₂) m-xileno - (x₃) metanol						
1,2	-431.43	1944.8	0.35	-271.22	868.07	0.37
1,3	370.63	476.46		603.24	5.4692	
2,3	-267.29	1123.8		264.52	136.38	
(x₁) metilciclohexano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol						
1,2	-20.862	1510.0	0.58	-29.813	961.91	0.67
1,3	401.31	456.88		624.39	1.9849	
2,3	-285.73	1754.8		216.78	476.77	
(x₁) metilciclohexano - (x₂) etilbenceno - (x₃) metanol						
1,2	11.843	466.84	0.46	-593.70	282.35	0.45
1,3	386.37	460.41		612.80	2.1611	
2,3	-294.25	1208.3		204.94	-362.87	

Tabla III.7. Puntos de pliegue calculados con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) metilciclohexano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 298.15 K.

NRTL $\alpha = 0.2$		UNIQUAC	
x ₁	x ₂	x ₁	x ₂
(x₁) metilciclohexano - (x₂) benceno - (x₃) metanol			
0.3988	0.0795	0.3936	0.0797
(x₁) metilciclohexano - (x₂) tolueno - (x₃) metanol			
0.3863	0.0848	0.3863	0.0846
(x₁) metilciclohexano - (x₂) o-xileno o - (x₃) metanol			
0.3484	0.0931	0.3612	0.0955
(x₁) metilciclohexano - (x₂) m-xileno - (x₃) metanol			
0.3588	0.0825	0.3610	0.0837
(x₁) metilciclohexano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol			
0.2722	0.0550	0.2953	0.0593
(x₁) metilciclohexano - (x₂) etilbenceno - (x₃) metanol			
0.3433	0.0861	0.3584	0.0885

Tabla III.8. Valores calculados de la concentración de las líneas de equilibrio líquido-líquido con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 303.15 K.

NRTL $\alpha = 0.2$				UNIQUAC			
Fase inferior		Fase superior		Fase inferior		Fase superior	
x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) metanol							
0.1347	0.0000	0.6686	0.0000	0.1250	0.0000	0.6787	0.0000
0.1341	0.0032	0.6338	0.0157	0.1315	0.0043	0.6341	0.0146
0.1381	0.0091	0.5786	0.0342	0.1422	0.0109	0.5706	0.0324
0.1511	0.0180	0.5055	0.0498	0.1573	0.0194	0.4979	0.0484
0.1618	0.0233	0.4653	0.0549	0.1664	0.0240	0.4619	0.0543
0.1871	0.0328	0.3953	0.0587	0.1840	0.0319	0.4053	0.0604
(x₁) isooctano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol							
0.1347	0.0000	0.6686	0.0000	0.1250	0.0000	0.6787	0.0000
0.1326	0.0039	0.6373	0.0195	0.1304	0.0062	0.6366	0.0172
0.1344	0.0098	0.5956	0.0392	0.1374	0.0136	0.5883	0.0352
0.1391	0.0151	0.5604	0.0516	0.1432	0.0194	0.5523	0.0472
0.1475	0.0215	0.5204	0.0617	0.1496	0.0254	0.5168	0.0580
0.1550	0.0261	0.4924	0.0667	0.1538	0.0291	0.4954	0.0638
0.1676	0.0325	0.4537	0.0710	0.1595	0.0339	0.4690	0.0703

Tabla III.9. Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 303.15 K.

NRTL $\alpha = 0.2$				UNIQUAC		
i,j	$\tau_{i,j}$	$\tau_{j,i}$	Desviación estándar (σ) % molar	$\tau_{i,j}$	$\tau_{j,i}$	Desviación estándar (σ) % molar
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) metanol						
1,2	-192.52	-454.31	0.84	-4.3751	38.899	1.06
1,3	447.59	658.76		554.21	3.2427	
2,3	623.49	-215.61		1.9406	302.11	
(x₁) isooctano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol						
1,2	-133.59	-428.37	0.53	101.09	-43.550	0.95
1,3	447.59	658.76		554.21	3.2427	
2,3	1278.9	-6.0265		179.31	96.259	

Tabla III.10. Puntos de pliegue calculados con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 303.15 K.

NRTL $\alpha = 0.2$		UNIQUAC	
x ₁	x ₂	x ₁	x ₂
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) metanol			
0.2699	0.0511	0.2660	0.0553
(x₁) isooctano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol			
0.2747	0.0628	0.2570	0.0803

Tabla III.11. Valores calculados de la concentración de las líneas de equilibrio líquido-líquido con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 308.15 K.

NRTL $\alpha = 0.2$				UNIQUAC			
Fase inferior		Fase superior		Fase inferior		Fase superior	
x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂	x ₁	x ₂
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) metanol							
0.1234	0.0000	0.6768	0.0000	0.1269	0.0000	0.6780	0.0000
0.1446	0.0101	0.5714	0.0245	0.1423	0.0061	0.5662	0.0279
0.1557	0.0147	0.4502	0.0421	0.1584	0.0125	0.4505	0.0447
(x₁) isooctano - (x₂) o-xileno - (x₃) metanol							
0.1270	0.0000	0.6711	0.0000	0.1265	0.0000	0.6702	0.0000
0.1294	0.0040	0.6400	0.0132	0.1286	0.0035	0.6401	0.0138
0.1410	0.0166	0.5646	0.0398	0.1417	0.0150	0.5645	0.0414
0.1489	0.0229	0.5321	0.0490	0.1513	0.0212	0.5309	0.0508
(x₁) isooctano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol							
0.1184	0.0000	0.6762	0.0000	0.1193	0.0000	0.6780	0.0000
0.1369	0.0082	0.6218	0.0120	0.1357	0.0050	0.6192	0.0153
0.1737	0.0206	0.5386	0.0266	0.1728	0.0151	0.5312	0.0320
0.2284	0.0323	0.4456	0.0372	0.2343	0.0286	0.4474	0.0409

Tabla III.12. Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 308.15 K.

NRTL $\alpha = 0.2$				UNIQUAC		
i,j	$\tau_{i,j}$	$\tau_{j,i}$	Desviación estándar (σ) % molar	$\tau_{i,j}$	$\tau_{j,i}$	Desviación estándar (σ) % molar
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (x₃) metanol						
1,2	1049.7	19.725	0.42	330.89	198.94	0.60
1,3	125.92	729.62		564.44	2.5401	
2,3	-684.56	2509.3		-20.057	1300.9	
(x₁) isooctano - (x₂) o-xileno - (x₃) metanol						
1,2	-612.02	-596.09	0.20	-202.43	-233.63	0.15
1,3	124.29	725.95		558.51	3.7984	
2,3	-216.46	-625.30		330.69	-471.85	
(x₁) isooctano - (x₂) p-xileno - (x₃) metanol						
1,2	-0.0126	-858.50	0.72	19.556	1267.7	0.50
1,3	117.25	744.99		558.02	5.9614	
2,3	-747.24	-253.67		111.37	612.25	

Tabla III.13. Puntos de pliegue calculados con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) hidrocarburo aromático - (x₃) metanol, a 308.15 K.

NRTL $\alpha = 0.2$		UNIQUAC	
x ₁	x ₂	x ₁	x ₂
(x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (x ₃) metanol			
no se obtuvo el punto de pliegue por disponer de pocos datos experimentales			
(x ₁) isooctano - (x ₂) o-xileno - (x ₃) metanol			
0.2872	0.0710	0.2978	0.0665
(x ₁) isooctano - (x ₂) p-xileno - (x ₃) metanol			
0.3266	0.0477	0.3410	0.0416

Tabla III.14. Valores calculados de la concentración de las líneas de equilibrio líquido-líquido con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (X'₃) [(x₃) 90% masa metanol + (x₄) 10 % masa agua], a 298.15 K.

(x ₁) isooctano - (x ₂) benceno - (X' ₃) [(x ₃) 90% masa metanol + (x ₄) 10 % masa agua] T = 298.15 K									
NRTL $\alpha = 0.2$									
Fase inferior					Fase superior				
x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	X' ₃	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	X' ₃
0.0165	0.0000	0.8535	0.1300	0.9835	0.9230	0.0000	0.0478	0.0292	0.0770
0.0195	0.0119	0.8215	0.1470	0.9685	0.8249	0.0788	0.0587	0.0376	0.0963
0.0187	0.0128	0.8267	0.1419	0.9686	0.8205	0.0854	0.0590	0.0350	0.0940
0.0169	0.0260	0.8283	0.1288	0.9571	0.7358	0.1655	0.0693	0.0294	0.0987
0.0169	0.0597	0.8012	0.1222	0.9234	0.5517	0.3192	0.1007	0.0284	0.1291
0.0189	0.1050	0.7530	0.1231	0.8761	0.3441	0.4630	0.1596	0.0334	0.1930
0.0205	0.1516	0.6995	0.1284	0.8279	0.1480	0.5466	0.2608	0.0446	0.3054
0.0182	0.2016	0.6397	0.1405	0.7802	0.0612	0.5750	0.3083	0.0555	0.3638
UNIQUAC									
0.0136	0.0000	0.8561	0.1303	0.9864	0.9266	0.0000	0.0447	0.0287	0.0734
0.0172	0.0125	0.8232	0.1471	0.9703	0.8228	0.0778	0.0613	0.0382	0.0995
0.0164	0.0135	0.8281	0.1419	0.9700	0.8198	0.0844	0.0604	0.0354	0.0958
0.0153	0.0274	0.8286	0.1288	0.9574	0.7370	0.1641	0.0694	0.0295	0.0989
0.0165	0.0596	0.8014	0.1225	0.9239	0.5502	0.3183	0.1030	0.0285	0.1315
0.0193	0.1020	0.7544	0.1243	0.8787	0.3411	0.4629	0.1630	0.0330	0.1960
0.0205	0.1567	0.6943	0.1285	0.8228	0.1512	0.5509	0.2555	0.0424	0.2979
0.0162	0.2004	0.6417	0.1417	0.7834	0.0627	0.5726	0.3096	0.0552	0.3648

X'₃ = (x₃) + (x₄)

Tabla III.15. Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) benceno + (X'₃) [(x₃) 90 % masa metanol + (x₄) 10 % masa agua], a 298.15 K.

(x₁) isooctano - (x₂) benceno - [(x₃) 90% masa metanol + (x₄) 10 % masa agua]						
T = 298.15 K						
NRTL, α = 0.2				UNIQUAC		
i,j	τ_{i,j}	τ_{j,i}	Desviación estándar (σ) % molar	τ_{i,j}	τ_{j,i}	Desviación estándar (σ) % molar
1,2	-387.65	1001.6		72.870	-8.9683	
1,3	445.86	1282.0		780.56	160.41	
1,4	-236.61	65.720	0.57	414.04	-163.87	0.64
2,3	-45.213	881.61		223.47	104.92	
2,4	643.40	-197.77		406.82	-11.366	
3,4	54.124	-710.72		474.40	-494.08	

Tabla III.16. Valores calculados de la concentración de las líneas de equilibrio líquido-líquido con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (X'₃) [(x₃) 80 % masa metanol + (x₄) 20 % masa agua].

(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (X'₃) [(x₃) 80% masa metanol + (x₄) 20 % masa agua]									
T = 298.15 K									
NRTL α = 0.2									
Fase inferior					Fase superior				
x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	X' ₃	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	X' ₃
0.0091	0.0000	0.6526	0.3384	0.9910	0.9738	0.0000	0.0198	0.0064	0.0262
0.0078	0.0169	0.6397	0.3356	0.9753	0.6952	0.2587	0.0374	0.0087	0.0461
0.0067	0.0275	0.6201	0.3456	0.9657	0.5486	0.3897	0.0513	0.0104	0.0617
0.0056	0.0362	0.5946	0.3636	0.9582	0.4333	0.4891	0.0654	0.0121	0.0775
0.0017	0.0813	0.5848	0.3322	0.9170	0.0741	0.7557	0.1475	0.0226	0.1701
0.0000	0.1193	0.6573	0.2235	0.8808	0.0000	0.7819	0.1914	0.0267	0.2181
UNIQUAC									
0.0037	0.0000	0.6557	0.3406	0.9963	0.9718	0.0000	0.0214	0.0067	0.0281
0.0035	0.0160	0.6425	0.3379	0.9804	0.6964	0.2585	0.0372	0.0078	0.0450
0.0029	0.0257	0.6239	0.3475	0.9714	0.5512	0.3908	0.0488	0.0093	0.0581
0.0022	0.0320	0.5985	0.3674	0.9659	0.4366	0.4930	0.0590	0.0113	0.0703
0.0013	0.0660	0.5911	0.3415	0.9326	0.0705	0.7332	0.1657	0.0307	0.1964
0.0000	0.1314	0.6499	0.2187	0.8686	0.0000	0.7965	0.1800	0.0235	0.2035
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (X'₃) [(x₃) 80% masa metanol + (x₄) 20 % masa agua]									
T = 308.15 K									
NRTL α = 0.2									
0.0083	0.0000	0.5351	0.4566	0.9917	0.9566	0.0000	0.0261	0.0172	0.0433
0.0097	0.0132	0.5148	0.4623	0.9771	0.8219	0.1118	0.0387	0.0276	0.0663
0.0072	0.0205	0.6097	0.3626	0.9723	0.6194	0.2795	0.0628	0.0383	0.1011
0.0055	0.0286	0.6505	0.3153	0.9658	0.4271	0.4407	0.0892	0.0430	0.1322
0.0054	0.0406	0.6144	0.3396	0.9540	0.3119	0.5366	0.1064	0.0451	0.1515
0.0032	0.0551	0.6227	0.319	0.9417	0.1549	0.6636	0.1359	0.0456	0.1815
0.0000	0.0846	0.5806	0.3348	0.9154	0.0000	0.7808	0.1717	0.0476	0.2193
UNIQUAC									
0.0099	0.0000	0.5336	0.4566	0.9902	0.9579	0.0000	0.0261	0.016	0.0421
0.0123	0.0126	0.5134	0.4617	0.9751	0.8231	0.1129	0.0378	0.0262	0.064
0.0063	0.0208	0.6104	0.3625	0.9729	0.6199	0.2791	0.0624	0.0386	0.101
0.0041	0.0289	0.6514	0.3156	0.9670	0.4274	0.4393	0.0899	0.0435	0.1334
0.0047	0.0393	0.6169	0.3391	0.956	0.3104	0.5345	0.1074	0.0477	0.1551
0.0028	0.0551	0.6228	0.3193	0.9421	0.1551	0.6631	0.1362	0.0456	0.1818
0.0000	0.0849	0.5797	0.3354	0.9151	0.0000	0.7824	0.1714	0.0461	0.2175

X'₃ = (x₃) + (x₄)

Tabla III.17. Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (X'₃) [(x₃) 80 % masa metanol + (x₄) 20 % masa agua].

(x₁) isooctano - (x₂) benceno - [(x₃) 80% masa metanol + (x₄) 20 % masa agua]						
T = 298.15 K						
NRTL α = 0.2				UNIQUAC		
i,j	τ_{i,j}	τ_{j,i}	Desviación estándar (σ) % molar	τ_{i,j}	τ_{j,i}	Desviación estándar (σ) % molar
1,2	25.828	-69.701		-231.89	522.71	
1,3	697.43	833.81		877.00	9.3797	
1,4	972.42	1597.8	0.77	131.19	811.26	0.25
2,3	268.23	528.61		454.13	5.0177	
2,4	853.35	755.89		64.517	322.71	
3,4	278.25	426.35		-879.92	393.62	
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - [(x₃) 80% masa metanol + (x₄) 20 % masa agua]						
T = 308.15 K						
1,2	1000.4	-482.59		499.70	-235.15	
1,3	577.56	1657.3		671.20	480.58	
1,4	743.22	783.97	0.52	1206.9	-126.11	0.50
2,3	93.606	1251.5		252.22	321.49	
2,4	837.62	249.59		879.32	-48.661	
3,4	632.75	0.4156		9.0817	313.39	

Tabla III.18. Valores calculados de la concentración de las líneas de equilibrio líquido-líquido con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isoocetano - (x₂) benceno - (X'₃) [(x₃) % masa metanol + (x₄) % masa agua]. + % masa co-disolvente

(x₁) isoocetano - (x₂) benceno - (X'₃) [(x₃) 80% masa metanol + (x₄) 20 % masa agua] + 5 % masa isobutanol									
T = 298.15 K									
NRTL α = 0.2									
Fase inferior					Fase superior				
x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	X' ₃	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	X' ₃
0.0046	0.0000	0.6398	0.3555	0.9953	0.8081	0.0000	0.1325	0.0595	0.1920
0.0042	0.0028	0.6379	0.3551	0.9930	0.6964	0.0983	0.1536	0.0517	0.2053
0.0038	0.0072	0.6392	0.3499	0.9891	0.5756	0.1985	0.1806	0.0453	0.2259
0.0031	0.0172	0.6258	0.3540	0.9798	0.4111	0.3272	0.2194	0.0423	0.2617
0.0022	0.0318	0.6681	0.2979	0.9660	0.2167	0.4359	0.3053	0.0421	0.3474
0.0000	0.0656	0.6980	0.2363	0.9343	0.0000	0.4947	0.4260	0.0794	0.5054
UNIQUAC									
0.0004	0.0000	0.6377	0.3619	0.9996	0.8115	0.0000	0.1351	0.0533	0.1884
0.0005	0.0038	0.6384	0.3574	0.9958	0.6974	0.0970	0.1550	0.0507	0.2057
0.0005	0.0085	0.6420	0.3491	0.9911	0.5753	0.1960	0.1807	0.0479	0.2286
0.0005	0.0167	0.6323	0.3507	0.9830	0.4106	0.3254	0.2160	0.0480	0.2640
0.0006	0.0290	0.6731	0.2973	0.9704	0.2152	0.4327	0.3057	0.0464	0.3521
0.0000	0.0680	0.6931	0.2389	0.9320	0.0000	0.4966	0.4282	0.0752	0.5034
(x₁) isoocetano - (x₂) benceno - (X'₃) [(x₃) 80% masa metanol + (x₄) 20 % masa agua] + 15 % masa isobutanol									
T = 298.15 K									
NRTL α = 0.4									
0.0194	0.0000	0.7617	0.2189	0.9806	0.6622	0.0000	0.2982	0.0396	0.3378
0.0202	0.0063	0.6379	0.3356	0.9735	0.5516	0.0777	0.2812	0.0894	0.3706
0.0207	0.0193	0.6170	0.3430	0.9600	0.4020	0.1428	0.3286	0.1267	0.4553
0.0212	0.0272	0.6203	0.3314	0.9517	0.3494	0.1626	0.3517	0.1363	0.4880
0.0224	0.0390	0.6153	0.3233	0.9386	0.2966	0.1823	0.3715	0.1496	0.5211
UNIQUAC									
0.0159	0.0000	0.7733	0.2108	0.9841	0.6652	0.0000	0.2871	0.0477	0.3348
0.0198	0.0091	0.6210	0.3501	0.9711	0.5411	0.0734	0.3057	0.0798	0.3855
0.0215	0.0227	0.6097	0.3461	0.9558	0.4065	0.1410	0.3318	0.1206	0.4524
0.0220	0.0290	0.6225	0.3265	0.9490	0.3539	0.1630	0.3453	0.1377	0.4830
0.0230	0.0379	0.6241	0.3150	0.9391	0.2962	0.1836	0.3618	0.1584	0.5202

$$X'_3 = (x_3) + (x_4)$$

Tabla III.19. Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x_1) isooctano - (x_2) benceno - (X'_3) [(x_3) % masa metanol + (x_4) % masa agua].+ % masa co-disolvente.

(x_1) isooctano - (x_2) benceno - [(x_3) 80% masa metanol + (x_4) 20 % masa agua] + 5 % masa isobutanol T = 298.15 K						
i,j	NRTL $\alpha = 0.2$			UNIQUAC		
	$\tau_{i,j}$	$\tau_{j,i}$	Desviación estándar (σ) % molar	$\tau_{i,j}$	$\tau_{j,i}$	Desviación estándar (σ) % molar
1,2	-838.20	-192.91		-192.91	313.90	
1,3	0.0710	307.57		307.57	246.17	
1,4	26.620	35.615	0.32	35.615	500.00	0.47
2,3	-342.07	-41.527		-41.527	497.78	
2,4	689.02	438.16		438.16	55.446	
3,4	-348.49	-415.21		-415.21	7.3490	
(x_1) isooctano + (x_2) benceno + [(x_3) 80% masa metanol + (x_4) 20 % masa agua] + 15 % masa isobutanol T = 298.15 K						
i,j	NRTL $\alpha = 0.4$			UNIQUAC		
	$\tau_{i,j}$	$\tau_{j,i}$	Desviación estándar (σ) % molar	$\tau_{i,j}$	$\tau_{j,i}$	Desviación estándar (σ) % molar
1,2	-1207.0	-121.97		-0.0925	-58.733	
1,3	442.37	1003.6		331.81	170.03	
1,4	510.39	754.03	1.22	773.21	-18.143	0.73
2,3	-47.390	-97.339		44.861	425.21	
2,4	-0.1888	-509.54		70.255	-5.4626	
3,4	2718.3	264.60		-473.65	28.598	

Tabla III.20. Valores calculados de la concentración de las líneas de equilibrio líquido-líquido con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (X'₃) [(x₃) % masa metanol + (x₄) % masa agua] + % masa tensoactivo

(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (X'₃) [(x₃) 80% masa metanol + (x₄) 20 % masa agua] + 5 % masa AOT									
T = 298.15 K									
NRTL α = 0.2									
Fase inferior					Fase superior				
x₁	x₂	x₃	x₄	X'₃	x₁	x₂	x₃	x₄	X'₃
0.0101	0.0000	0.5977	0.3921	0.9898	0.9575	0.0000	0.0291	0.0135	0.0426
0.0129	0.0165	0.7442	0.2264	0.9706	0.7474	0.1891	0.0461	0.0174	0.0635
0.0113	0.0236	0.6445	0.3207	0.9652	0.6913	0.2384	0.0517	0.0185	0.0702
0.0097	0.0415	0.5868	0.3620	0.9488	0.4799	0.4197	0.0772	0.0232	0.1004
0.0072	0.0631	0.5832	0.3465	0.9297	0.2339	0.6198	0.1169	0.0294	0.1463
0.0000	0.0968	0.5682	0.3350	0.9032	0.0000	0.7982	0.1656	0.0362	0.2018
UNIQUAC									
0.0060	0.0000	0.6033	0.3907	0.9940	0.9587	0.0000	0.0252	0.0161	0.0413
0.0177	0.0197	0.7387	0.2239	0.9626	0.7503	0.1877	0.0443	0.0177	0.0620
0.0091	0.0215	0.6476	0.3218	0.9694	0.6912	0.2397	0.0507	0.0185	0.0692
0.0057	0.0368	0.5901	0.3673	0.9574	0.4787	0.4202	0.0795	0.0215	0.1010
0.0046	0.0614	0.5817	0.3523	0.9340	0.2337	0.6146	0.1240	0.0277	0.1517
0.0000	0.1007	0.5694	0.3298	0.8992	0.0000	0.8005	0.1608	0.0387	0.1995
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (X'₃) [(x₃) 80% masa metanol + (x₄) 20 % masa agua] + 15 % masa AOT									
T = 298.15 K									
NRTL α = 0.2									
0.0372	0.0000	0.7478	0.2150	0.9628	0.8589	0.0000	0.0850	0.0561	0.1411
0.0285	0.0119	0.6391	0.3205	0.9596	0.7238	0.1030	0.0845	0.0887	0.1732
0.0267	0.0318	0.6216	0.3200	0.9416	0.5842	0.2198	0.1000	0.0965	0.1965
0.0289	0.0638	0.6641	0.2433	0.9074	0.4423	0.3375	0.1363	0.0839	0.2202
0.0279	0.0693	0.6449	0.2578	0.9027	0.4183	0.3520	0.1384	0.0913	0.2297
0.0290	0.1119	0.6527	0.2063	0.8590	0.2931	0.4326	0.1867	0.0876	0.2743
0.0299	0.2006	0.5859	0.1836	0.7695	0.1363	0.4709	0.2808	0.1120	0.3928
UNIQUAC									
0.0367	0.0000	0.7485	0.2148	0.9633	0.8572	0.0000	0.0863	0.0566	0.1429
0.0261	0.0656	0.6498	0.2585	0.9083	0.7260	0.1016	0.0838	0.0887	0.1725
0.0204	0.0125	0.6357	0.3140	0.9497	0.5873	0.2186	0.0980	0.0962	0.1942
0.0243	0.0316	0.6219	0.3222	0.9441	0.4403	0.3387	0.1371	0.0839	0.2210
0.0277	0.0608	0.6595	0.2520	0.9115	0.4174	0.3537	0.1380	0.0910	0.2290
0.0365	0.1118	0.6486	0.2032	0.8518	0.2869	0.4354	0.1891	0.0886	0.2777
0.0409	0.2001	0.5849	0.1741	0.7590	0.1316	0.4748	0.2794	0.1142	0.3936

Tabla III.20 continúa en la siguiente página

Continuación Tabla III.20

(x₁) isooctano - (x₂) benceno - (X'₃) [(x₃) 80% masa metanol + (x₄) 20 % masa agua] + 15 % masa AOT T = 308.15 K									
NRTL α = 0.2									
0.0265	0.0000	0.6280	0.3455	0.9735	0.8896	0.0000	0.0423	0.0682	0.1105
0.0266	0.0135	0.6257	0.3341	0.9598	0.7760	0.0967	0.0570	0.0703	0.1273
0.0268	0.0351	0.5961	0.3420	0.9381	0.6063	0.2268	0.0830	0.0839	0.1669
0.0268	0.0618	0.5975	0.3139	0.9114	0.4548	0.3350	0.1228	0.0874	0.2102
0.0269	0.0997	0.5875	0.2859	0.8734	0.2989	0.4209	0.1829	0.0973	0.2802
UNIQUAC									
0.0222	0.0000	0.6303	0.3474	0.9777	0.8891	0.0000	0.0432	0.0677	0.1109
0.0247	0.0144	0.6261	0.3347	0.9608	0.7767	0.0957	0.0575	0.0702	0.1277
0.0246	0.0341	0.5979	0.3434	0.9413	0.6061	0.2269	0.0834	0.0836	0.1670
0.0289	0.0606	0.5970	0.3135	0.9105	0.4533	0.3366	0.1225	0.0875	0.2100
0.0328	0.0995	0.5842	0.2835	0.8677	0.2958	0.4243	0.1822	0.0977	0.2799

$$X'_3 = (x_3) + (x_4)$$

Tabla III.21. Parámetros de interacción binarios obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC para los sistemas: (x₁) isooctano - (x₂) benceno - (X'₃) [(x₃) % masa metanol + (x₄) % masa agua].+ % masa tensoactivo.

NRT, $\alpha = 0.2$				UNIQUAC		
i,j	$\tau_{i,j}$	$\tau_{j,i}$	Desviación estándar (σ) % molar	$\tau_{i,j}$	$\tau_{j,i}$	Desviación estándar (σ) % molar
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - [(x₃) 80% masa metanol + (x₄) 20 % masa agua] + 5 % masa AOT T = 298.15 K						
1,2	207.16	-0.0031		52.740	-7.4781	
1,3	621.91	881.89		979.36	-0.7576	
1,4	708.64	1400.7	0.51	667.25	419.65	0.49
2,3	170.95	951.14		436.50	99.680	
2,4	885.45	258.71		628.17	7.0703	
3,4	758.27	0.1596		453.14	1.2950	
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - [(x₃) 80% masa metanol + (x₄) 20 % masa agua] + 15 % masa AOT T = 298.15 K						
1,2	-667.91	949.37		-224.43	278.44	
1,3	376.26	694.35		738.65	-12.266	
1,4	-63.581	1913.3	0.56	45.774	349.12	0.45
2,3	188.71	446.35		445.71	68.172	
2,4	-238.34	809.59		-92.324	-117.28	
3,4	-315.40	360.13		-334.79	134.35	
(x₁) isooctano - (x₂) benceno - [(x₃) 80% masa metanol + (x₄) 20 % masa agua] + 15 % masa AOT T = 308.15 K						
1,2	102.37	-79.336		246.32	-143.31	
1,3	461.76	880.69		897.72	-13.451	
1,4	-145.02	1006.5	0.69	88.741	268.84	0.64
2,3	-3.2140	495.82		398.83	-30.859	
2,4	-198.92	1139.5		-132.76	605.30	
3,4	-351.15	-68.608		-280.99	-199.35	



Apéndice IV
Curvas de tolerancia de agua



APÉNDICE IV

Curvas de Tolerancia de Agua

De acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.3, para la determinación de las curvas de tolerancia a concentración constante de agua, se preparan mezclas binarias como las que se describen en la Figura 2.7. Para el sistema (w_1) isooctano - (w_2) benceno - (w_3) metanol, a 298.15 K, se prepararon las mezclas binarias (w_1) isooctano - (w_2) benceno con relaciones de masa de 85/15, 75/25, 60/40, 45/55, 30/70, 15/85 y 5/95, es decir, 85 % masa isooctano y 15 % masa benceno, 75 % masa isooctano y 25 % masa benceno, así sucesivamente hasta 5 % masa isooctano y 95 % masa isooctano como se muestra en la Figura IV.1 con los puntos señalados en color lila (●).

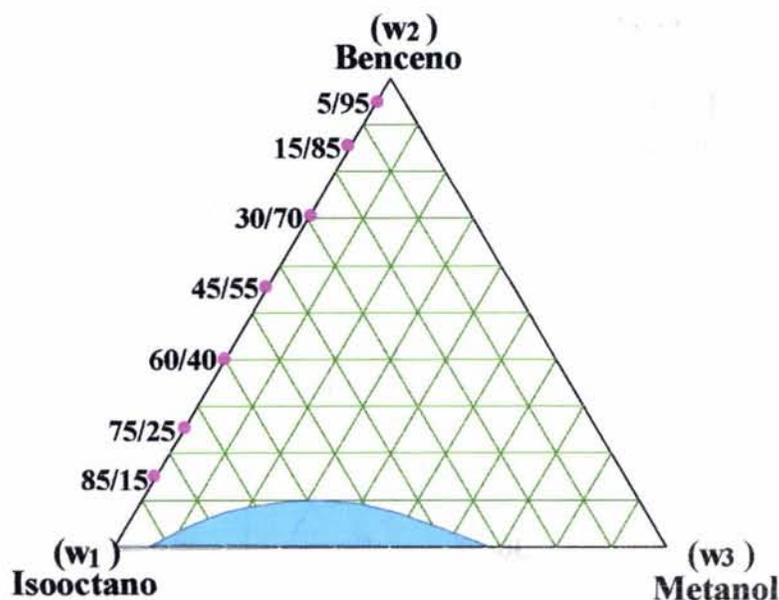


Figura IV.1. Mezclas binarias seleccionadas (●) para las curvas de tolerancia de agua

Una vez seleccionadas las mezclas binarias, se trazan líneas desde los binarios hasta el metanol como se muestra en la Figura IV.2 con las líneas marcadas en color anaranjado (—) como se observa, son 7 líneas las seleccionadas y cubren el intervalo completo del sistema estudiado.

Sobre las líneas, se seleccionan las mezclas ternarias las cuales incluyen al metanol, las mezclas seleccionadas, no tocan la región de dos fases del sistema, es decir, las mezclas seleccionadas no tocan la región azul mostrada en el diagrama. Las mezclas ternarias

estudiadas (w_1) isooctano - (w_2) benceno - (w_3) metanol, hacen un total de 39 puntos (●) en el diagrama de la Figura (IV.3).

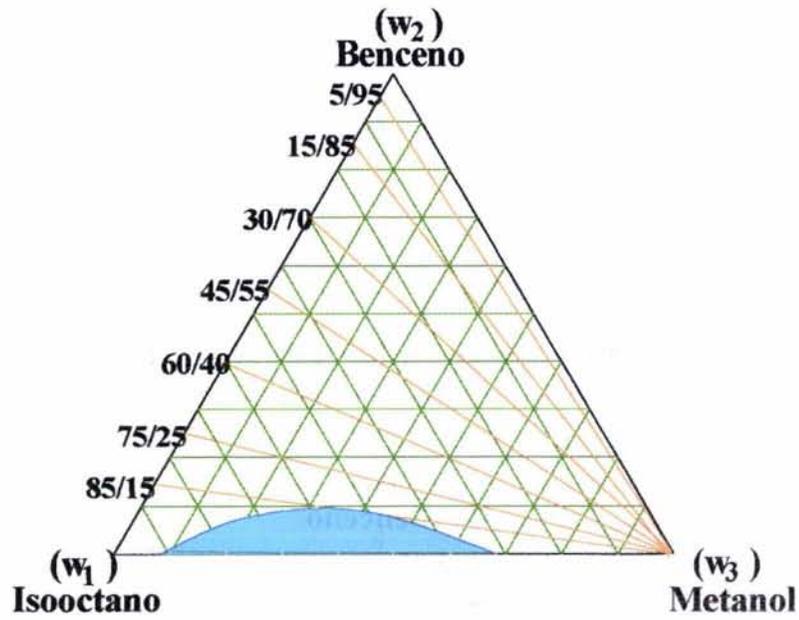


Figura IV.2. Líneas seleccionadas (—) para las curvas de tolerancia de agua

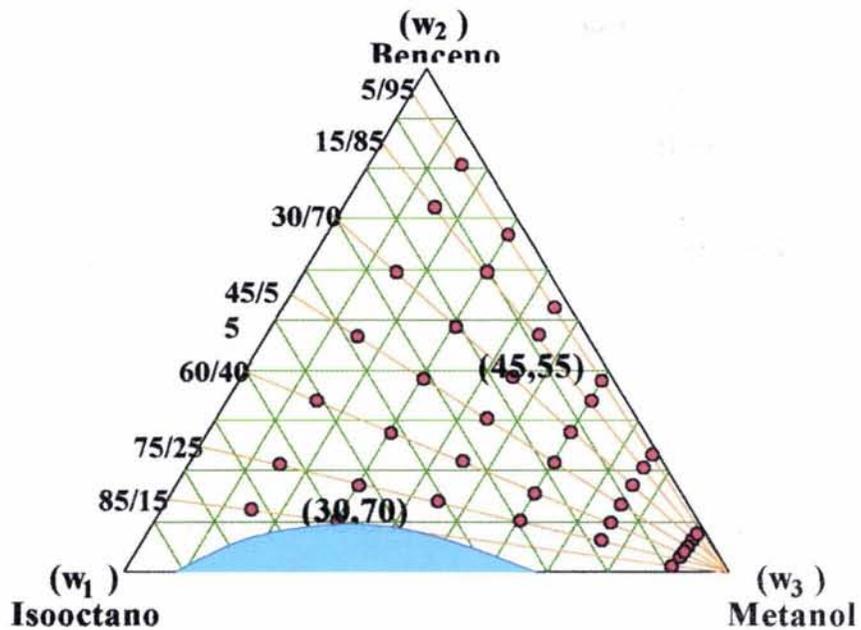


Figura IV.3. Mezclas ternaria seleccionadas (●) para las curvas de tolerancia de agua

Para la línea 85/15, solamente se prepararon tres mezclas ternarias para no tocar la región de dos fases, los puntos seleccionados son (8.5,1.5), (7.0,3.0) y (1.0,9.0). Por ejemplo el punto (7.0,3.0) corresponde a 7 g de la mezcla binaria isooctano – benceno y 3 g de metanol, este punto es cercano a la región parcialmente miscible, sin embargo, el punto es miscible.

Para todas las demás líneas las mezclas ternarias estudiadas fueron (8.5,1.5), (7.0,3.0), (5.5,4.5), (4.0,6.0), (2.5,7.5) y (1.0,9.0) que corresponden a gramos del binario isooctano – benceno y gramos de metanol.

A continuación se presenta tanto el cálculo como los valores experimentales para la línea 85/15. En el cálculo aparecen como 0.85 masa de isooctano y 0.15 masa de benceno.

Para la línea 85/15 se tiene que

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{benc}} = 0.85/0.15 = \mathbf{5.667}$$

La densidad de isooctano es: 0.68781 g/cm³

La densidad de benceno es: 0.8730 g/cm³

entonces, la densidad de la solución de isooctano - benceno se calcula de la siguiente forma:

$$\delta_{\text{sol}} = (w_{\text{iso}} \times \delta_{\text{iso}}) + (w_{\text{benc}} \times \delta_{\text{benc}}) = (0.85 \times 0.68781) + (0.15 \times 0.8730) = \mathbf{0.7157 \text{ g/cm}^3}$$

conociendo el valor de la densidad de la solución binaria, se puede preparar la cantidad de mezcla binaria que se requiera, por ejemplo, si se necesitan 50 cm³, entonces la masa de la solución esta dada por:

$$w_{\text{sol}} = 50 (\delta_{\text{sol}}) = 50 (0.7157) = 35.785 \text{ g}$$

para conocer con cuanta masa de cada uno de los componentes se prepara la solución correspondiente, se calcula su masa de cada uno de ellos, de la siguiente forma:

$$w_{\text{so}} = w_{\text{iso}} \times w_{\text{sol}} = 0.85 \times 35.785 = 30.417 \text{ g}$$

$$w_{\text{benc}} = w_{\text{benc}} \times w_{\text{sol}} = 0.15 \times 35.785 = 5.368 \text{ g}$$

la relación de 5.667 se mantiene, de acuerdo con la siguiente relación:

$$30.417/5.368 = 5.667$$

Entonces para calcular la masa de cada componente se tiene que:

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{benc}} = 5.667 \Rightarrow w_{\text{iso}} = 5.667w_{\text{benc}}$$

$$\text{además: } w_{\text{iso}} + w_{\text{benc}} + w_{\text{met}} = 1 \Rightarrow 5.667w_{\text{benc}} + w_{\text{benc}} + w_{\text{met}} = 1$$

$$6.667w_{\text{benc}} + w_{\text{met}} = 1$$

$$w_{\text{benc}} = (1 - w_{\text{met}})/6.667$$

Para preparar 10 g de mezcla ternaria que son los que se necesitan para cada celda, se selecciona la masa del metanol y la diferencia es para la mezcla binaria isooctano - benceno.

Para esta línea, se seleccionaron tres mezclas como se indica en la Figura IV.3.

$g_{\text{met}} / \text{g}$	$g_{\text{mez}} (\text{mez} = g_{\text{benc}} + g_{\text{iso}}) / \text{g}$
1.5	8.5
3.0	7.0
9.0	1.0

Experimentalmente las masas medidas fueron las siguientes.

Solución binaria: isooctano - benceno

$$w_{\text{iso}} = 30.415 \text{ g}$$

$$w_{\text{benc}} = 5.371 \text{ g}$$

Mezcla ternaria: isooctano - benceno - metanol

$g_{\text{met}} / \text{g}$	$g_{\text{mez}} (\text{mez} = g_{\text{benc}} + g_{\text{iso}}) / \text{g}$
1.502	8.515
3.001	7.002
9.000	1.003

Después a cada una de las mezclas ternarias, a temperatura controlada de 298.15 K, se le adicionó agua agitando continuamente hasta obtener el punto de niebla, los gramos de

agua adicionados al sistema se midió por diferencia de masa. La cantidad de agua a cada una de las mezclas ternarias es:

No de mezcla	w_i de la jeringa / g	w_f de la jeringa / g	$(w_i - w_f)$ g_{agua}/g
1	5.3507	5.3485	0.0022
2	5.1993	5.1899	0.0094
3	5.189	4.3532	0.8358

Por lo tanto se tiene

No de mezcla	g_{agua}/g	g_{met}/g
1	0.0022	1.502
2	0.0094	3.001
3	0.8358	9.000

La concentración de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{iso}/g_{benc} = 30.415 / 5.371 = \mathbf{5.663}$$

$$g_{iso} = 5.663 g_{benc}$$

$$g_{benc} + g_{iso} = g_{mez}$$

Para la primera mezcla ternaria se tiene que:

$$g_{benc} + g_{iso} = 8.515$$

$$g_{benc} + 5.663 g_{benc} = 8.515 \Rightarrow 6.663 g_{benc} = 8.515$$

$$\Rightarrow g_{benc} = 8.515 / 6.663$$

$$\text{por lo tanto } g_{benc} = \mathbf{1.278 g}$$

Calculando de la misma forma para las otras dos mezclas se tienen los siguientes valores.

No de mezcla	g_{iso}/g	g_{benc}/g	g_{met}/g	g_T/g
1	7.237	1.278	1.502	10.017
2	5.951	1.051	3.001	10.003
3	0.852	0.151	9	10.003

La fracción masa de cada componente del sistema ternario se define como:

fracción masa: $w_i = g_i / g_T$

No de mezcla	w_{iso}	w_{benc}	w_{met}
1	0.7225	0.1276	0.1499
2	0.5949	0.1051	0.3000
3	0.0852	0.0150	0.8997

la fracción molar se define como: $x_i = \frac{w_i}{PM_i} / \sum_{i=1}^3 \frac{w_i}{PM_i}$

donde PM_i es la masa molecular del componente i .

Para cada componente se conoce su masa molecular y cuyos valores son los siguientes:

$$PM_{met} = 32.042 \text{ g/mol}, PM_{benc} = 78.115 \text{ g/mol} \text{ y } PM_{iso} = 114.233 \text{ g/mol}$$

entonces en fracción molar se tiene que

No de mezcla	x_{iso}	x_{benc}	x_{met}
1	0.5005	0.1292	0.3703
2	0.3272	0.0845	0.5883
3	0.0257	0.0066	0.9677

Con los valores de la masa de metanol y los gramos de agua se preparan gráficas de w_{met} vs g_{agua} , para la línea 85/15 como se muestra en la Figura IV.4, en donde se cuenta con tres puntos solamente, esta gráfica sería una de las líneas que se representan en el diagrama esquemático de la Figura 2.8.

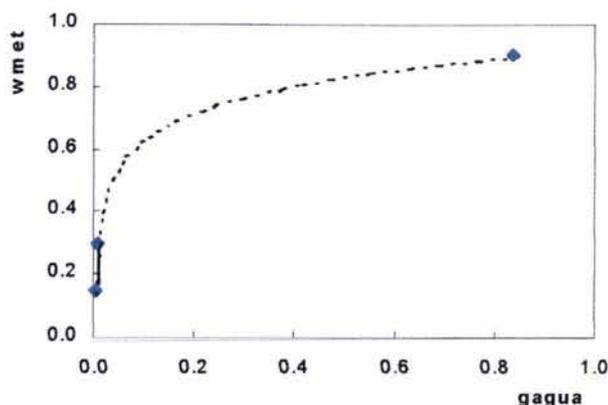


Figura IV.4. Gráfica de w_{met} vs g_{agua} para la línea 85/15

A partir de esta gráfica se pueden interpolar diferentes concentraciones constantes de agua y obtener la fracción masa de metanol o la fracción molar. A continuación se muestran algunos de los valores calculados a partir de esta gráfica, aunque hay que tener cuidado porque algunos valores especialmente para esta línea pueden caer en la región inmisible debido a la cercanía de la línea 85/15 a la zona parcialmente miscible.

Valores de la fracción masa y fracción molar obtenidos a partir de la gráfica de

w_{met} VS g_{agua}

g_{agua}/g	w_{met}/g	w_{benc}/g	w_{iso}/g	x_{met}	x_{benc}	x_{iso}
0.01	0.325	0.1013	0.5737	0.6161	0.0788	0.3051
0.02	0.47	0.0795	0.4505	0.7472	0.0519	0.2009
0.03	0.52	0.0720	0.4080	0.7832	0.0445	0.1723
0.04	0.56	0.0660	0.3740	0.8093	0.0391	0.1516
0.05	0.59	0.0615	0.3485	0.8275	0.0354	0.1371
0.1	0.695	0.0458	0.2592	0.8837	0.0239	0.0925
0.2	0.802	0.0297	0.1683	0.9311	0.0142	0.0548
0.3	0.857	0.0215	0.1215	0.9523	0.0098	0.0379
0.4	0.89	0.0165	0.0935	0.9643	0.0073	0.0284
0.5	0.9	0.0150	0.0850	0.9677	0.0066	0.0256
0.6	0.9	0.0150	0.0850	0.9677	0.0066	0.0256
0.7	0.9	0.0150	0.0850	0.9677	0.0066	0.0256
0.8	0.9	0.0150	0.0850	0.9677	0.0066	0.0256

Con los valores mostrados en esta tabla y junto con los valores obtenidos de las demás líneas seleccionadas, se obtienen las curvas de tolerancia mostradas en los resultados del capítulo 3, para concentraciones constantes de agua.

A continuación se muestra el análisis de la línea 75/25, el cual se realiza de forma similar que para la línea mostrada anteriormente.

Para esta línea las mezclas ternarias estudiadas fueron siete: (8.5,1.5), (7.0,3.0), (5.5,4.5), (4.0,6.0), (2.5,7.5) y (1.0,9.0) que corresponden a gramos del binario isooctano – benceno y gramos de metanol.

A continuación se presenta tanto el cálculo como los valores experimentales para la línea 75/25. En el cálculo aparecen como 0.75 masa de isooctano y 0.25 masa de benceno.

Para la línea 75/55 se tiene que

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{benc}} = 0.75/0.25 = \mathbf{3.0}$$

La densidad de isooctano es: 0.68781 g/cm^3

La densidad de benceno es: 0.8730 g/cm^3

entonces, la densidad de la solución de isooctano - benceno se calcula de la siguiente forma:

$$\delta_{\text{sol}} = (w_{\text{iso}} \times \delta_{\text{iso}}) + (w_{\text{benc}} \times \delta_{\text{benc}}) = (0.75 \times 0.68781) + (0.25 \times 0.8730) = \mathbf{0.7343 \text{ g/cm}^3}$$

conociendo el valor de la densidad de la solución binaria, se puede preparar la cantidad de mezcla binaria que se requiera, por ejemplo, para 100 ml, la masa de la solución esta dada por:

$$w_{\text{sol}} = 100 (\delta_{\text{sol}}) = 1000 (0.7343) = 73.428 \text{ g}$$

para conocer con cuanta masa de cada uno de los componentes se prepara la solución correspondiente, se calcula su masa de cada uno de ellos, de la siguiente forma:

$$w_{\text{so}} = w_{\text{iso}} \times w_{\text{sol}} = 0.75 \times 73.428 = 55.071 \text{ g}$$

$$w_{\text{benc}} = w_{\text{benc}} \times w_{\text{sol}} = 0.25 \times 73.428 = 18.357 \text{ g}$$

la relación de 3.0 se mantiene, de acuerdo con la siguiente relación:

$$55.071/18.357 = 3.0$$

Entonces para calcular la masa de cada componente se tiene que:

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{benc}} = 3.0 \quad \Rightarrow \quad w_{\text{iso}} = 3.0w_{\text{benc}}$$

$$\text{además: } w_{\text{iso}} + w_{\text{benc}} + w_{\text{met}} = 1 \quad \Rightarrow \quad 3.0w_{\text{benc}} + w_{\text{benc}} + w_{\text{met}} = 1$$

$$4.0w_{\text{benc}} + w_{\text{met}} = 1$$

$$w_{\text{benc}} = (1 - w_{\text{met}})/4.0$$

Para preparar 10 g de mezcla ternaria que son los que se necesitan para cada celda, se selecciona la masa del metanol y la diferencia es para la mezcla binaria isooctano - benceno.

Para esta línea, se seleccionaron seis mezclas como se indica en la Figura IV.3.

$g_{\text{met}} / \text{g}$	g_{mez} $(\text{mez} = g_{\text{benc}} + g_{\text{iso}}) / \text{g}$
1.5	8.5
3.0	7.0
4.5	5.5
6.0	4.0
7.5	2.5
9.0	1.0

Experimentalmente las masas medidas fueron las siguientes.

Solución binaria: isooctano - benceno

$$w_{\text{iso}} = 55.078 \text{ g}$$

$$W_{\text{benc}} = 18.364 \text{ g}$$

Mezcla ternaria: isooctano - benceno - metanol

$g_{\text{met}} / \text{g}$	g_{mez} $(\text{mez} = g_{\text{benc}} + g_{\text{iso}}) / \text{g}$
1.502	8.507
3.004	7.003
4.503	5.505
6.000	4.004
7.502	2.511
9.000	1.003

Después a cada una de las mezclas ternarias, a temperatura controlada de 298.15 K, se le adicionó agua agitando continuamente hasta obtener el punto de niebla, los gramos de agua adicionados al sistema se midió por diferencia de masa. La cantidad de agua a cada una de las mezclas ternarias es:

No de mezcla	w _i de la jeringa/ g	w _r de la jeringa/ g	(w _i - w _r) g _{agua} / g
1	4.6692	4.6459	0.0233
2	4.8630	4.8311	0.0319
3	4.9867	4.9417	0.045
4	4.5556	4.4613	0.0943
5	4.8621	4.5692	0.2929
6	5.4005	4.4482	0.9523

Por lo tanto se tiene

No de mezcla	g _{agua} / g	g _{mez} / g
1	0.0233	1.502
2	0.0319	3.004
3	0.0450	4.503
4	0.0943	6.000
5	0.2929	7.502
6	0.9523	9.000

La concentración de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{\text{iso}}/g_{\text{benc}} = 55.078/18.364 = \mathbf{2.9992}$$

$$g_{\text{iso}} = 2.9992 g_{\text{benc}}$$

$$g_{\text{benc}} + g_{\text{iso}} = g_{\text{mez}}$$

Para la primera mezcla ternaria se tiene que:

$$g_{\text{benc}} + g_{\text{iso}} = 8.507$$

$$g_{\text{benc}} + 2.9992g_{\text{benc}} = 8.507 \quad \Rightarrow \quad 3.9992 g_{\text{benc}} = 8.507$$

$$\Rightarrow \quad g_{\text{benc}} = 8.507/3.9992$$

$$\text{por lo tanto} \quad g_{\text{benc}} = \mathbf{2.1272 g}$$

Calculando de la misma forma para las otras dos mezclas se tienen los siguientes valores.

No de mezcla	g _{iso} / g	g _{benc} / g	g _{met} / g	g _T / g
1	6.380	2.127	1.502	10.009
2	5.252	1.751	3.004	10.007
3	4.128	1.377	4.503	10.008
4	3.003	1.001	6.000	10.004
5	1.883	0.628	7.502	10.013
6	0.752	0.251	9.000	10.003

La fracción masa de cada componente del sistema ternario se define como:

fracción masa: $w_i = g_i / g_T$

No de mezcla	W _{iso}	W _{benc}	W _{met}
1	0.6374	0.2125	0.1501
2	0.5248	0.1750	0.3002
3	0.4125	0.1375	0.4499
4	0.3002	0.1001	0.5998
5	0.1881	0.0627	0.7492
6	0.0752	0.0251	0.8997

la fracción molar se define como: $x_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^3 \frac{w_i}{PM_i}}$

donde PM_i es la masa molecular del componente i.

Para cada componente se conoce su masa molecular y cuyos valores son los siguientes:

$PM_{met} = 32.042 \text{ g/mol}$, $PM_{benc} = 78.115 \text{ g/mol}$ y $PM_{iso} = 114.233 \text{ g/mol}$

entonces en fracción molar se tiene que

No de mezcla	x_{iso}	x_{benc}	x_{met}
1	0.4298	0.2095	0.3607
2	0.2835	0.1383	0.5782
3	0.1860	0.0907	0.7233
4	0.1161	0.0566	0.8272
5	0.0637	0.0311	0.9052
6	0.0227	0.0110	0.9663

Con los valores de la masa de metanol y los gramos de agua, se preparan gráficas de w_{met} vs g_{agua} , para la línea 75/25 como se muestra en la Figura IV.5, esta gráfica sería una de las líneas que se representan en el diagrama esquemático de la Figura 2.8.

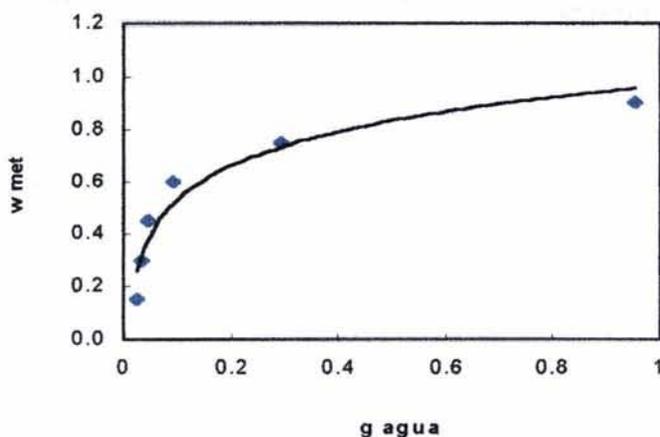


Figura IV.5. Gráfica de w_{met} vs g_{agua} para la línea 75/25

A partir de esta gráfica se pueden interpolar diferentes concentraciones constantes de agua y obtener la fracción masa de metanol o la fracción molar. A continuación se muestran algunos de los valores calculados a partir de esta gráfica.

Valores de la fracción masa y fracción molar obtenidos a partir de la gráfica de

W _{met} VS g _{agua}						
g _{agua} / g	W _{met} / g	W _{benc} / g	W _{iso} / g	X _{met}	X _{benc}	X _{iso}
0.03	0.3	0.1750	0.5250	0.5780	0.1383	0.2837
0.04	0.39	0.1525	0.4575	0.6714	0.1077	0.2209
0.05	0.47	0.1325	0.3975	0.7392	0.0855	0.1753
0.06	0.505	0.1238	0.3712	0.7653	0.0769	0.1578
0.08	0.563	0.1093	0.3277	0.8046	0.0641	0.1314
0.1	0.602	0.0995	0.2985	0.8286	0.0562	0.1152
0.2	0.705	0.0738	0.2212	0.8842	0.0379	0.0778
0.3	0.755	0.0613	0.1837	0.9078	0.0302	0.0620
0.4	0.787	0.0533	0.1597	0.9219	0.0256	0.0525
0.5	0.816	0.0460	0.1380	0.9341	0.0216	0.0443
0.6	0.842	0.0395	0.1185	0.9445	0.0182	0.0373
0.7	0.865	0.0338	0.1012	0.9534	0.0153	0.0313
0.8	0.883	0.0293	0.0877	0.9602	0.0130	0.0268
0.9	0.895	0.0263	0.0787	0.9646	0.0116	0.0238

Con los valores mostrados en esta tabla y junto con los valores obtenidos de las demás líneas seleccionadas, se obtienen las curvas de tolerancia mostradas en los resultados del capítulo 3, para concentraciones constantes de agua.

El procedimiento descrito para las dos líneas 85/15 y 75/25 es similar para las otras líneas 60/40, 45/55, 30/70, 15/85 y 5/95. Los valores obtenidos se muestran a continuación para cada una de ellas. Los datos provienen de una hoja de excel e incluyen algunos datos que se repitieron.

Sistema Binario: Isooctano + Benceno

$$\begin{array}{l} w_{iso} \quad w_{benc} \\ 0.6 \quad 0.4 \\ w_{iso}/w_{benc} = 0.6 / 0.4 = \quad \mathbf{1.5000} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} w_{iso} \quad d_{iso} \text{ g/cm}^3 \quad w_{benc} \quad d_{benc} \text{ g/cm}^3 \\ 0.6 \quad 0.68781 \quad 0.4 \quad 0.8737 \end{array}$$

$$\text{densidad de la solución} = (w_{iso} \times d_{iso}) + (w_{benc} \times d_{benc})$$

$$\text{densidad de la solución:} \quad \mathbf{0.7622 \text{ g/cm}^3}$$

Para preparar 100 cm³ de la solución se tiene: cm³ = 100

$$w_{sol} = 100(d_{sol}) \quad w_{sol} = \mathbf{76.217 \text{ g}}$$

$$w_{iso} = w_{iso} \times w_{sol} \quad w_{iso} = \mathbf{45.730 \text{ g}}$$

$$w_{benc} = w_{benc} \times w_{sol} \quad w_{benc} = \mathbf{30.487 \text{ g}}$$

Sistema Ternario

$$w_{iso}/w_{benc} = 1.5$$

$$w_{iso} = 1.5 w_{benc}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{benc} = 1$$

$$w_{met} + 1.5w_{benc} + w_{benc} = 1$$

$$w_{met} + 2.5w_{benc} = 1$$

$$w_{benc} = (1 - w_{met}) / 2.5$$

Para 10g de sistema ternario

w_{met} / g	w_{benc} / g	w_{iso} / g	g_{met} / g	$g_{mez} (mez=g_{benc}+g_{iso}) / g$
0.15	0.34	0.51	1.5	8.5
0.3	0.28	0.42	3	7
0.45	0.22	0.33	4.5	5.5
0.6	0.16	0.24	6	4
0.75	0.1	0.15	7.5	2.5
0.9	0.04	0.06	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria:

$$w_{iso} = 45.731 g$$

$$w_{benc} = 30.49 g$$

Mezcla ternaria:

	g_{met} / g	$g_{mez(iso+benc)} / g$		g_{met} / g	$g_{mez(iso+benc)} / g$
1	1.504	8.503			
2	3.006	7.006			
3	4.507	5.508	3'	4.501	5.506
4	6.001	4.01	4'	6.003	4.028
5	7.502	2.529	5'	7.503	2.5
6	9	1.003			

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	g_{agua} / g
1	5.2986	5.2487	0.0499
2	5.2037	5.1156	0.0881
3	5.1156	4.9786	0.137
4	5.2958	5.0896	0.2062
5	5.2516	4.7869	0.4647
6	10.8215	9.6243	1.1972
2'	5.2051	5.0776	0.1275
5'	5.0742	4.8665	0.2077
6'	5.4355	5.00585	0.4297

La concentración de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{iso}/g_{benc} = 45.731 / 30.490 = 1.4999$$

$$g_{\text{iso}} = 1.4999 g_{\text{benc}}$$

$$g_{\text{benc}} + g_{\text{iso}} = g_{\text{mez}}$$

Para el primer punto

$$g_{\text{benc}} + g_{\text{iso}} = 8.503$$

$$g_{\text{benc}} + 1.4999g_{\text{benc}} = 8.503$$

CTE

$$2.4999 g_{\text{benc}} = 8.503$$

2.4999

$$g_{\text{benc}} = 8.503 / 2.4999$$

$$g_{\text{benc}} = \mathbf{3.4013 \text{ g}}$$

	$g_{\text{mez}} / \text{g}$	$g_{\text{met}} / \text{g}$	$g_{\text{benc}} / \text{g}$	$g_{\text{iso}} / \text{g}$	g_{T} / g
1	8.503	1.504	3.401	5.102	10.007
2	7.006	3.006	2.803	4.203	10.012
3	5.506	4.501	2.202	3.304	10.007
4	4.028	6.003	1.611	2.417	10.031
5	2.5	7.503	1.000	1.500	10.003
6	1.003	9	0.401	0.602	10.003

Fracción masa:

$$w_i = g_i / g_{\text{T}}$$

	w_{met}	w_{benc}	w_{iso}
1	0.1503	0.3399	0.5098
2	0.3002	0.2799	0.4198
3	0.4498	0.2201	0.3301
4	0.5984	0.1606	0.2409
5	0.7501	0.1000	0.1500
6	0.8997	0.0401	0.0602

Fracción molar: $x_i = (w_i / \text{PM}_i) / (w_i / \text{PM}_i) + (w_j / \text{PM}_j) + (w_k / \text{PM}_k)$

	$\text{PM}_{\text{met}} / \text{g mol}$	$\text{PM}_{\text{benc}} / \text{g mol}$	$\text{PM}_{\text{iso}} / \text{g mol}$
	32.042	78.115	114.233
	x_{met}	x_{benc}	x_{iso}
1	0.3473	0.3222	0.3305
2	0.5635	0.2155	0.2210
3	0.7109	0.1427	0.1464
4	0.8176	0.0900	0.0923
5	0.9003	0.0492	0.0505
6	0.9643	0.0176	0.0181

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de % w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	$w_{\text{met}} / \text{g}$	$w_{\text{benc}} / \text{g}$	$w_{\text{iso}} / \text{g}$	x_{met}	x_{benc}	x_{iso}
0.05	0.16	0.3360	0.5040	0.3643	0.3138	0.3219
0.06	0.22	0.3120	0.4680	0.4590	0.2670	0.2739
0.08	0.31	0.2760	0.4140	0.5748	0.2099	0.2153

0.1	0.375	0.2500	0.3750	0.6435	0.1760	0.1805
0.2	0.587	0.1652	0.2478	0.8105	0.0936	0.0960
0.3	0.677	0.1292	0.1938	0.8631	0.0676	0.0693
0.4	0.737	0.1052	0.1578	0.8940	0.0523	0.0537
0.5	0.782	0.0872	0.1308	0.9152	0.0419	0.0429
0.6	0.817	0.0732	0.1098	0.9307	0.0342	0.0351
0.7	0.845	0.0620	0.0930	0.9425	0.0284	0.0291
0.8	0.87	0.0520	0.0780	0.9527	0.0234	0.0240
0.9	0.889	0.0444	0.0666	0.9602	0.0197	0.0202
1	0.9	0.0400	0.0600	0.9644	0.0176	0.0180

$$g_{\text{iso}} = 1.4999 g_{\text{benc}}$$

$$w_{\text{met}} + w_{\text{iso}} + w_{\text{benc}} = 1$$

$$w_{\text{met}} + 1.4999w_{\text{benc}} + w_{\text{benc}} = 1$$

$$w_{\text{met}} + 2.4999w_{\text{benc}} = 1$$

$$w_{\text{benc}} = (1 - w_{\text{met}}) / 2.4999$$

Sistema Binario: Isooctano + Benceno

w_{iso}	w_{benc}	
0.45	0.55	
$w_{\text{iso}}/w_{\text{benc}} = 0.45 / 0.55 =$		0.8182

w_{iso}	$d_{\text{iso}} \text{ g/cm}^3$	w_{benc}	$d_{\text{benc}} \text{ g/cm}^3$
0.45	0.68781	0.55	0.8737

$$\text{densidad de la solución} = (w_{\text{iso}} \times d_{\text{iso}}) + (w_{\text{benc}} \times d_{\text{benc}})$$

$$\text{densidad de la solución: } \quad \mathbf{0.7900 \text{ g/cm}^3}$$

Para preparar 100 cm³ de la solución se tiene: cm³ = 100

$$w_{\text{sol}} = 100(d_{\text{sol}}) \quad w_{\text{sol}} = \mathbf{79.005 \text{ g}}$$

$$w_{\text{iso}} = w_{\text{iso}} \times w_{\text{sol}} \quad w_{\text{iso}} = \mathbf{35.552 \text{ g}}$$

$$w_{\text{benc}} = w_{\text{benc}} \times w_{\text{sol}} \quad w_{\text{benc}} = \mathbf{43.453 \text{ g}}$$

Sistema Ternario

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{benc}} = 0.8182$$

$$w_{\text{iso}} = 0.8182 w_{\text{benc}}$$

$$w_{\text{met}} + w_{\text{iso}} + w_{\text{benc}} = 1$$

$$w_{\text{met}} + 0.8182w_{\text{benc}} + w_{\text{benc}} = 1 \quad w_{\text{met}} + 1.8182w_{\text{benc}} = 1$$

$$w_{\text{benc}} = (1 - w_{\text{met}}) / 1.8182$$

Para 10g de sistema ternario

w_{met}/g	w_{benc}/g	w_{iso}/g	g_{met}/g	$g_{mez} (mez=g_{benc}+g_{iso})/g$
0.15	0.47	0.38	1.5	8.5
0.3	0.38	0.32	3	7
0.45	0.30	0.25	4.5	5.5
0.6	0.22	0.18	6	4
0.75	0.14	0.11	7.5	2.5
0.9	0.05	0.05	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria: $w_{iso} = 35.552\text{ g}$
 $w_{benc} = 43.46\text{ g}$

Mezcla ternaria:	g_{met}/g	$g_{mez(iso+benc)}/g$	g_{met}/g	$g_{mez(iso+benc)}/g$
1	1.503	8.523		
2	3.006	6.999		
3	4.504	5.502		
4	6.003	4.003		
5	7.502	2.502	5'	7.503
6	9.001	2	6'	9.003
			5''	7.503
				2.503
				1.002
				2.503

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_1 de la jeringa/ g	P_r de la jeringa/ g	g_{agua}/g			Punto de niebla
	1	5.1797	5.1019	0.0778		
	2	5.1019	4.9415	0.1604		
	3	4.9414	4.6979	0.2435		
Emulsión	4	5.462	5.0978	0.3642	5.462	5.0936
	5'	5.0086	4.3364	0.6722		
	6	10.3485	9.3403	1.0082		
						0.3684
correcto	5''	5.203	4.5599	0.6431		
	6'	15.1554	13.618	1.5374		

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{iso}/g_{benc} = 45.731 / 30.490 = \mathbf{0.8180}$$

$$g_{iso} = 0.818 g_{benc} \quad g_{benc} + g_{iso} = g_{mez}$$

Para el primer punto

$$g_{benc} + g_{iso} = 8.523$$

$$g_{benc} + 0.818g_{benc} = 8.523 \quad \text{CTE}$$

$$1.818 g_{benc} = 8.523 \quad 1.818$$

$$g_{benc} = 8.523 / 1.818$$

$$g_{\text{benc}} = 4.6881 \text{ g}$$

	g_{mez}/ g	g_{met}/ g	$g_{\text{benc}}/ \text{g}$	g_{iso}/ g	g_{T}/ g
1	8.523	1.503	4.688	3.835	10.026
2	6.999	3.006	3.850	3.149	10.005
3	5.502	4.504	3.026	2.476	10.006
4	4.003	6.003	2.202	1.801	10.006
5	2.502	7.501	1.376	1.126	10.003
6	1.002	9.003	0.551	0.451	10.005

Fracción masa:

$$w_i = g_i / g_{\text{T}}$$

	w_{met}	w_{benc}	w_{iso}	w_{T}
1	0.1499	0.4676	0.3825	1.0000
2	0.3004	0.3848	0.3148	1.0000
3	0.4501	0.3025	0.2474	1.0000
4	0.5999	0.2201	0.1800	1.0000
5	0.7499	0.1376	0.1125	1.0000
6	0.8999	0.0551	0.0451	1.0000

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	$PM_{\text{met}}/ \text{g mol}$	$PM_{\text{benc}}/ \text{g mol}$	$PM_{\text{iso}}/ \text{g mol}$	
	32.042	78.115	114.233	
	x_{met}	x_{benc}	x_{iso}	x_{T}
1	0.3339	0.4272	0.2389	1.0000
2	0.5497	0.2888	0.1615	1.0000
3	0.6994	0.1928	0.1078	1.0000
4	0.8100	0.1219	0.0682	1.0000
5	0.8950	0.0674	0.0377	1.0000
6	0.9623	0.0242	0.0135	1.0000

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de % w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	w_{met}/ g	$w_{\text{benc}}/ \text{g}$	w_{iso}/ g	x_{met}/ g	$x_{\text{benc}}/ \text{g}$	x_{iso}/ g
0.08	0.16	0.4620	0.3780	0.3512	0.4160	0.2327
0.1	0.2	0.4400	0.3600	0.4154	0.3749	0.2097
0.2	0.373	0.3449	0.2821	0.6284	0.2383	0.1333
0.3	0.52	0.2640	0.2160	0.7548	0.1572	0.0879
0.4	0.625	0.2063	0.1687	0.8257	0.1118	0.0625
0.5	0.69	0.1705	0.1395	0.8635	0.0875	0.0490
0.6	0.735	0.1458	0.1192	0.8874	0.0722	0.0404
0.7	0.77	0.1265	0.1035	0.9049	0.0610	0.0341
0.8	0.799	0.1106	0.0904	0.9187	0.0521	0.0292
0.9	0.825	0.0963	0.0787	0.9306	0.0445	0.0249
1	0.845	0.0853	0.0697	0.9394	0.0389	0.0217

$$g_{\text{iso}} = 0.818 g_{\text{benc}}$$

$$w_{\text{met}} + w_{\text{iso}} + w_{\text{benc}} = 1$$

$$w_{\text{met}} + 0.818 w_{\text{benc}} + w_{\text{benc}} = 1$$

$$w_{\text{met}} + 1.818 w_{\text{benc}} = 1$$

$$w_{\text{benc}} = (1 - w_{\text{met}}) / 1.818$$

Sistema Binario: Isooctano + Benceno

w_{iso}	w_{benc}	
0.3	0.7	
$w_{\text{iso}}/w_{\text{benc}} = 0.3 / 0.7 =$		0.4286

w_{iso}	$d_{\text{iso}} \text{ g/cm}^3$	w_{benc}	$d_{\text{benc}} \text{ g/cm}^3$
0.3	0.68781	0.7	0.8737

densidad de la solución $= (w_{\text{iso}} \times d_{\text{iso}}) + (w_{\text{benc}} \times d_{\text{benc}})$

densidad de la solución: **0.8179 g/cm³**

Para preparar 100 cm³ de la solución se tiene: cm³ = 100

$$w_{\text{sol}} = 100(d_{\text{sol}}) \quad w_{\text{sol}} = \mathbf{81.79}$$

$$w_{\text{iso}} = w_{\text{iso}} \times w_{\text{sol}} \quad w_{\text{iso}} = \mathbf{24.538}$$

$$w_{\text{benc}} = w_{\text{benc}} \times w_{\text{sol}} \quad w_{\text{benc}} = \mathbf{57.255}$$

Sistema Ternario

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{benc}} = 0.4286$$

$$w_{\text{iso}} = 0.4286 w_{\text{benc}}$$

$$w_{\text{met}} + w_{\text{iso}} + w_{\text{benc}} = 1$$

$$w_{\text{met}} + 0.4286 w_{\text{benc}} + w_{\text{benc}} = 1 \quad w_{\text{met}} + 1.4286 w_{\text{benc}} = 1$$

$$w_{\text{benc}} = (1 - w_{\text{met}}) / 1.4286$$

Para 10g de sistema ternario

$w_{\text{met}} / \text{g}$	$w_{\text{benc}} / \text{g}$	$w_{\text{iso}} / \text{g}$	$g_{\text{met}} / \text{g}$	$g_{\text{mez}} (\text{mez} = g_{\text{benc}} + g_{\text{iso}}) / \text{g}$
0.15	0.59	0.26	1.5	8.5
0.3	0.49	0.21	3	7
0.45	0.38	0.17	4.5	5.5
0.6	0.28	0.12	6	4
0.75	0.17	0.08	7.5	2.5
0.9	0.07	0.03	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria: $w_{\text{iso}} = 24.542 \text{ g}$

$w_{\text{benc}} = 57.253 \text{ g}$

Mezcla ternaria:	g_{met}/g	$g_{mez(iso+benc)}/g$		g_{met}/g	$g_{mez(iso+benc)}/g$
1	1.502	8.503		1.503	8.507
2	3.005	7.006			
3	4.503	5.521			
4	6	4.012			
5	7.503	2.51			
6	9.001	1.004			

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	g_{agua}	
	1	5.1289	5.0183	0.1106
	2	5.2842	5.0424	0.2418
	3	5.2218	4.8248	0.397
Emulsión	4	5.3393	4.7436	0.5957
	5	15.6513	14.6772	0.9741
	6	15.5763	13.6022	1.9741
	1'	5.1369	5.0337	0.1032

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{iso}/g_{benc} = 24.542 / 57.253 = \mathbf{0.4287}$$

$$g_{iso} = 0.4287 g_{benc} \qquad g_{benc} + g_{iso} = g_{mez}$$

Para el primer punto

$$g_{benc} + g_{iso} = 8.503$$

$$g_{benc} + 0.4287g_{benc} = 8.503 \qquad \text{CTE}$$

$$1.4287 g_{benc} = 8.503 \qquad 1.4287$$

$$g_{benc} = 8.503 / 1.4287$$

$$g_{benc} = \mathbf{5.9516 g}$$

	g_{mez}/g	g_{met}/g	g_{benc}/g	g_{iso}/g	g_T/g
1	8.503	1.502	5.952	2.551	10.005
2	7.006	3.005	4.904	2.102	10.011
3	5.521	4.503	3.864	1.657	10.024
4	4.012	6	2.808	1.204	10.012
5	2.51	7.503	1.757	0.753	10.013
6	1.004	9.001	0.703	0.301	10.005

Fracción masa:

	$w_i = g_i / g_T$				
	w_{met}	w_{benc}	w_{iso}	w_T	
1	0.1501	0.5949	0.2550	1.0000	

2	0.3002	0.4898	0.2100	1.0000
3	0.4492	0.3855	0.1653	1.0000
4	0.5993	0.2805	0.1202	1.0000
5	0.7493	0.1755	0.0752	1.0000
6	0.8997	0.0702	0.0301	1.0000

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	PM _{met} / g mol	PM _{benc} / g mol	PM _{iso} / g mol	
	32.042	78.115	114.233	
	X _{met}	X _{benc}	X _{iso}	X _T
1	0.3224	0.5240	0.1536	1.0000
2	0.5360	0.3588	0.1052	1.0000
3	0.6872	0.2419	0.0709	1.0000
4	0.8011	0.1538	0.0451	1.0000
5	0.8895	0.0854	0.0250	1.0000
6	0.9602	0.0308	0.0090	1.0000

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de %w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	w _{met} / g	w _{benc} / g	w _{iso} / g	X _{met}	X _{benc}	X _{iso}
0.2	0.258	0.5194	0.2226	0.4836	0.3993	0.1171
0.3	0.361	0.4473	0.1917	0.6034	0.3067	0.0899
0.4	0.455	0.3815	0.1635	0.6922	0.2380	0.0698
0.5	0.535	0.3255	0.1395	0.7560	0.1887	0.0553
0.6	0.6	0.2800	0.1200	0.8016	0.1534	0.0450
0.7	0.649	0.2457	0.1053	0.8328	0.1293	0.0379
0.8	0.692	0.2156	0.0924	0.8582	0.1097	0.0321
0.9	0.73	0.1890	0.0810	0.8793	0.0934	0.0274
1	0.755	0.1715	0.0735	0.8925	0.0831	0.0244
1.5	0.857	0.1001	0.0429	0.9417	0.0451	0.0132
1.9	0.895	0.0735	0.0315	0.9583	0.0323	0.0095
2						

$$g_{iso} = 0.4287 g_{benc}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{benc} = 1$$

$$w_{met} + 0.4287 w_{benc} + w_{benc} = 1$$

$$w_{met} + 1.4287 w_{benc} = 1$$

$$w_{benc} = (1 - w_{met}) / 1.4287$$

Sistema Binario: Isooctano + Benceno

w_{iso}

w_{benc}

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{benc}} = 0.15 / 0.85 = 0.1765$$

w_{iso}	$d_{\text{iso}} \text{ g/cm}^3$	w_{benc}	$d_{\text{benc}} \text{ g/cm}^3$
0.15	0.68781	0.85	0.8737

densidad de la solución = $(w_{\text{iso}} \times d_{\text{iso}}) + (w_{\text{benc}} \times d_{\text{benc}})$

densidad de la solución: **0.8458 g/cm³**

Para preparar 100 cm³ de la solución se tiene: cm³ = 100

$$m_{\text{sol}} = 100(d_{\text{sol}}) \quad w_{\text{sol}} = 84.58 \text{ g}$$

$$W_{\text{iso}} = w_{\text{iso}} \times W_{\text{sol}} \quad W_{\text{iso}} = 12.687 \text{ g}$$

$$W_{\text{benc}} = w_{\text{benc}} \times W_{\text{sol}} \quad W_{\text{benc}} = 71.894 \text{ g}$$

Sistema Ternario

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{benc}} = 0.1765$$

$$w_{\text{iso}} = 0.1765 w_{\text{benc}}$$

$$W_{\text{met}} + W_{\text{iso}} + W_{\text{benc}} = 1$$

$$W_{\text{met}} + 0.1765 W_{\text{benc}} + W_{\text{benc}} = 1 \quad W_{\text{met}} + 1.1765 W_{\text{benc}} = 1$$

$$W_{\text{benc}} = (1 - W_{\text{met}}) / 1.1765$$

Para 10g de sistema ternario

w_{met}/ g	$w_{\text{benc}}/ \text{g}$	w_{iso}/ g	g_{met}/ g	$g_{\text{mez}} (\text{mez} = g_{\text{benc}} + g_{\text{iso}}) / \text{g}$
0.15	0.72	0.13	1.5	8.5
0.3	0.59	0.11	3	7
0.45	0.47	0.08	4.5	5.5
0.6	0.34	0.06	6	4
0.75	0.21	0.04	7.5	2.5
0.9	0.08	0.02	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria: $w_{\text{iso}} = 12.684 \text{ g}$

$w_{\text{benc}} = 71.897 \text{ g}$

Mezcla ternaria:	g_{met}/ g	$g_{\text{mez}(\text{iso}+\text{benc})} / \text{g}$
1	1.501	8.503
2	3	7.005
3	4.501	5.5
4	6	4.001
5	7.503	2.515
6	8.999	1.008

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

P_i de la P_f de la $g_{\text{agua}}/ \text{g}$

		jeringa/ g	jeringa/ g	
	1	4.7324	4.6043	0.1281
	2	4.6043	4.3074	0.2969
	3	4.9174	4.3476	0.5698
Emulsión	4	4.9258	4.0081	0.9177
	5	10.4145	8.9984	1.4161
	6	15.8829	13.2991	2.5838

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{\text{iso}}/g_{\text{benc}} = 12.684 / 71.897 = \mathbf{0.1764}$$

$$g_{\text{iso}} = 0.1764 g_{\text{benc}} \qquad g_{\text{benc}} + g_{\text{iso}} = g_{\text{mez}}$$

Para el primer punto

$$g_{\text{benc}} + g_{\text{iso}} = 8.503$$

$$g_{\text{benc}} + 0.1764g_{\text{benc}} = 8.503 \qquad \text{CTE}$$

$$1.1764 g_{\text{benc}} = 8.503 \qquad 1.1764$$

$$g_{\text{benc}} = 8.503 / 1.1764$$

$$g_{\text{benc}} = \mathbf{7.2280}$$

	g_{mez}/ g	g_{met}/ g	g_{benc}/ g	g_{iso}/ g	g_{T}/ g
1	8.503	1.501	7.228	1.275	10.004
2	7.005	3	5.955	1.050	10.005
3	5.5	4.501	4.675	0.825	10.001
4	4.001	6	3.401	0.600	10.001
5	2.515	7.503	2.138	0.377	10.018
6	1.008	8.999	0.857	0.151	10.007

Fracción masa:

	$w_i = g_i / g_{\text{T}}$	w_{met}	w_{benc}	w_{iso}	w_{T}
1		0.1500	0.7225	0.1275	1.0000
2		0.2999	0.5952	0.1050	1.0000
3		0.4501	0.4675	0.0825	1.0000
4		0.5999	0.3401	0.0600	1.0000
5		0.7490	0.2134	0.0376	1.0000
6		0.8993	0.0856	0.0151	1.0000

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

$$PM_{\text{met}}/ g \text{ mol} \quad PM_{\text{benc}}/ g \text{ mol} \quad PM_{\text{iso}}/ g \text{ mol}$$

	32.042	78.115	114.233	
	X_{met}	X_{benc}	X_{iso}	X_T
1	0.3112	0.6147	0.0741	1.0000
2	0.5229	0.4257	0.0514	1.0000
3	0.6768	0.2884	0.0348	1.0000
4	0.7933	0.1845	0.0222	1.0000
5	0.8842	0.1033	0.0125	1.0000
6	0.9581	0.0374	0.0045	1.0000

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de % w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	w_{met}/ g	w_{benc}/ g	w_{iso}/ g	X_{met}	X_{benc}	X_{iso}
0.15	0.1501	0.7225	0.1274	0.3113	0.6146	0.0741
0.2	0.225	0.6588	0.1162	0.4263	0.5120	0.0618
0.3	0.304	0.5916	0.1044	0.5278	0.4214	0.0508
0.4	0.367	0.5381	0.0949	0.5974	0.3593	0.0433
0.5	0.42	0.4930	0.0870	0.6495	0.3128	0.0377
0.6	0.47	0.4505	0.0795	0.6941	0.2729	0.0329
0.7	0.52	0.4080	0.0720	0.7349	0.2365	0.0285
0.8	0.56	0.3740	0.0660	0.7651	0.2096	0.0253
0.9	0.595	0.3443	0.0607	0.7899	0.1875	0.0226
1	0.635	0.3103	0.0547	0.8166	0.1637	0.0197
1	0.625	0.3188	0.0562	0.8101	0.1695	0.0204
1.5	0.72	0.2380	0.0420	0.8681	0.1177	0.0142
1.5	0.77	0.1955	0.0345	0.8955	0.0933	0.0113
2	0.81	0.1615	0.0285	0.9160	0.0749	0.0090
2	0.87	0.1105	0.0195	0.9448	0.0492	0.0059
2.5838	0.9	0.0850	0.0150	0.9584	0.0371	0.0045

$$g_{iso} = 0.1764 g_{benc}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{benc} = 1$$

$$w_{met} + 0.1764w_{benc} + w_{benc} = 1$$

$$w_{met} + 1.1764w_{benc} = 1$$

$$w_{benc} = (1 - w_{met}) / 1.1764$$

Sistema Binario: Isooctano + Benceno

w_{iso}	w_{benc}
0.05	0.95
$w_{iso}/w_{benc} = 0.05 / 0.95 =$	0.0526

w_{iso}	$d_{iso} g/cm^3$	w_{benc}	$d_{benc} g/cm^3$
0.05	0.68781	0.95	0.8737

densidad de la solución = $(w_{iso} \times d_{iso}) + (w_{benc} \times d_{benc})$

densidad de la solución: **0.8644**

Para preparar 100 cm³ de la solución se tiene: cm³=100

$$w_{sol} = 100(d_{sol}) \quad w_{sol} = 86.44 \text{ g}$$

$$w_{iso} = w_{iso} \times w_{sol} \quad w_{iso} = 4.322 \text{ g}$$

$$w_{benc} = w_{benc} \times w_{sol} \quad w_{benc} = 82.119 \text{ g}$$

Sistema Ternario

$$w_{iso}/w_{benc} = 0.0526$$

$$w_{iso} = 0.0526 w_{benc}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{benc} = 1$$

$$w_{met} + 0.0526w_{benc} + w_{benc} = 1 \quad w_{met} + 1.0526w_{benc} = 1$$

$$w_{benc} = (1 - w_{met}) / 1.0526$$

Para 10g de sistema ternario

w_{met} / g	w_{benc} / g	w_{iso} / g	g_{met} / g	$g_{mez} (mez=g_{benc}+g_{iso}) / \text{g}$
0.15	0.81	0.04	1.5	8.5
0.3	0.67	0.03	3	7
0.45	0.52	0.03	4.5	5.5
0.6	0.38	0.02	6	4
0.75	0.24	0.01	7.5	2.5
0.9	0.10	0.00	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria:

$$w_{iso} = 4.339 \text{ g}$$

$$w_{benc} = 82.117 \text{ g}$$

Mezcla ternaria:

	g_{met} / g	$g_{mez(iso+benc)} / \text{g}$		g_{met} / g	$g_{mez(iso+benc)} / \text{g}$
1	1.504	8.506	1'	1.535	8.54
2	3.004	7.008			
3	4.502	5.507			
4	6.001	4.016			
5					
6					

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	g_{agua} / g	
	1	5.2883	5.1425	0.1458
	2	5.1426	4.7641	0.3785
	3	5.3529	4.6463	0.7066
Emulsión	4	10.493	9.3202	1.1728
	5			
	6			

1' 4.9808 4.8343 0.1465

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{\text{iso}}/g_{\text{benc}} = 4.339 / 82.117 = \mathbf{0.0528}$$

$$g_{\text{iso}} = 0.0528 g_{\text{benc}} \qquad g_{\text{benc}} + g_{\text{iso}} = g_{\text{mez}}$$

Para el primer punto

$$g_{\text{benc}} + g_{\text{iso}} = 8.506$$

$$g_{\text{benc}} + 0.0528g_{\text{benc}} = 8.506 \qquad \text{CTE}$$

$$1.0528 g_{\text{benc}} = 8.506 \qquad 1.0528$$

$$g_{\text{benc}} = 8.506 / 1.0528$$

$$g_{\text{benc}} = \mathbf{8.0794}$$

	g_{mez}/g	g_{met}/g	g_{benc}/g	g_{iso}/g	g_T/g
1	8.506	1.504	8.079	0.427	10.01
2	7.008	3.004	6.657	0.351	10.012
3	5.507	4.502	5.231	0.276	10.009
4	4.016	6.001	3.815	0.201	10.017
5					
6					

Fracción masa:

	$w_i = g_i / g_T$			
	w_{met}	w_{benc}	w_{iso}	w_T
1	0.1502	0.8071	0.0426	1.0000
2	0.3000	0.6649	0.0351	1.0000
3	0.4498	0.5226	0.0276	1.0000
4	0.5991	0.3808	0.0201	1.0000
5				
6				

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	$PM_{\text{met}}/g \text{ mol}$	$PM_{\text{benc}}/g \text{ mol}$	$PM_{\text{iso}}/g \text{ mol}$	x_T
	32.042	78.115	114.233	
	x_{met}	x_{benc}	x_{iso}	
1	0.3046	0.6712	0.0242	1.0000
2	0.5150	0.4681	0.0169	1.0000
3	0.6694	0.3190	0.0115	1.0000
4	0.7873	0.2053	0.0074	1.0000
5				

6

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de %w_{agua} VS g_{met})

Agua/ g	w _{met} / g	w _{benc} / g	w _{iso} / g/ g	X _{met}	X _{benc}	X _{iso}
0.15	0.155	0.8026	0.0424	0.3124	0.6636	0.0240
0.2	0.19	0.7694	0.0406	0.3675	0.6104	0.0220
0.3	0.25	0.7124	0.0376	0.4523	0.5286	0.0191
0.4	0.31	0.6554	0.0346	0.5267	0.4568	0.0165
0.5	0.363	0.6051	0.0319	0.5853	0.4002	0.0144
0.6	0.407	0.5633	0.0297	0.6297	0.3574	0.0129
0.7	0.45	0.5224	0.0276	0.6696	0.3189	0.0115
0.8	0.488	0.4863	0.0257	0.7025	0.2872	0.0104
0.9	0.523	0.4531	0.0239	0.7309	0.2597	0.0094
1	0.555	0.4227	0.0223	0.7555	0.2360	0.0085
0.2	0.745	0.2422	0.0128	0.8786	0.1172	0.0042

$$g_{iso} = 0.0528 g_{benc}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{benc} = 1$$

$$w_{met} + 0.0528w_{benc} + w_{benc} = 1$$

$$w_{met} + 1.0528w_{benc} = 1$$

$$w_{benc} = (1 - w_{met}) / 1.0528$$

Sistema Binario: Metanol + Benceno

(Estas son mediciones para este sistema binario , que es un línea de tolerancia en este par binario).

Para 10gr de sistema binario

		Valores experimentales			
g _{met} / g	g _{benc} / g		g _{met} / g	g _{benc} / g	g _T / g
1.5	8.5	1	1.503	8.517	10.020
3	7	2	3.003	7.013	10.016
4.5	5.5	3	4.5	5.504	10.004
6	4	4	6.006	4.014	10.020
7.5	2.5	5	7.499	2.503	10.002
9	1	6'	9.003	1.002	10.005
		6	9.003	1.005	10.008

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P _i de la jeringa/ g	P _f de la jeringa/ g	g _{agua} / g
1	34.4078	34.2504	0.1574
2	34.2497	33.8382	0.4115

3	33.8359	33.0722	0.7637
4	63.4754	62.1062	1.3692
5	35.2035	32.8498	2.3537
6	34.8158	29.4959	5.3199
6'	35.2501	30.0813	5.1688

Fracción masa: $w_i = g_i / g_T$

	w_{met}	w_{benc}
1	0.1500	0.8500
2	0.2998	0.7002
3	0.4498	0.5502
4	0.5994	0.4006
5	0.7498	0.2502
6	0.8999	0.1001

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	$PM_{met} / g \text{ mol}$	$PM_{benc} / g \text{ mol}$	$PM_{iso} / g \text{ mol}$	
	32.042	78.115	114.233	
	x_{met}	x_{benc}		x_T
1	0.3008	0.6992		1.0000
2	0.5107	0.4893		1.0000
3	0.6659	0.3341		1.0000
4	0.7848	0.2152		1.0000
5	0.8796	0.1204		1.0000
6	0.9563	0.0437		1.0000

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de % w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	w_{met} / g	w_{benc} / g	x_{met}	x_{benc}	x_{iso}
0.1574	0.15	0.8500	0.3008	0.6992	0.0000
0.2	0.175	0.8250	0.3409	0.6591	0.0000
0.3	0.237	0.7630	0.4309	0.5691	0.0000
0.4	0.292	0.7080	0.5014	0.4986	0.0000
0.5	0.3475	0.6525	0.5649	0.4351	0.0000
0.6	0.39	0.6100	0.6092	0.3908	0.0000
0.7	0.43	0.5700	0.6478	0.3522	0.0000
0.8	0.462	0.5380	0.6767	0.3233	0.0000
0.9	0.494	0.5060	0.7041	0.2959	0.0000
1	0.521	0.4790	0.7262	0.2738	0.0000
1.5	0.63	0.3700			
2	0.71	0.2900			

Un resumen de todos los valores obtenidos con las diferentes líneas se muestra a continuación, para el sistema (w_1) isooctano - (w_2) benceno - (w_3) metanol, a 298.15 K.

Líneas de tolerancia para el sistema: (w_1) isooctano - (w_2) benceno - (w_3) metanol, a 298.15 K.

.85-.15	Agua/ g	w_{met}/ g	w_{benc}/ g	w_{iso}/ g	x_{met}	x_{benc}	x_{iso}
	0.01	0.325	0.1013	0.5737	0.6161	0.0788	0.3051
	0.02	0.47	0.0795	0.4505	0.7472	0.0519	0.2009
	0.03	0.52	0.0720	0.4080	0.7832	0.0445	0.1723
	0.04	0.56	0.0660	0.3740	0.8093	0.0391	0.1516
	0.05	0.59	0.0615	0.3485	0.8275	0.0354	0.1371
	0.1	0.695	0.0458	0.2592	0.8837	0.0239	0.0925
	0.2	0.802	0.0297	0.1683	0.9311	0.0142	0.0548
	0.3	0.857	0.0215	0.1215	0.9523	0.0098	0.0379
	0.4	0.89	0.0165	0.0935	0.9643	0.0073	0.0284
	0.5	0.9	0.0150	0.0850	0.9677	0.0066	0.0256
	0.6	0.9	0.0150	0.0850	0.9677	0.0066	0.0256
	0.7	0.9	0.0150	0.0850	0.9677	0.0066	0.0256
	0.8	0.9	0.0150	0.0850	0.9677	0.0066	0.0256

.75-.25	Agua/ g	w_{met}/ g	w_{benc}/ g	w_{iso}/ g	x_{met}	x_{benc}	x_{iso}
	0.03	0.3	0.1750	0.5250	0.5780	0.1383	0.2837
	0.04	0.39	0.1525	0.4575	0.6714	0.1077	0.2209
	0.05	0.47	0.1325	0.3975	0.7392	0.0855	0.1753
	0.06	0.505	0.1238	0.3712	0.7653	0.0769	0.1578
	0.08	0.563	0.1093	0.3277	0.8046	0.0641	0.1314
	0.1	0.602	0.0995	0.2985	0.8286	0.0562	0.1152
	0.2	0.705	0.0738	0.2212	0.8842	0.0379	0.0778
	0.3	0.755	0.0613	0.1837	0.9078	0.0302	0.0620
	0.4	0.787	0.0533	0.1597	0.9219	0.0256	0.0525
	0.5	0.816	0.0460	0.1380	0.9341	0.0216	0.0443
	0.6	0.842	0.0395	0.1185	0.9445	0.0182	0.0373
	0.7	0.865	0.0338	0.1012	0.9534	0.0153	0.0313
	0.8	0.883	0.0293	0.0877	0.9602	0.0130	0.0268
	0.9	0.895	0.0263	0.0787	0.9646	0.0116	0.0238

.6-.4	Agua/ g	w_{met}/ g	w_{benc}/ g	w_{iso}/ g	x_{met}	x_{benc}	x_{iso}
	0.05	0.16	0.3360	0.5040	0.3643	0.3138	0.3219
	0.06	0.22	0.3120	0.4680	0.4590	0.2670	0.2739
	0.08	0.31	0.2760	0.4140	0.5748	0.2099	0.2153
	0.1	0.375	0.2500	0.3750	0.6435	0.1760	0.1805
	0.2	0.587	0.1652	0.2478	0.8105	0.0936	0.0960
	0.3	0.677	0.1292	0.1938	0.8631	0.0676	0.0693
	0.4	0.737	0.1052	0.1578	0.8940	0.0523	0.0537
	0.5	0.782	0.0872	0.1308	0.9152	0.0419	0.0429
	0.6	0.817	0.0732	0.1098	0.9307	0.0342	0.0351
	0.7	0.845	0.0620	0.0930	0.9425	0.0284	0.0291
	0.8	0.87	0.0520	0.0780	0.9527	0.0234	0.0240
	0.9	0.889	0.0444	0.0666	0.9602	0.0197	0.0202

	1	0.9	0.0400	0.0600	0.9644	0.0176	0.0180	
.45-.55	Agua/ g	w _{met} / g	w _{benc} / g	w _{iso} / g	x _{met}	x _{benc}	x _{iso}	
	0.08	0.16	0.4620	0.3780	0.3512	0.4160	0.2327	
	0.1	0.2	0.4400	0.3600	0.4154	0.3749	0.2097	
	0.2	0.373	0.3449	0.2821	0.6284	0.2383	0.1333	
	0.3	0.52	0.2640	0.2160	0.7548	0.1572	0.0879	
	0.4	0.625	0.2063	0.1687	0.8257	0.1118	0.0625	
	0.5	0.69	0.1705	0.1395	0.8635	0.0875	0.0490	
	0.6	0.735	0.1458	0.1192	0.8874	0.0722	0.0404	
	0.7	0.77	0.1265	0.1035	0.9049	0.0610	0.0341	
	0.8	0.799	0.1106	0.0904	0.9187	0.0521	0.0292	
	0.9	0.825	0.0963	0.0787	0.9306	0.0445	0.0249	
	1	0.845	0.0853	0.0697	0.9394	0.0389	0.0217	
.3-.7	Agua/ g	w _{met} / g	w _{benc} / g	w _{iso} / g	x _{met}	x _{benc}	x _{iso}	
	0.2	0.258	0.5194	0.2226	0.4836	0.3993	0.1171	
	0.3	0.361	0.4473	0.1917	0.6034	0.3067	0.0899	
	0.4	0.455	0.3815	0.1635	0.6922	0.2380	0.0698	
	0.5	0.535	0.3255	0.1395	0.7560	0.1887	0.0553	
	0.6	0.6	0.2800	0.1200	0.8016	0.1534	0.0450	
	0.7	0.649	0.2457	0.1053	0.8328	0.1293	0.0379	
	0.8	0.692	0.2156	0.0924	0.8582	0.1097	0.0321	
	0.9	0.73	0.1890	0.0810	0.8793	0.0934	0.0274	
	1	0.755	0.1715	0.0735	0.8925	0.0831	0.0244	
	1.5	0.857	0.1001	0.0429	0.9417	0.0451	0.0132	
	1.9	0.895	0.0735	0.0315	0.9583	0.0323	0.0095	
.15-.85	0.15	0.1501	0.7225	0.1274	0.3113	0.6146	0.0741	
	0.2	0.225	0.6588	0.1162	0.4263	0.5120	0.0618	
	0.3	0.304	0.5916	0.1044	0.5278	0.4214	0.0508	
	0.4	0.367	0.5381	0.0949	0.5974	0.3593	0.0433	
	0.5	0.42	0.4930	0.0870	0.6495	0.3128	0.0377	
	0.6	0.47	0.4505	0.0795	0.6941	0.2729	0.0329	
	0.7	0.52	0.4080	0.0720	0.7349	0.2365	0.0285	
	0.8	0.56	0.3740	0.0660	0.7651	0.2096	0.0253	
	0.9	0.595	0.3443	0.0607	0.7899	0.1875	0.0226	
	1	0.635	0.3103	0.0547	0.8166	0.1637	0.0197	
	1.5	2.5838	0.9	0.0850	0.0150	0.9584	0.0371	0.0045
.05-.95	Agua/ g	w _{met} / g	w _{benc} / g	w _{iso} / g	x _{met}	x _{benc}	x _{iso}	
	0.15	0.155	0.8026	0.0424	0.3124	0.6636	0.0240	
	0.2	0.19	0.7694	0.0406	0.3675	0.6104	0.0220	
	0.3	0.25	0.7124	0.0376	0.4523	0.5286	0.0191	

0.4	0.31	0.6554	0.0346	0.5267	0.4568	0.0165
0.5	0.363	0.6051	0.0319	0.5853	0.4002	0.0144
0.6	0.407	0.5633	0.0297	0.6297	0.3574	0.0129
0.7	0.45	0.5224	0.0276	0.6696	0.3189	0.0115
0.8	0.488	0.4863	0.0257	0.7025	0.2872	0.0104
0.9	0.523	0.4531	0.0239	0.7309	0.2597	0.0094
1	0.555	0.4227	0.0223	0.7555	0.2360	0.0085

Bin: Agua+Met	Agua/ g	w _{met} / g	w _{benc} / g	X _{met}	X _{benc}	X _{iso}
	0.1574	0.15	0.8500	0.3008	0.6992	0.0000
	0.2	0.175	0.8250	0.3409	0.6591	0.0000
	0.3	0.237	0.7630	0.4309	0.5691	0.0000
	0.4	0.292	0.7080	0.5014	0.4986	0.0000
	0.5	0.3475	0.6525	0.5649	0.4351	0.0000
	0.6	0.39	0.6100	0.6092	0.3908	0.0000
	0.7	0.43	0.5700	0.6478	0.3522	0.0000
	0.8	0.462	0.5380	0.6767	0.3233	0.0000
	0.9	0.494	0.5060	0.7041	0.2959	0.0000
	1	0.521	0.4790	0.7262	0.2738	0.0000
	1.5	0.63	0.3700			
	2	0.71	0.2900			

Para el sistema (w₁) isooctano - (w₂) o-xileno - (w₃) metanol, a 283.15 K, se prepararon las mezclas binarias (w₁) isooctano - (w₂) o-xileno de 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 y las mezclas binarias: o-xileno - metanol e isooctano - metanol. Para las temperaturas de 298.15 y 308.15 K, las relaciones fueron: 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 y las mezclas binarias: o-xileno - metanol e isooctano - metanol. Continuación se presentan los valores para cada uno de los sistemas al igual que el resumen para cada uno de ellos.

Sistema: (w₁) isooctano - (w₂) o-xileno - (w₃) metanol, a 283.15 K

Sistema Binario: isooctano - o-xileno

w _{iso}	w _{oxil}	
0.7	0.3	
w _{iso} /w _{oxil} = 0.70 / 0.30 =		2.3333

w _{iso}	d _{iso} g/cm ³	w _{oxil}	d _{oxil} g/cm ³
0.7	0.68781	0.3	0.87596
densidad de la solución = (w _{iso} X d _{iso}) + (w _{oxil} X d _{oxil})			
densidad de la solución:		0.7443 g/cm³	

Para preparar 70 cm³ de la solución se tiene cm³=70

$$w_{sol} = 70(d_{sol}) \qquad w_{sol} = 52.098 \text{ g}$$

$$m_{iso} = w_{iso} \times w_{sol} \qquad w_{iso} = 36.468 \text{ g}$$

$$w_{oxil} = w_{oxil} \times m_{sol} \qquad w_{oxil} = 15.629 \text{ g}$$

Sistema Ternario

$$w_{iso}/w_{oxil} = 2.3333$$

$$w_{iso} = 2.3333 w_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 2.3333w_{oxil} + w_{oxil} = 1 \qquad w_{met} + 3.3333w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 3.3333$$

Para 10grde sistema ternario

w_{met} / g	w_{oxil} / g	w_{iso} / g	g_{met} / g	$g_{mez} (mez=g_{oxil}+g_{iso}) / \text{g}$
0.15	0.2550	0.5949	1.5	8.5
0.3	0.2100	0.4899	3	7
0.45	0.1650	0.3849	4.5	5.5
0.6	0.1200	0.2800	6	4
0.75	0.0750	0.1750	7.5	2.5
0.9	0.0300	0.0700	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria: $w_{iso} = 36.466 \text{ g}$

$$w_{oxil} = 15.630 \text{ g}$$

Mezcla ternaria:	g_{met} / g	$g_{mez(iso+oxil)} / \text{g}$	g_{met} / g	$g_{mez(iso+oxil)} / \text{g}$
1	1.499	8.499		
2				es inmiscible a esta temp.
3				es inmiscible a esta temp.
4	6.009	4		
5	7.502	2.509		
6	9.002	1		

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	g_{agua} / g
1	5.0522	5.048	0.0042
2			0
3			0
4	5.048	5.0216	0.0264
5	5.3144	5.2599	0.0545
6	5.2599	5.1752	0.0847

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{iso}/g_{oxil} = 36.466 / 15.630 = \qquad \qquad \qquad \mathbf{2.3331}$$

$$g_{iso} = 2.3331 g_{oxil} \quad g_{oxil} + g_{iso} = g_{mez}$$

Para el primer punto

$$g_{oxil} + g_{iso} = 8.499$$

$$g_{oxil} + 2.3331 g_{oxil} = 8.499 \quad \text{CTE}$$

$$3.3331 g_{oxil} = 8.499 \quad 3.3331$$

$$g_{oxil} = 8.499 / 3.3331$$

$$g_{oxil} = 2.5499$$

	g_{mez} / g	g_{met} / g	g_{oxil} / g	g_{iso} / g	g_T / g
1	8.499	1.499	2.550	5.949	9.998
2			0.000	0.000	0
3			0.000	0.000	0
4	4	6.009	1.200	2.800	10.009
5	2.509	7.502	0.753	1.756	10.011
6	1	9.002	0.300	0.700	10.002

Fracción masa:

$$w_i = g_i / g_T$$

	w_{met}	w_{oxil}	w_{iso}
1	1.499	0.2550	0.5950
2			
3			
4	6.009	0.1199	0.2797
5	7.502	0.0752	0.1754
6	9.002	0.0300	0.0700

Fracción molar: $x_i = (w_i / PM_i) / (w_i / PM_i) + (w_j / PM_j) + (w_k / PM_k)$

	$PM_{met} / g \text{ mol}$	$PM_{oxil} / g \text{ mol}$	$PM_{iso} / g \text{ mol}$
	32.042	106.169	114.233
	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
1	0.8601	0.0442	0.0958
2			
3			
4	0.9813	0.0059	0.0128
5	0.9905	0.0030	0.0065
6	0.9968	0.0010	0.0022

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de agua/g vs metanol/fracción masa)

Agua/ g	w_{met} / g	w_{oxil} / g	w_{iso} / g	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.01	0.36	0.1920	0.4480	0.6622	0.1066	0.2312
0.02	inmiscible					
0.03	0.6	0.1200	0.2800	0.8394	0.0507	0.1099
0.04	0.675	0.0975	0.2275	0.8786	0.0383	0.0831
0.05	0.73	0.0810	0.1890	0.9041	0.0303	0.0657
0.06	0.79	0.0630	0.1470	0.9291	0.0224	0.0485

0.08 0.88 0.0360 0.0840 0.9624 0.0119 0.0258

$$g_{iso} = 2.3331 g_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 2.3331 w_{oxil} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 3.3331 w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 3.3331$$

Sistema Binario: *isooctano - o-xileno*

$$w_{iso} \quad w_{oxil}$$

$$0.5 \quad 0.5$$

$$w_{iso}/w_{oxil} = 0.50 / 0.50 = \quad \mathbf{1.0000}$$

$$\begin{array}{cccc} w_{iso} & d_{iso} \text{ g/cm}^3 & w_{oxil} & d_{oxil} \text{ g/cm}^3 \\ 0.5 & 0.68781 & 0.5 & 0.87596 \end{array}$$

$$\text{densidad de la solución} = (w_{iso} \times d_{iso}) + (w_{oxil} \times d_{oxil})$$

$$\text{densidad de la solución:} \quad \mathbf{0.7819 \text{ g/cm}^3}$$

Para preparar 70 cm³ de la solución se tiene: cm³ = 70

$$w_{sol} = 70(d_{sol}) \quad w_{sol} = \mathbf{54.732 \text{ g}}$$

$$w_{iso} = w_{iso} \times w_{sol} \quad w_{iso} = \mathbf{27.366 \text{ g}}$$

$$w_{oxil} = w_{oxil} \times w_{sol} \quad w_{oxil} = \mathbf{27.366 \text{ g}}$$

Sistema Ternario

$$w_{iso}/w_{oxil} = 1.000$$

$$w_{iso} = 1.000 w_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 1.0 w_{oxil} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 2.0 w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 2.0$$

Para 10gr de sistema ternario

w_{met} / g	w_{oxil} / g	w_{iso} / g	g_{met} / g	$g_{mez} \text{ (mez=goxil+giso)} / \text{g}$
0.15	0.4250	0.4250	1.5	8.5
0.3	0.3500	0.3500	3	7
0.45	0.2750	0.2750	4.5	5.5
0.6	0.2000	0.2000	6	4
0.75	0.1250	0.1250	7.5	2.5
0.9	0.0500	0.0500	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria: $w_{iso} = 27.363 \text{ g}$

$$w_{oxil} = 27.368 \text{ g}$$

Mezcla ternaria:	g_{met}/g	$g_{mez(iso+oxil)}/g$	g_{met}/g	$g_{mez(iso+oxil)}/g$
1	1.506	8.502		
2	3.019	7.021	2'	
3	4.503	5.503		
4	6.018	4.003		
5	7.500	2.521	5'	
6	9.002	1.008	6'	

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	g_{agua}/g
1	5.2582	5.2393	0.0189
2	5.2393	5.199	0.0403
3	5.1947	5.124	0.0707
4	5.124	4.9729	0.1511
5	5.3642	5.0263	0.3379
6	10.1696	9.1852	0.9844

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{iso}/g_{oxil} = 27.363 / 27.368 = \mathbf{0.9998}$$

$$g_{iso} = 0.9998 g_{oxil} \qquad g_{oxil} + g_{iso} = g_{mez}$$

Para el primer punto

$$g_{oxil} + g_{iso} = 8.502$$

$$g_{oxil} + 0.9998g_{oxil} = 8.502 \qquad \text{CTE}$$

$$1.9998 g_{oxil} = 8.502 \qquad 1.9998$$

$$g_{oxil} = 8.503/ 1.9998$$

$$g_{oxil} = \mathbf{4.2514}$$

	g_{mez}/g	g_{met}/g	g_{oxil}/g	g_{iso}/g	g_T/g
1	8.502	1.506	4.251	4.251	10.008
2	7.021	3.019	3.511	3.510	10.04
3	5.503	4.503	2.752	2.751	10.006
4	4.003	6.018	2.002	2.001	10.021
5	2.521	7.500	1.261	1.260	10.021
6	1.008	9.002	0.504	0.504	10.010

Fracción masa:

	$w_i = g_i / g_T$	w_{met}	w_{oxil}	w_{iso}
1		0.1505	0.4248	0.4247
2		0.3007	0.3497	0.3496
3		0.4500	0.2750	0.2750
4		0.6005	0.1998	0.1997

5	0.7484	0.1258	0.1258
6	0.8993	0.0504	0.0503

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	PM _{met} / g mol	PM _{oxil} / g mol	PM _{iso} / g mol
	32.042	106.169	114.233
	X _{met}	X _{oxil}	X _{iso}
1	0.3783	0.3223	0.2995
2	0.5963	0.2093	0.1945
3	0.7376	0.1360	0.1264
4	0.8378	0.0841	0.0781
5	0.9109	0.0462	0.0429
6	0.9684	0.0164	0.0152

$$g_{iso} = 0.9998 g_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 0.9998w_{oxil} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 1.9998w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 1.9998$$

Sistema Binario: *isooctano - o-xileno*

w _{iso}	w _{oxil}
0.3	0.7

$$w_{iso}/w_{oxil} = 0.30 / 0.70 = \mathbf{0.4286}$$

w _{iso}	d _{iso} g/cm ³	w _{oxil}	d _{oxil} g/cm ³
0.3	0.68781	0.7	0.87596

$$\text{densidad de la solución} = (w_{iso} \times d_{iso}) + (w_{oxil} \times d_{oxil})$$

$$\text{densidad de la solución: } \mathbf{0.8195 \text{ g/cm}^3}$$

Para preparar 70 cm³ de la solución se tiene: cm³ = 70

$$w_{sol} = 70(d_{sol}) \quad w_{sol} = \mathbf{57.366 \text{ g}}$$

$$w_{iso} = w_{iso} \times w_{sol} \quad w_{iso} = \mathbf{17.210 \text{ g}}$$

$$w_{oxil} = w_{oxil} \times w_{sol} \quad w_{oxil} = \mathbf{40.156 \text{ g}}$$

Sistema Ternario

$$w_{iso}/w_{oxil} = 0.4286$$

$$w_{iso} = 0.4286 w_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 0.4286w_{oxil} + w_{oxil} = 1 \quad w_{met} + 1.4286w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 1.4286$$

Para 10g de sistema ternario

w_{met}/g	w_{oxil}/g	w_{iso}	g_{met}/g	$g_{mez} (mez=goxil+giso) / g$
0.15	0.5950	0.2550	1.5	8.5
0.3	0.4900	0.2100	3	7
0.45	0.3850	0.1650	4.5	5.5
0.6	0.2800	0.1200	6	4
0.75	0.1750	0.0750	7.5	2.5
0.9	0.0700	0.0300	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria: $w_{iso} = 17.216\text{ g}$
 $w_{oxil} = 40.154\text{ g}$

Mezcla ternaria:	g_{met}/g	$g_{mez(iso+oxil)}/g$	g_{met}/g	$g_{mez(iso+oxil)}/g$
1	1.503	8.5		
2	3	7.004	2'	
3	4.507	5.004		
4	6.014	4.003		
5	7.5	2.499	5'	
6	9	1.003	6'	

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	g_{agua}/g
1	5.1617	5.1285	0.0332
2	5.1285	5.0442	0.0843
3	5.0376	4.8894	0.1482
4	5.2137	4.9385	0.2752
5	5.2512	4.6785	0.5727
6	10.4993	9.0272	1.4721

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{iso}/g_{oxil} = 17.216 / 40.154 = \mathbf{0.4287}$$

$$g_{iso} = 0.4287 g_{oxil} \qquad g_{oxil} + g_{iso} = g_{mez}$$

Para el primer punto

$$g_{oxil} + g_{iso} = 8.5$$

$$g_{oxil} + 0.4287g_{oxil} = 8.500 \qquad \text{CTE}$$

$$1.4287 g_{oxil} = 8.5 \qquad 1.4287$$

$$g_{oxil} = 8.5 / 1.4287$$

$$g_{oxil} = \mathbf{5.9495}$$

	g_{mez}/g	g_{met}/g	g_{oxil}/g	g_{iso}/g	g_T/g
1	8.5	1.503	5.949	2.551	10.003
2	7.004	3	4.902	2.102	10.004
3	5.504	4.507	3.852	1.652	10.011
4	4.003	6.014	2.802	1.201	10.017
5	2.499	7.5	1.749	0.750	9.999
6	1.003	9	0.702	0.301	10.003

Fracción masa:

$$w_i = g_i / g_T$$

	w_{met}	w_{oxil}	w_{iso}
1	0.1503	0.5948	0.2550
2	0.2999	0.4900	0.2101
3	0.4502	0.3848	0.1650
4	0.6004	0.2797	0.1199
5	0.7501	0.1749	0.0750
6	0.8997	0.0702	0.0301

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	$PM_{met}/g\ mol$	$PM_{oxil}/g\ mol$	$PM_{iso}/g\ mol$
	32.042	106.169	114.233
	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
1	0.3744	0.4473	0.1782
2	0.5918	0.2919	0.1163
3	0.7349	0.1896	0.0755
4	0.8357	0.1175	0.0468
5	0.9104	0.0641	0.0255
6	0.9681	0.0228	0.0091

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de agua/g vs metanol/fracción masa)

Agua/g	w_{met}/g	w_{oxil}/g	w_{iso}/g	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.04	0.167	0.5830	0.2500	0.4043	0.4260	0.1697
0.05	0.203	0.5578	0.2392	0.4630	0.3840	0.1530
0.06	0.235	0.5355	0.2295	0.5098	0.3506	0.1397
0.07	0.265	0.5145	0.2205	0.5496	0.3220	0.1283
0.08	0.295	0.4935	0.2115	0.5862	0.2959	0.1179
0.1	0.348	0.4564	0.1956	0.6437	0.2548	0.1015
0.2	0.527	0.3311	0.1419	0.7904	0.1499	0.0597
0.3	0.616	0.2688	0.1152	0.8445	0.1112	0.0443
0.4	0.679	0.2247	0.0963	0.8775	0.0876	0.0349
0.5	0.727	0.1911	0.0819	0.9001	0.0714	0.0284
0.6	0.758	0.1694	0.0726	0.9138	0.0616	0.0246
0.7	0.786	0.1498	0.0642	0.9256	0.0532	0.0212
0.8	0.809	0.1337	0.0573	0.9348	0.0466	0.0186
0.9	0.838	0.1134	0.0486	0.9460	0.0386	0.0154
1	0.853	0.1029	0.0441	0.9516	0.0346	0.0138
1.1	0.868	0.0924	0.0396	0.9570	0.0307	0.0122
1.2	0.880	0.0840	0.0360	0.9613	0.0277	0.0110

1.3	0.891	0.0763	0.0327	0.9651	0.0249	0.0099
1.4	0.897	0.0721	0.0309	0.9672	0.0235	0.0093

$$g_{iso} = 0.4287 g_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 0.4287 w_{oxil} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 1.4287 w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 1.4287$$

Sistema Binario: *isooctano - o-xileno*

w_{iso}	w_{oxil}
0.1	0.9

$$w_{iso}/w_{oxil} = 0.10 / 0.90 = \mathbf{0.1111}$$

w_{iso}	$d_{iso} \text{ g/cm}^3$	w_{oxil}	$d_{oxil} \text{ g/cm}^3$
0.1	0.68781	0.9	0.87596

$$\text{densidad de la solución} = (w_{iso} \times d_{iso}) + (w_{oxil} \times d_{oxil})$$

$$\text{densidad de la solución: } \mathbf{0.8571 \text{ g/cm}^3}$$

Para preparar 70 cm^3 de la solución se tiene: $\text{cm}^3 = 70$

$$w_{sol} = 70(d_{sol}) \quad w_{sol} = \mathbf{60.000 \text{ g}}$$

$$w_{iso} = w_{iso} \times w_{sol} \quad w_{iso} = \mathbf{6.000 \text{ g}}$$

$$w_{oxil} = w_{oxil} \times w_{sol} \quad w_{oxil} = \mathbf{54.000 \text{ g}}$$

Sistema Ternario

$$w_{iso}/w_{oxil} = 0.1111$$

$$w_{iso} = 0.1111 w_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 0.1111 w_{oxil} + w_{oxil} = 1 \quad w_{met} + 1.1111 w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 1.1111$$

Para 10g de sistema ternario

w_{met} / g	w_{oxil} / g	w_{iso} / g	g_{met} / g	$g_{mez} (\text{mez} = g_{oxil} + g_{iso}) / \text{g}$
0.15	0.7650	0.0850	1.5	8.5
0.3	0.6300	0.0700	3	7
0.45	0.4950	0.0550	4.5	5.5
0.6	0.3600	0.0400	6	4
0.75	0.2250	0.0250	7.5	2.5
0.9	0.0900	0.0100	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

$$\text{Mezcla binaria: } w_{iso} = 6.001 \text{ g}$$

$$w_{oxil} = 54.00 \text{ g}$$

Mezcla ternaria:	g_{met}/g	$g_{mez(iso+oxil)}/g$		g_{met}/g	$g_{mez(iso+oxil)}/g$
1	1.503	8.501			
2	3	7 ?	2'	3.006	7.002
3	4.507	5.5			
4	6.003	4			
5	7.502	2.5	5'		
6	9.004	1.001	6'		

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	g_{agua}/g			
1	5.3444	5.2967	0.0477			
2	5.2967	5.1802	0.1165	5.2748	5.1589	0.1159
3	5.1757	4.9528	0.2229			
4	4.9482	4.5397	0.4085			
5	5.1951	4.3804	0.8147			
6	15.7828	13.7518	2.031			

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{iso}/g_{oxil} = 6.001 / 54.0 = \mathbf{0.1111}$$

$$g_{iso} = 0.1111 g_{oxil} \qquad g_{oxil} + g_{iso} = g_{mez}$$

Para el primer punto

$$g_{oxil} + g_{iso} = 8.501$$

$$g_{oxil} + 0.1111g_{oxil} = 8.501 \qquad \text{CTE}$$

$$1.1111 g_{oxil} = 8.501 \qquad 1.1111$$

$$g_{oxil} = 8.501/ 1.1111$$

$$g_{oxil} = \mathbf{7.6510}$$

	g_{mez}/g	g_{met}/g	g_{oxil}/g	g_{iso}/g	g_r/g
1	8.501	1.503	7.651	0.850	10.004
2	7	3	6.300	0.700	10
2'	7.002	3.006	6.302	0.700	10.008
3	5.5	4.507	4.950	0.550	10.007
4	4	6.003	3.600	0.400	10.003
5	2.5	7.502	2.250	0.250	10.002
6	1.001	9.004	0.901	0.100	10.005

2.y 2' son correctos

Fracción masa: $w_i = g_i / g_T$

	W_{met}	W_{oxil}	W_{iso}
1	0.1502	0.7648	0.0850
2	0.3000	0.6300	0.0700
2'	0.3004	0.6297	0.0700
3	0.4504	0.4947	0.0550
4	0.6001	0.3599	0.0400
5	0.7500	0.2250	0.0250
6	0.9000	0.0900	0.0100

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	$PM_{met}/g\ mol$	$PM_{oxil}/g\ mol$	$PM_{iso}/g\ mol$
	32.042	106.169	114.233
	X_{met}	X_{oxil}	X_{iso}
1	0.3711	0.5701	0.0589
2	0.5885	0.3730	0.0385
2'	0.5889	0.3726	0.0385
3	0.7322	0.2427	0.0251
4	0.8336	0.1509	0.0156
5	0.9092	0.0823	0.0085
6	0.9678	0.0292	0.0030

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de agua/g vs metanol/fracción masa)

Agua/g	w_{met}/g	w_{oxil}/g	w_{iso}/g	X_{met}	X_{oxil}	X_{iso}
0.05	0.155	0.7605	0.0845	0.3797	0.5622	0.0581
0.06	0.185	0.7335	0.0815	0.4310	0.5157	0.0533
0.07	0.21	0.7110	0.0790	0.4701	0.4803	0.0496
0.08	0.234	0.6894	0.0766	0.5048	0.4489	0.0463
0.09	0.252	0.6732	0.0748	0.5292	0.4267	0.0441
0.1	0.27	0.6570	0.0730	0.5524	0.4057	0.0419
0.2	0.42	0.5220	0.0580	0.7073	0.2653	0.0274
0.3	0.52	0.4320	0.0480	0.7833	0.1964	0.0203
0.4	0.597	0.3627	0.0403	0.8317	0.1525	0.0157
0.5	0.644	0.3204	0.0356	0.8579	0.1288	0.0133
0.6	0.684	0.2844	0.0316	0.8784	0.1102	0.0114
0.7	0.717	0.2547	0.0283	0.8942	0.0959	0.0099
0.8	0.747	0.2277	0.0253	0.9079	0.0835	0.0086
0.9	0.775	0.2025	0.0225	0.9200	0.0725	0.0075
1	0.796	0.1836	0.0204	0.9287	0.0646	0.0067
1.2	0.83	0.1530	0.0170	0.9422	0.0524	0.0054
1.4	0.852	0.1332	0.0148	0.9505	0.0448	0.0046
1.6	0.866	0.1206	0.0134	0.9557	0.0402	0.0041
1.8	0.882	0.1062	0.0118	0.9615	0.0349	0.0036

2	0.898	0.0918	0.0102	0.9671	0.0298	0.0031
---	-------	--------	--------	--------	--------	--------

$$g_{\text{iso}} = 0.1111 g_{\text{oxil}}$$

$$w_{\text{met}} + w_{\text{iso}} + w_{\text{oxil}} = 1$$

$$w_{\text{met}} + 0.1111 w_{\text{oxil}} + w_{\text{oxil}} = 1$$

$$w_{\text{met}} + 1.1111 w_{\text{oxil}} = 1$$

$$w_{\text{oxil}} = (1 - w_{\text{met}}) / 1.1111$$

Sistema Binario: *isooctano - o-xileno*

Para 10g de sistema binario

$g_{\text{met}} / \text{g}$	$g_{\text{oxil}} / \text{g}$
1.5	8.5
3	7
4.5	5.5
6	4
7.5	2.5
9	1

Valores experimentales

	$g_{\text{met}} / \text{g}$	$g_{\text{oxil}} / \text{g}$
1	1.536	8.5
2	3.003	7.003
3	4.5	5.501
4	6.002	4.022
5	7.501	2.503
6	9.001	1.001

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	$g_{\text{agua}} / \text{g}$	
1	5.1527	5.0954	0.0573	
2	5.0954	4.9764	0.119	
3	4.9764	4.7248	0.2516	
4	5.3102	4.8536	0.4566	
5	5.3877	4.4679	0.9198	
6	10.6798	9.0003	1.6795	este valor no es correcto

	$g_{\text{met}} / \text{g}$	$g_{\text{oxil}} / \text{g}$	g_{T} / g
1	1.536	8.5	10.036
2	3.003	7.003	10.006
3	4.5	5.501	10.001
4	6.002	4.022	10.024
5	7.501	2.503	10.004
6	9.001	1.001	10.002

Fracción masa: $w_i = g_i / g_T$

	w_{met}	w_{oxil}	w_{iso}
1	0.1530	0.8470	0.0000
2	0.3001	0.6999	0.0000
3	0.4500	0.5500	0.0000
4	0.5988	0.4012	0.0000
5	0.7498	0.2502	0.0000
6	0.8999	0.1001	0.0000

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	$PM_{met}/g\ mol$	$PM_{oxil}/g\ mol$	$PM_{iso}/g\ mol$	
	32.042	106.169	114.233	
	X_{met}	X_{oxil}	X_{iso}	
1	0.3745	0.6255	0.0000	1.0000
2	0.5869	0.4131	0.0000	1.0000
3	0.7305	0.2695	0.0000	1.0000
4	0.8318	0.1682	0.0000	1.0000
5	0.9085	0.0915	0.0000	1.0000
6	0.9675	0.0325	0.0000	1.0000

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de agua/g vs metanol/fracción masa)

Agua/ g	Agua/ g	w_{met}/g	w_{oxil}/g	w_{iso}/g	X_{oxil}	X_{iso}
0.06	0.157	0.8430	0.0000	0.3816	0.6184	0.0000
0.07	0.185	0.8150	0.0000	0.4293	0.5707	0.0000
0.08	0.21	0.7900	0.0000	0.4683	0.5317	0.0000
0.09	0.231	0.7690	0.0000	0.4988	0.5012	0.0000
0.1	0.252	0.7480	0.0000	0.5275	0.4725	0.0000
0.2	0.341	0.6590	0.0000	0.6316	0.3684	0.0000
0.3	0.494	0.5060	0.0000	0.7639	0.2361	0.0000
0.4	0.565	0.4350	0.0000	0.8115	0.1885	0.0000
0.5	0.62	0.3800	0.0000	0.8439	0.1561	0.0000
0.6	0.66	0.3400	0.0000	0.8654	0.1346	0.0000
0.7	0.694	0.3060	0.0000	0.8826	0.1174	0.0000
0.8	0.722	0.2780	0.0000	0.8959	0.1041	0.0000
0.9	0.746	0.2540	0.0000	0.9068	0.0932	0.0000

Sistema Binario: *isooctano - o-xileno*

Para 10g de sistema binario

g_{met}/g	g_{iso}/g
9	1
8.5	1.5
7	3

Valores experimentales

	g_{met}/g	g_{iso}/g	
1	9	1.003	
2	8.5	1.503	
3	7.003	3.009	para este punto ya existe separación de fases

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	g_{agua}
1	5.2388	4.7074	0.5314
2	5.1374	4.908	0.2294
3			

	g_{met}/g	g_{iso}/g	g_T/g
1	9	1.003	10.003
2	8.5	1.503	10.003
3			0

Fracción masa:

$$w_i = g_i / g_T$$

	w_{met}	w_{oxil}	w_{iso}
1	0.8997	0	0.1003
2	0.8497	0	0.1503
3		0	

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	$PM_{met}/g\ mol$	$PM_{oxil}/g\ mol$	$PM_{iso}/g\ mol$	
	32.042	106.169	114.233	
	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}	
1	0.9697	0.0000	0.0303	1.0000
2	0.9527	0.0000	0.0473	1.0000
3		0.0000		0.0000

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de agua/g vs metanol/fracción masa)

Agua/ g	w_{met}/g	w_{oxil}/g	w_{iso}/g	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.3	0.79	0.0000	0.2100	0.9306	0.0000	0.0694
0.4	0.844	0.0000	0.1560	0.9507	0.0000	0.0493
0.5	0.89	0.0000	0.1100	0.9665	0.0000	0.0335

Resumen

LINEAS DE TOLERANCIA DE AGUA

Sistema: (w₁) isooctano - (w₂) metanol - (w₃) o-xileno T = 283.15 K

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.70 / 0.30 = \mathbf{2.3333}$$

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de agua/g vs metanol/fracción masa)

Agua/ g	w _{met} / g	w _{oxil} / g	w _{iso} / g	x _{met}	x _{oxil}	x _{iso}
0.01	0.36	0.1920	0.4480	0.6622	0.1066	0.2312
0.02	inmiscible					
0.03	0.6	0.1200	0.2800	0.8394	0.0507	0.1099
0.04	0.675	0.0975	0.2275	0.8786	0.0383	0.0831
0.05	0.73	0.0810	0.1890	0.9041	0.0303	0.0657
0.06	0.79	0.0630	0.1470	0.9291	0.0224	0.0485
0.08	0.88	0.0360	0.0840	0.9624	0.0119	0.0258

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.50 / 0.50 = \mathbf{1.0000}$$

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de agua/g vs metanol/fracción masa)

Agua/ g	w _{met} / g	w _{oxil} / g	w _{iso} / g	x _{met}	x _{oxil}	x _{iso}
0.02	0.155	0.4225	0.4225	0.3865	0.3180	0.2955
0.03	0.235	0.3825	0.3825	0.5134	0.2522	0.2344
0.04	0.3	0.3500	0.3500	0.5955	0.2097	0.1948
0.05	0.355	0.3225	0.3225	0.6540	0.1793	0.1666
0.06	0.405	0.2975	0.2975	0.7004	0.1553	0.1443
0.08	0.485	0.2575	0.2575	0.7638	0.1224	0.1137
0.1	0.527	0.2365	0.2365	0.7928	0.1074	0.0998
0.2	0.652	0.1740	0.1740	0.8655	0.0697	0.0648
0.3	0.725	0.1375	0.1375	0.9005	0.0516	0.0479
0.4	0.777	0.1115	0.1115	0.9229	0.0400	0.0371
0.5	0.811	0.0945	0.0945	0.9365	0.0329	0.0306
0.6	0.838	0.0810	0.0810	0.9467	0.0276	0.0257
0.7	0.859	0.0705	0.0705	0.9544	0.0236	0.0220
0.8	0.877	0.0615	0.0615	0.9608	0.0203	0.0189

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.30 / 0.70 = \mathbf{0.4286}$$

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de agua/g vs metanol/fracción masa)

Agua/ g	w _{met} / g	w _{oxil} / g	w _{iso} / g	x _{met}	x _{oxil}	x _{iso}
0.04	0.167	0.5830	0.2500	0.4043	0.4260	0.1697
0.05	0.203	0.5578	0.2392	0.4630	0.3840	0.1530
0.06	0.235	0.5355	0.2295	0.5098	0.3506	0.1397
0.07	0.265	0.5145	0.2205	0.5496	0.3220	0.1283
0.08	0.295	0.4935	0.2115	0.5862	0.2959	0.1179
0.1	0.348	0.4564	0.1956	0.6437	0.2548	0.1015
0.2	0.527	0.3311	0.1419	0.7904	0.1499	0.0597
0.3	0.616	0.2688	0.1152	0.8445	0.1112	0.0443

0.4	0.679	0.2247	0.0963	0.8775	0.0876	0.0349
0.5	0.727	0.1911	0.0819	0.9001	0.0714	0.0284
0.6	0.758	0.1694	0.0726	0.9138	0.0616	0.0246
0.7	0.786	0.1498	0.0642	0.9256	0.0532	0.0212
0.8	0.809	0.1337	0.0573	0.9348	0.0466	0.0186
0.9	0.838	0.1134	0.0486	0.9460	0.0386	0.0154
1	0.853	0.1029	0.0441	0.9516	0.0346	0.0138
1.1	0.868	0.0924	0.0396	0.9570	0.0307	0.0122
1.2	0.880	0.0840	0.0360	0.9613	0.0277	0.0110
1.3	0.891	0.0763	0.0327	0.9651	0.0249	0.0099
1.4	0.897	0.0721	0.0309	0.9672	0.0235	0.0093

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.10 / 0.90 = \mathbf{0.1111}$$

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de agua/g vs metanol/fracción masa)

Agua/ g	w _{met} / g	w _{oxil} / g	w _{iso} / g	x _{met}	x _{oxil}	x _{iso}
0.05	0.155	0.7605	0.0845	0.3797	0.5622	0.0581
0.06	0.185	0.7335	0.0815	0.4310	0.5157	0.0533
0.07	0.21	0.7110	0.0790	0.4701	0.4803	0.0496
0.08	0.234	0.6894	0.0766	0.5048	0.4489	0.0463
0.09	0.252	0.6732	0.0748	0.5292	0.4267	0.0441
0.1	0.27	0.6570	0.0730	0.5524	0.4057	0.0419
0.2	0.42	0.5220	0.0580	0.7073	0.2653	0.0274
0.3	0.52	0.4320	0.0480	0.7833	0.1964	0.0203
0.4	0.597	0.3627	0.0403	0.8317	0.1525	0.0157
0.5	0.644	0.3204	0.0356	0.8579	0.1288	0.0133
0.6	0.684	0.2844	0.0316	0.8784	0.1102	0.0114
0.7	0.717	0.2547	0.0283	0.8942	0.0959	0.0099
0.8	0.747	0.2277	0.0253	0.9079	0.0835	0.0086
0.9	0.775	0.2025	0.0225	0.9200	0.0725	0.0075
1	0.796	0.1836	0.0204	0.9287	0.0646	0.0067
1.2	0.83	0.1530	0.0170	0.9422	0.0524	0.0054
1.4	0.852	0.1332	0.0148	0.9505	0.0448	0.0046
1.6	0.866	0.1206	0.0134	0.9557	0.0402	0.0041
1.8	0.882	0.1062	0.0118	0.9615	0.0349	0.0036
2	0.898	0.0918	0.0102	0.9671	0.0298	0.0031

Sistema Binario: metanol - o-xileno

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de agua/g vs metanol/fracción masa)

Agua/ g	w _{met} / g	w _{oxil} / g	w _{iso} / g	x _{met}	x _{oxil}	x _{iso}
0.06	0.157	0.8430	0.0000	0.3816	0.6184	0.0000
0.07	0.185	0.8150	0.0000	0.4293	0.5707	0.0000
0.08	0.21	0.7900	0.0000	0.4683	0.5317	0.0000
0.09	0.231	0.7690	0.0000	0.4988	0.5012	0.0000
0.1	0.252	0.7480	0.0000	0.5275	0.4725	0.0000
0.2	0.341	0.6590	0.0000	0.6316	0.3684	0.0000
0.3	0.494	0.5060	0.0000	0.7639	0.2361	0.0000
0.4	0.565	0.4350	0.0000	0.8115	0.1885	0.0000
0.5	0.62	0.3800	0.0000	0.8439	0.1561	0.0000

0.3	0.28	0.42	3	7
0.45	0.22	0.33	4.5	5.5
0.6	0.16	0.24	6	4
0.75	0.1	0.15	7.5	2.5
0.9	0.04	0.06	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria: $w_{iso} = 36.626 \text{ g}$
 $w_{oxil} = 24.427 \text{ g}$

Mezcla ternaria:	g_{met} / g	$g_{mez(iso+oxil)} / g$	g_{met} / g	$g_{mez(iso+oxil)} / g$
1	1.503	8.525		
2	3.006	7		
3	4.502	5.615	3'	4.503
4	6.004	3.998		5.507
5	7.508	2.512		
6	8.999	1.003		

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	g_{agui} / g			
1	7.4407	7.4157	0.025			
2	7.4157	7.367	0.0487			
3	8.5347	8.4548	0.0799	3'	8.2463	8.176
4	8.4548	8.3078	0.147			
5	8.3009	7.9289	0.372			
6	16.441	15.3074	1.1336			

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{iso}/g_{benc} = 36.626 / 24.427 = \mathbf{1.4994}$$

$$g_{iso} = 1.4994 g_{oxil} \quad g_{oxil} + g_{iso} = g_{mez}$$

Para el primer punto

$$g_{oxil} + g_{iso} = 8.525$$

$$g_{oxil} + 1.4994g_{oxil} = 8.525 \quad \text{CTE}$$

$$2.4994 g_{oxil} = 8.525 \quad 2.4994$$

$$g_{oxil} = 8.525 / 2.4994$$

$$g_{oxil} = \mathbf{3.4108}$$

	g_{mez} / g	g_{met} / g	g_{oxil} / g	g_{iso} / g	g_T / g
1	8.525	1.503	3.411	5.114	10.028
2	7	3.006	2.801	4.199	10.006
3	5.507	4.503	2.203	3.304	10.01
4	3.998	6.004	1.600	2.398	10.002

5	2.512	7.508	1.005	1.507	10.02
6	1.003	8.999	0.401	0.602	10.002

Fracción masa:

$$w_i = g_i / g_T$$

	w_{met}	w_{oxil}	w_{iso}
1	0.1499	0.3401	0.5100
2	0.3004	0.2799	0.4197
3	0.4499	0.2201	0.3300
4	0.6003	0.1599	0.2398
5	0.7493	0.1003	0.1504
6	0.8997	0.0401	0.0602

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	$PM_{met}/g\ mol$	$PM_{oxil}/g\ mol$	$PM_{iso}/g\ mol$
	32.042	106.169	114.233
	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
1	0.3789	0.2595	0.3616
2	0.5977	0.1681	0.2342
3	0.7388	0.1091	0.1520
4	0.8386	0.0674	0.0940
5	0.9118	0.0368	0.0513
6	0.9688	0.0130	0.0182

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de % w_{agua} vs g_{met})

Agua/g	w_{met}/g	w_{oxil}/g	w_{iso}/g	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.03	0.18	0.3281	0.4919	0.4317	0.2374	0.3309
0.04	0.26	0.2961	0.4439	0.5487	0.1886	0.2628
0.05	0.317	0.2733	0.4097	0.6163	0.1603	0.2234
0.06	0.375	0.2501	0.3749	0.6749	0.1358	0.1893
0.08	0.5	0.2000	0.3000	0.7758	0.0937	0.1305
0.1	0.545	0.1820	0.2730	0.8056	0.0812	0.1132
0.2	0.653	0.1388	0.2082	0.8669	0.0556	0.0775
0.3	0.717	0.1132	0.1698	0.8976	0.0428	0.0596
0.4	0.758	0.0968	0.1452	0.9155	0.0353	0.0492
0.5	0.782	0.0872	0.1308	0.9254	0.0312	0.0434
0.6	0.805	0.0780	0.1170	0.9346	0.0273	0.0381
0.7	0.83	0.0680	0.1020	0.9441	0.0233	0.0325
0.8	0.851	0.0596	0.0894	0.9518	0.0201	0.0280
0.9	0.865	0.0540	0.0810	0.9568	0.0180	0.0251
1	0.877	0.0492	0.0738	0.9610	0.0163	0.0227
1.1	0.996	0.0016	0.0024	0.9988	0.0005	0.0007

$$g_{iso} = 1.4994 g_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 1.4994 w_{oxil} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 2.4994 w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 2.4994$$

Sistema Binario: Isooctano + o-Xileno

$$\begin{array}{cc} w_{\text{iso}} & w_{\text{oxil}} \\ 0.4 & 0.6 \\ w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.40 / 0.60 = & \mathbf{0.6667} \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} w_{\text{iso}} & d_{\text{iso}} \text{ g/cm}^3 & w_{\text{oxil}} & d_{\text{oxil}} \text{ g/cm}^3 \\ 0.4 & 0.68781 & 0.6 & 0.87596 \end{array}$$

densidad de la solución = $(w_{\text{iso}} \times d_{\text{iso}}) + (w_{\text{oxil}} \times d_{\text{oxil}})$

densidad de la solución: $\mathbf{0.8007 \text{ g/cm}^3}$

Para preparar 80 cm^3 de la solución se tiene: $\text{cm}^3 = 80$

$$m_{\text{sol}} = 80(d_{\text{sol}}) \qquad w_{\text{sol}} = \mathbf{64.056 \text{ g}}$$

$$w_{\text{iso}} = w_{\text{iso}} \times w_{\text{sol}} \qquad w_{\text{iso}} = \mathbf{25.622 \text{ g}}$$

$$w_{\text{oxil}} = w_{\text{oxil}} \times w_{\text{sol}} \qquad w_{\text{oxil}} = \mathbf{38.434 \text{ g}}$$

Sistema Ternario

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.6667$$

$$w_{\text{iso}} = 0.6667 w_{\text{oxil}}$$

$$w_{\text{met}} + w_{\text{iso}} + w_{\text{oxil}} = 1$$

$$w_{\text{met}} + 0.6667w_{\text{oxil}} + w_{\text{oxil}} = 1 \qquad w_{\text{met}} + 1.6667w_{\text{oxil}} = 1$$

$$w_{\text{oxil}} = (1 - w_{\text{met}}) / 1.6667$$

Para 10g de sistema ternario

w_{met}/ g	$w_{\text{oxil}}/ \text{g}$	w_{iso}/ g	g_{met}/ g	$g_{\text{mez}} (\text{mez}=g_{\text{oxil}}+g_{\text{iso}}) / \text{g}$
0.15	0.5100	0.3400	1.5	8.5
0.3	0.4200	0.2800	3	7
0.45	0.3300	0.2200	4.5	5.5
0.6	0.2400	0.1600	6	4
0.75	0.1500	0.1000	7.5	2.5
0.9	0.0600	0.0400	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria: $w_{\text{iso}} = 25.622 \text{ g}$

$w_{\text{oxil}} = 38.435 \text{ g}$

Mezcla ternaria:	g_{met}/ g	$g_{\text{mez(ISO+OXIL)}} / \text{g}$	g_{met}/ g	$g_{\text{mez(ISO+OXIL)}} / \text{g}$
1	1.503	8.507		
2	3.003	7		
3	4.501	5.564		
4	6.002	4.025		
5	7.5	2.5		
6	9.003	1.023		

3'

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P _i de la jeringa/ g	P _f de la jeringa/ g	g agua/ g
1	8.316	8.2789	0.0371
2	8.2018	8.1141	0.0877
3	7.9908	7.8291	0.1617
4	7.8291	7.5439	0.2852
5	7.5439	6.9634	0.5805
6	15.0652	13.5691	1.4961

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{\text{iso}}/g_{\text{benc}} = 25.622 / 38.435 = \mathbf{0.6666}$$

$$g_{\text{iso}} = 0.6666 g_{\text{oxil}} \quad g_{\text{oxil}} + g_{\text{iso}} = g_{\text{mez}}$$

Para el primer punto

$$g_{\text{oxil}} + g_{\text{iso}} = 8.507$$

$$g_{\text{oxil}} + 0.6666g_{\text{oxil}} = 8.507 \quad \text{CTE}$$

$$1.6666 g_{\text{oxil}} = 8.507 \quad 1.6666$$

$$g_{\text{oxil}} = 8.507 / 1.6666$$

$$g_{\text{oxil}} = \mathbf{5.1044}$$

	g _{mez} / g	g _{met} / g	g _{oxil} / g	g _{iso} / g	g _T / g
1	8.507	1.503	5.104	3.403	10.01
2	7	3.003	4.200	2.800	10.003
3	5.564	4.501	3.339	2.225	10.065
4	4.025	6.002	2.415	1.610	10.027
5	2.5	7.5	1.500	1.000	10
6	1.023	9.003	0.614	0.409	10.026

Fracción masa:

	w _i = g _i / g _T		
	w _{met}	w _{oxil}	w _{iso}
1	0.1501	0.5099	0.3399
2	0.3002	0.4199	0.2799
3	0.4472	0.3317	0.2211
4	0.5986	0.2409	0.1606
5	0.7500	0.1500	0.1000
6	0.8980	0.0612	0.0408

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	PM _{met} / g mol	PM _{oxil} / g mol	PM _{iso} / g mol
	32.042	106.169	114.233
	x _{met}	x _{oxil}	x _{iso}
1	0.3759	0.3853	0.2387
2	0.5940	0.2507	0.1553

3	0.7339	0.1643	0.1018
4	0.8356	0.1015	0.0629
5	0.9109	0.0550	0.0341
6	0.9677	0.0199	0.0123

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de %w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	w _{met} / g	w _{oxil} / g	w _{iso} / g	X _{met}	X _{oxil}	X _{iso}
0.04	0.157	0.5058	0.3372	0.3884	0.3776	0.2340
0.05	0.191	0.4854	0.3236	0.4460	0.3421	0.2119
0.06	0.225	0.4650	0.3100	0.4975	0.3103	0.1922
0.08	0.28	0.4320	0.2880	0.5701	0.2655	0.1645
0.1	0.33	0.4020	0.2680	0.6268	0.2304	0.1428
0.2	0.517	0.2898	0.1932	0.7849	0.1328	0.0823
0.3	0.617	0.2298	0.1532	0.8460	0.0951	0.0589
0.4	0.676	0.1944	0.1296	0.8768	0.0761	0.0471
0.5	0.72	0.1680	0.1120	0.8976	0.0632	0.0392
0.6	0.751	0.1494	0.0996	0.9114	0.0547	0.0339
0.7	0.768	0.1392	0.0928	0.9186	0.0503	0.0311
0.8	0.79	0.1260	0.0840	0.9277	0.0447	0.0277
0.9	0.81	0.1140	0.0760	0.9356	0.0397	0.0246
1	0.83	0.1020	0.0680	0.9433	0.0350	0.0217
1.1	0.843	0.0942	0.0628	0.9482	0.0320	0.0198
1.02	0.852	0.0888	0.0592	0.9515	0.0299	0.0185
1.3	0.868	0.0792	0.0528	0.9573	0.0264	0.0163
1.4	0.881	0.0714	0.0476	0.9619	0.0235	0.0146
1.5	0.902	0.0588	0.0392	0.9691	0.0191	0.0118

$$g_{iso} = 0.6666 g_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 0.6666w_{oxil} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 1.6666w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 1.6666$$

Sistema Binario: Isooctano + o-Xileno

w _{iso}	w _{oxil}
0.2	0.8

$$w_{iso}/w_{oxil} = 0.20 / 0.80 = \mathbf{0.2500}$$

w _{iso}	d _{iso} g/cm ³	w _{oxil}	d _{oxil} g/cm ³
0.2	0.68781	0.8	0.87596

$$\text{densidad de la solución} = (w_{iso} \times d_{iso}) + (w_{oxil} \times d_{oxil})$$

$$\text{densidad de la solución: } \mathbf{0.8383 \text{ g/cm}^3}$$

Para preparar 70 cm³ de la solución se tiene: cm³ = 70

$$w_{sol} = 70(d_{sol})$$

$$w_{sol} = \mathbf{58.683 \text{ g}}$$

$$w_{iso} = w_{iso} \times w_{sol} \quad w_{iso} = 11.737 \text{ g}$$

$$w_{oxil} = w_{oxil} \times w_{sol} \quad w_{oxil} = 46.946 \text{ g}$$

Sistema Ternario

$$w_{iso}/w_{oxil} = 0.2500$$

$$w_{iso} = 0.2500 w_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1 \quad w_{met} + 0.2500w_{oxil} + w_{oxil} = 1 \quad w_{met} + 1.2500w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 1.2500$$

Para 10g de sistema ternario

w_{met}/g	w_{oxil}/g	w_{iso}/g	g_{met}/g	$g_{mez} (mez=g_{oxil}+g_{iso})/g$
0.15	0.6800	0.1700	1.5	8.5
0.3	0.5600	0.1400	3	7
0.45	0.4400	0.1100	4.5	5.5
0.6	0.3200	0.0800	6	4
0.75	0.2000	0.0500	7.5	2.5
0.9	0.0800	0.0200	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria:

$$w_{iso} = 11.734 \text{ g}$$

$$w_{oxil} = 46.988 \text{ g}$$

Mezcla ternaria:	g_{met}/g	$g_{mez(iso+oxil)}/g$	g_{met}/g	$g_{mez(iso+oxil)}/g$
1	1.5	8.555		
2	3.002	7.012		
3	4.501	5.539	3'	
4	6.002	4.03		
5	7.503	2.502		
6	9	1.005		

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	g_{agua}/g		
1	8.6847	8.6282	0.0565		
2	8.6282	8.4812	0.147		
3	8.4812	8.2313	0.2499		
4	8.2313	7.7973	0.434		
5	7.7715	6.9688	0.8027		
6	6.9688	5.5396	1.4292	6'	15.6743 14.1173

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{iso}/g_{benc} = 11.734 / 46.988 = 0.2497$$

$$g_{iso} = 0.2497 g_{oxil} \quad g_{oxil} + g_{iso} = g_{mez}$$

Para el primer punto

$$\begin{aligned}
 g_{\text{oxil}} + g_{\text{iso}} &= 8.555 \\
 g_{\text{oxil}} + 0.2497g_{\text{oxil}} &= 8.555 && \text{CTE} \\
 1.2497 g_{\text{oxil}} &= 8.555 && 1.2497 \\
 g_{\text{oxil}} &= 8.555 / 1.2497 \\
 g_{\text{oxil}} &= \mathbf{6.8456}
 \end{aligned}$$

	$g_{\text{mez}} / \text{g}$	$g_{\text{met}} / \text{g}$	$g_{\text{oxil}} / \text{g}$	$g_{\text{iso}} / \text{g}$	g_{T} / g
1	8.555	1.5	6.846	1.709	10.055
2	7.012	3.002	5.611	1.401	10.014
3	5.539	4.501	4.432	1.107	10.04
4	4.03	6.002	3.225	0.805	10.032
5	2.502	7.503	2.002	0.500	10.005
6	1.005	9	0.804	0.201	10.005

Fracción masa:

	$w_i = g_i / g_{\text{T}}$		
	w_{met}	w_{oxil}	w_{iso}
1	0.1492	0.6808	0.1700
2	0.2998	0.5603	0.1399
3	0.4483	0.4415	0.1102
4	0.5983	0.3214	0.0803
5	0.7499	0.2001	0.0500
6	0.8996	0.0804	0.0201

Fracción molar: $x_i = (w_i / \text{PM}_i) / (w_i / \text{PM}_i) + (w_j / \text{PM}_j) + (w_k / \text{PM}_k)$

	$\text{PM}_{\text{met}} / \text{g mol}$	$\text{PM}_{\text{oxil}} / \text{g mol}$	$\text{PM}_{\text{iso}} / \text{g mol}$
		32.042	106.169
	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
1	0.3708	0.5107	0.1185
2	0.5900	0.3328	0.0772
3	0.7320	0.2175	0.0505
4	0.8335	0.1352	0.0314
5	0.9097	0.0733	0.0170
6	0.9678	0.0261	0.0061

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de % w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	$w_{\text{met}} / \text{g}$	$w_{\text{oxil}} / \text{g}$	$w_{\text{iso}} / \text{g}$	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.06	0.153	0.6778	0.1692	0.3778	0.5050	0.1172
0.08	0.192	0.6466	0.1614	0.4440	0.4513	0.1047
0.1	0.23	0.6161	0.1539	0.5010	0.4050	0.0940
0.2	0.393	0.4857	0.1213	0.6851	0.2556	0.0593
0.3	0.51	0.3921	0.0979	0.7777	0.1804	0.0419
0.4	0.581	0.3353	0.0837	0.8233	0.1434	0.0333
0.5	0.637	0.2905	0.0725	0.8550	0.1177	0.0273

0.6	0.678	0.2577	0.0643	0.8762	0.1005	0.0233
0.7	0.716	0.2273	0.0567	0.8944	0.0857	0.0199
0.8	0.75	0.2000	0.0500	0.9098	0.0732	0.0170

$$g_{iso} = 0.2497 g_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 0.2497 w_{oxil} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 1.2497 w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 1.2497$$

Sistema Binario: Metanol + o-Xileno

Para 10g de sistema binario

g_{met}/g	g_{oxil}/g
1.5	8.5
3	7
4.5	5.5
6	4
7.5	2.5
9	1

Valores experimentales

	g_{met}/g	g_{oxil}/g
1	1.503	8.505
2	3.002	6.999
3	4.5004	5.503
4	6.005	4
5	7.502	2.503
6	9.001	1.007

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	g_{agua}/g
1	8.3047	8.236	0.0687
2	8.236	8.0616	0.1744
3	8.4524	8.1167	0.3357
4	8.1167	7.5414	0.5753
5	7.5414	6.4486	1.0928
6	8.8429	6.2611	2.5818

	g_{met}/g	g_{oxil}/g	g_T/g
1	1.503	8.505	10.008
2	3.002	6.999	10.001
3	4.5004	5.503	10.0034

4	6.005	4	10.005
5	7.502	2.503	10.005
6	9.001	1.007	10.008

Fracción masa:

$$w_i = g_i / g_T$$

	W_{met}	W_{oxil}	W_{iso}
1	0.1502	0.8498	0.0000
2	0.3002	0.6998	0.0000
3	0.4499	0.5501	0.0000
4	0.6002	0.3998	0.0000
5	0.7498	0.2502	0.0000
6	0.8994	0.1006	0.0000

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	$PM_{met}/g\ mol$	$PM_{oxil}/g\ mol$	$PM_{iso}/g\ mol$	
	32.042	106.169	114.233	
	X_{met}	X_{oxil}	X_{iso}	
1	0.3693	0.6307	0.0000	1.0000
2	0.5870	0.4130	0.0000	1.0000
3	0.7304	0.2696	0.0000	1.0000
4	0.8326	0.1674	0.0000	1.0000
5	0.9085	0.0915	0.0000	1.0000
6	0.9673	0.0327	0.0000	1.0000

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de % w_{agua} vs g_{met})

Agua/g	w_{met}/g	w_{oxil}/g	w_{iso}/g	X_{met}	X_{oxil}	X_{iso}
0.08	0.172	0.8280	0.0000	0.4077	0.5923	0.0000
0.1	0.2	0.8000	0.0000	0.4531	0.5469	0.0000
0.2	0.329	0.6710	0.0000	0.6190	0.3810	0.0000
0.3	0.425	0.5750	0.0000	0.7101	0.2899	0.0000
0.4	0.507	0.4930	0.0000	0.7731	0.2269	0.0000
0.5	0.567	0.4330	0.0000	0.8127	0.1873	0.0000
0.6	0.61	0.3900	0.0000	0.8383	0.1617	0.0000
0.7	0.64	0.3600	0.0000	0.8549	0.1451	0.0000
0.8	0.68	0.3200	0.0000	0.8756	0.1244	0.0000
0.9	0.716	0.2840	0.0000	0.8931	0.1069	0.0000
1	0.748	0.2520	0.0000	0.9077	0.0923	0.0000
1.1	0.76	0.2400	0.0000	0.9130	0.0870	0.0000
1.2	0.766	0.2340	0.0000	0.9156	0.0844	0.0000
1.4	0.785	0.2150	0.0000	0.9237	0.0763	0.0000
1.6	0.8	0.2000	0.0000	0.9298	0.0702	0.0000
1.8	0.81	0.1900	0.0000	0.9339	0.0661	0.0000
2	0.825	0.1750	0.0000	0.9398	0.0602	0.0000
2.2	0.856	0.1440	0.0000	0.9517	0.0483	0.0000
2.4	0.88	0.1200	0.0000	0.9605	0.0395	0.0000
2.5	0.891	0.1090	0.0000	0.9644	0.0356	0.0000

Sistema Binario: Isooctano + Metanol

Para 10gr de sistema binario

g_{met}	g_{iso}
9	1
8.5	1.5
7	3

Valores experimentales

	g_{met}/g	g_{iso}/g
1	9.003	1.001
2	8.517	1.504
3	7.002	3.001

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	g_{agua}/g
1	7.8497	7.1792	0.6705
2	8.4445	8.0724	0.3721
3	7.9437	7.9285	0.0152

	g_{met}/g	g_{iso}/g	g_T/g
1	9.003	1.001	10.004
2	8.517	1.504	10.021
3	7.002	3.001	10.003

Fracción masa:

$$w_i = g_i / g_T$$

	w_{met}	w_{oxil}	w_{iso}
1	0.8999	0	0.1001
2	0.8499	0	0.1501
3	0.7000	0	0.3000

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	$PM_{met}/g\ mol$	$PM_{oxil}/g\ mol$	$PM_{iso}/g\ mol$	
	32.042	106.169	114.233	
	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}	
1	0.9698	0.0000	0.0302	1.0000
2	0.9528	0.0000	0.0472	1.0000
3	0.8927	0.0000	0.1073	1.0000

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de %w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	w _{met} / g	w _{oxil} / g	w _{iso} / g	x _{met}	x _{oxil}	x _{iso}
0.02	0.705	0.0000	0.2950	0.8950	0.0000	0.1050
0.03	0.712	0.0000	0.2880	0.8981	0.0000	0.1019
0.04	0.72	0.0000	0.2800	0.9016	0.0000	0.0984
0.06	0.735	0.0000	0.2650	0.9082	0.0000	0.0918
0.08	0.75	0.0000	0.2500	0.9145	0.0000	0.0855
0.1	0.765	0.0000	0.2350	0.9207	0.0000	0.0793
0.2	0.812	0.0000	0.1880	0.9390	0.0000	0.0610
0.3	0.842	0.0000	0.1580	0.9500	0.0000	0.0500
0.4	0.861	0.0000	0.1390	0.9567	0.0000	0.0433
0.5	0.876	0.0000	0.1240	0.9618	0.0000	0.0382
0.6	0.892	0.0000	0.1080	0.9672	0.0000	0.0328

Resumen

LINEAS DE TOLERANCIA DE AGUA

Sistema: Isooctano + Metanol + o-Xileno T = 298.15 K

$w_{iso}/w_{oxil} = 0.80 / 0.20 =$

w _{met} / g	w _{oxil} / g	w _{iso} / g	x _{met}	x _{oxil}	x _{iso}
0.4	0.1203	0.4797	0.7007	0.0636	0.2357
0.485	0.1032	0.4118	0.7678	0.0493	0.1828
0.525	0.0952	0.3798	0.7951	0.0435	0.1613
0.56	0.0882	0.3518	0.8172	0.0388	0.1440
0.587	0.0828	0.3302	0.8331	0.0355	0.1315
0.619	0.0764	0.3046	0.8509	0.0317	0.1175
0.644	0.0714	0.2846	0.8640	0.0289	0.1071
0.672	0.0658	0.2622	0.8780	0.0259	0.0961
0.744	0.0513	0.2047	0.9108	0.0190	0.0703
0.78	0.0441	0.1759	0.9257	0.0158	0.0586
0.81	0.0381	0.1519	0.9374	0.0133	0.0493
0.8375	0.0326	0.1299	0.9476	0.0111	0.0412
0.86	0.0281	0.1119	0.9557	0.0094	0.0349
0.88	0.0241	0.0959	0.9626	0.0079	0.0294
0.897	0.0206	0.0824	0.9683	0.0067	0.0249

$w_{iso}/w_{oxil} = 0.60 / 0.40 =$

w _{met} / g	w _{oxil} / g	w _{iso} / g	x _{met}	x _{oxil}	x _{iso}
0.18	0.3281	0.4919	0.4317	0.2374	0.3309
0.26	0.2961	0.4439	0.5487	0.1886	0.2628
0.317	0.2733	0.4097	0.6163	0.1603	0.2234

0.375	0.2501	0.3749	0.6749	0.1358	0.1893
0.5	0.2000	0.3000	0.7758	0.0937	0.1305
0.545	0.1820	0.2730	0.8056	0.0812	0.1132
0.653	0.1388	0.2082	0.8669	0.0556	0.0775
0.717	0.1132	0.1698	0.8976	0.0428	0.0596
0.758	0.0968	0.1452	0.9155	0.0353	0.0492
0.782	0.0872	0.1308	0.9254	0.0312	0.0434
0.805	0.0780	0.1170	0.9346	0.0273	0.0381
0.83	0.0680	0.1020	0.9441	0.0233	0.0325
0.851	0.0596	0.0894	0.9518	0.0201	0.0280
0.865	0.0540	0.0810	0.9568	0.0180	0.0251
0.877	0.0492	0.0738	0.9610	0.0163	0.0227
0.996	0.0016	0.0024	0.9988	0.0005	0.0007

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.40 / 0.60 =$$

$w_{\text{met}} / \text{g}$	$w_{\text{oxil}} / \text{g}$	$w_{\text{iso}} / \text{g}$	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.157	0.5058	0.3372	0.3884	0.3776	0.2340
0.191	0.4854	0.3236	0.4460	0.3421	0.2119
0.225	0.4650	0.3100	0.4975	0.3103	0.1922
0.28	0.4320	0.2880	0.5701	0.2655	0.1645
0.33	0.4020	0.2680	0.6268	0.2304	0.1428
0.517	0.2898	0.1932	0.7849	0.1328	0.0823
0.617	0.2298	0.1532	0.8460	0.0951	0.0589
0.676	0.1944	0.1296	0.8768	0.0761	0.0471
0.72	0.1680	0.1120	0.8976	0.0632	0.0392
0.751	0.1494	0.0996	0.9114	0.0547	0.0339
0.768	0.1392	0.0928	0.9186	0.0503	0.0311
0.79	0.1260	0.0840	0.9277	0.0447	0.0277
0.81	0.1140	0.0760	0.9356	0.0397	0.0246
0.83	0.1020	0.0680	0.9433	0.0350	0.0217
0.843	0.0942	0.0628	0.9482	0.0320	0.0198
0.852	0.0888	0.0592	0.9515	0.0299	0.0185
0.868	0.0792	0.0528	0.9573	0.0264	0.0163
0.881	0.0714	0.0476	0.9619	0.0235	0.0146
0.902	0.0588	0.0392	0.9691	0.0191	0.0118

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.20 / 0.80 =$$

$w_{\text{met}} / \text{g}$	$w_{\text{oxil}} / \text{g}$	$w_{\text{iso}} / \text{g}$	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.153	0.6778	0.1692	0.3778	0.5050	0.1172
0.192	0.6466	0.1614	0.4440	0.4513	0.1047
0.23	0.6161	0.1539	0.5010	0.4050	0.0940
0.393	0.4857	0.1213	0.6851	0.2556	0.0593
0.51	0.3921	0.0979	0.7777	0.1804	0.0419
0.581	0.3353	0.0837	0.8233	0.1434	0.0333
0.637	0.2905	0.0725	0.8550	0.1177	0.0273
0.678	0.2577	0.0643	0.8762	0.1005	0.0233

0.716	0.2273	0.0567	0.8944	0.0857	0.0199
0.75	0.2000	0.0500	0.9098	0.0732	0.0170

Sistema Binario: Metanol + o-Xileno

$w_{\text{met}} / \text{g}$	$w_{\text{oxil}} / \text{g}$	$w_{\text{iso}} / \text{g}$	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.172	0.8280	0.0000	0.4077	0.5923	0.0000
0.2	0.8000	0.0000	0.4531	0.5469	0.0000
0.329	0.6710	0.0000	0.6190	0.3810	0.0000
0.425	0.5750	0.0000	0.7101	0.2899	0.0000
0.507	0.4930	0.0000	0.7731	0.2269	0.0000
0.567	0.4330	0.0000	0.8127	0.1873	0.0000
0.61	0.3900	0.0000	0.8383	0.1617	0.0000
0.64	0.3600	0.0000	0.8549	0.1451	0.0000
0.68	0.3200	0.0000	0.8756	0.1244	0.0000
0.716	0.2840	0.0000	0.8931	0.1069	0.0000
0.748	0.2520	0.0000	0.9077	0.0923	0.0000
0.76	0.2400	0.0000	0.9130	0.0870	0.0000
0.766	0.2340	0.0000	0.9156	0.0844	0.0000
0.785	0.2150	0.0000	0.9237	0.0763	0.0000
0.8	0.2000	0.0000	0.9298	0.0702	0.0000
0.81	0.1900	0.0000	0.9339	0.0661	0.0000
0.825	0.1750	0.0000	0.9398	0.0602	0.0000
0.856	0.1440	0.0000	0.9517	0.0483	0.0000
0.88	0.1200	0.0000	0.9605	0.0395	0.0000
0.891	0.1090	0.0000	0.9644	0.0356	0.0000

Sistema Binario: Isooctano + Metanol

$w_{\text{met}} / \text{g}$	$w_{\text{oxil}} / \text{g}$	$w_{\text{iso}} / \text{g}$	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.705	0.0000	0.2950	0.8950	0.0000	0.1050
0.712	0.0000	0.2880	0.8981	0.0000	0.1019
0.72	0.0000	0.2800	0.9016	0.0000	0.0984
0.735	0.0000	0.2650	0.9082	0.0000	0.0918
0.75	0.0000	0.2500	0.9145	0.0000	0.0855
0.765	0.0000	0.2350	0.9207	0.0000	0.0793
0.812	0.0000	0.1880	0.9390	0.0000	0.0610
0.842	0.0000	0.1580	0.9500	0.0000	0.0500
0.861	0.0000	0.1390	0.9567	0.0000	0.0433
0.876	0.0000	0.1240	0.9618	0.0000	0.0382
0.892	0.0000	0.1080	0.9672	0.0000	0.0328

Sistema: (w_1) isooctano - (w_2) o-xileno - (w_3) metanol, a 308.15 K

Sistema Binario: Isooctano + o-Xileno

w_{iso}	w_{oxil}
0.8	0.2
$w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.80 / 0.20 =$	
4.0000	

w_{iso}	$d_{iso} \text{ g/cm}^3$	w_{oxil}	$d_{oxoil} \text{ g/cm}^3$
0.8	0.68781	0.2	0.87596

densidad de la solución = $(w_{iso} \times d_{iso}) + (w_{oxil} \times d_{oxil})$

densidad de la solución: **0.7254 g/cm³**

Para preparar 70 cm³ de la solución se tiene: cm³ = 70

$$w_{sol} = 70(d_{sol}) \quad w_{sol} = 50.781 \text{ g}$$

$$w_{iso} = w_{iso} \times w_{sol} \quad w_{iso} = 40.625 \text{ g}$$

$$w_{oxil} = w_{oxil} \times w_{sol} \quad w_{oxil} = 10.156 \text{ g}$$

Sistema Ternario

$$w_{iso}/w_{oxil} = 4.0$$

$$w_{iso} = 4.0 w_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 4w_{oxil} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 5w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 5$$

Para 10g de sistema ternario

w_{met} / g	w_{oxil} / g	w_{iso} / g	g_{met} / g	$g_{mez} (mez = g_{oxil} + g_{iso}) / \text{g}$
0.15	0.17	0.68	1.5	8.5
0.3	0.14	0.56	3	7
0.45	0.11	0.44	4.5	5.5
0.6	0.08	0.32	6	4
0.75	0.05	0.2	7.5	2.5
0.9	0.02	0.08	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria: $w_{iso} = 40.625 \text{ g}$

$w_{oxil} = 10.160 \text{ g}$

Mezcla ternaria:	g_{met} / g	$g_{mez(iso+oxil)} / \text{g}$	g_{met} / g	$g_{mez(iso+oxil)} / \text{g}$
1	1.503	8.511		
2	3	7	2'	
3	4.5	5.509		
4	6.001	4		
5	7.5	2.502	5'	7.502
6	9.002	1.013	6'	2.511

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	$g_{\text{agua}} / \text{g}$
1	4.8457	4.8323	0.0134
2	5.3725	5.3489	0.0236
3	5.3489	5.3118	0.0371

4	5.3118	5.2162	0.0956
5	5.1816	4.9178	0.2638
6	10.6448	9.508	1.1368
5'	5.1816	4.9085	0.2731 este es el valor correcto
5'	5.1922	4.8296	0.3626

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{iso}/g_{oxil} = 40.625 / 10.160 = \mathbf{3.9985}$$

$$g_{iso} = 3.9985 g_{oxil} \quad g_{oxil} + g_{iso} = g_{mez}$$

Para el primer punto

$$g_{oxil} + g_{iso} = 8.511$$

$$g_{oxil} + 3.9985g_{oxil} = 8.511 \quad \text{CTE}$$

$$4.9985 g_{oxil} = 8.511 \quad 4.9985$$

$$g_{oxil} = 8.511 / 4.9985$$

$$g_{oxil} = \mathbf{1.7027}$$

	g_{mez}/g	g_{met}/g	g_{oxil}/g	g_{iso}/g	g_T/g
1	8.511	1.503	1.703	6.808	10.014
2	7	3	1.400	5.600	10
3	5.509	4.5	1.102	4.407	10.009
4	4	6.001	0.800	3.200	10.001
5	2.502	7.5	0.501	2.001	10.002
6	1.013	9.002	0.203	0.810	10.015

Fracción masa:

$$w_i = g_i / g_T$$

	W_{met}	W_{oxil}	W_{iso}
1	0.1501	0.1700	0.6799
2	0.3000	0.1400	0.5600
3	0.4496	0.1101	0.4403
4	0.6000	0.0800	0.3199
5	0.7499	0.0500	0.2001
6	0.8989	0.0202	0.0809

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	$PM_{met}/g \text{ mol}$	$PM_{oxil}/g \text{ mol}$	$PM_{iso}/g \text{ mol}$
	32.042	106.169	114.233
	X_{met}	X_{oxil}	X_{iso}
1	0.3828	0.1309	0.4864
2	0.6008	0.0846	0.3146

3	0.7415	0.0548	0.2037
4	0.8405	0.0338	0.1257
5	0.9132	0.0184	0.0684
6	0.9690	0.0066	0.0245

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de %w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	w _{met} / g	w _{oxil} / g	w _{iso} / g	X _{met}	X _{oxil}	X _{iso}
0.02	0.29	0.1420	0.5680	0.5892	0.0871	0.3237
0.03	0.39	0.1220	0.4881	0.6918	0.0653	0.2429
0.04	0.453	0.1094	0.4377	0.7441	0.0542	0.2017
0.05	0.492	0.1016	0.4065	0.7727	0.0482	0.1791
0.06	0.523	0.0954	0.3817	0.7938	0.0437	0.1625
0.07	0.55	0.0900	0.3601	0.8110	0.0401	0.1489
0.08	0.573	0.0854	0.3417	0.8249	0.0371	0.1380
0.1	0.607	0.0786	0.3145	0.8443	0.0330	0.1227
0.2	0.705	0.0590	0.2361	0.8935	0.0226	0.0839
0.3	0.76	0.0480	0.1921	0.9175	0.0175	0.0650
0.4	0.795	0.0410	0.1640	0.9316	0.0145	0.0539
0.5	0.822	0.0356	0.1424	0.9419	0.0123	0.0458
0.6	0.843	0.0314	0.1256	0.9496	0.0107	0.0397
0.7	0.861	0.0278	0.1112	0.9560	0.0093	0.0346
0.8	0.874	0.0252	0.1008	0.9606	0.0084	0.0311
0.9	0.886	0.0228	0.0912	0.9646	0.0075	0.0279
1	0.895	0.0210	0.0840	0.9677	0.0069	0.0255
1.1	0.9	0.0200	0.0800	0.9693	0.0065	0.0242

$$g_{iso} = 3.9985 g_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 3.9985 w_{oxil} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 4.9985 w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 4.9985$$

Sistema Binario: Isooctano + o-Xileno

w _{iso}	w _{oxil}
0.6	0.4

$$w_{iso}/w_{oxil} = 0.60 / 0.40 = \mathbf{1.5000}$$

w _{iso}	d _{iso} g/cm ³	w _{oxil}	d _{oxil} g/cm ³
0.6	0.68781	0.4	0.87596

$$\text{densidad de la solución} = (w_{iso} \times d_{iso}) + (w_{oxil} \times d_{oxil})$$

$$\text{densidad de la solución: } \mathbf{0.7631 \text{ g/cm}^3}$$

Para preparar 70 cm³ de la solución se tiene: cm³ = 70

$$w_{sol} = 70(d_{sol}) \quad w_{sol} = \mathbf{53.415 \text{ g}}$$

$$w_{iso} = w_{iso} \times w_{sol}$$

$$w_{iso} = 32.049 \text{ g}$$

$$w_{oxil} = w_{oxil} \times w_{sol}$$

$$w_{oxil} = 21.366 \text{ g}$$

Sistema Ternario

$$w_{iso}/w_{oxil} = 1.5$$

$$w_{iso} = 1.5 w_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 1.5w_{oxil} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 2.5w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 2.5$$

Para 10g de sistema ternario

w_{met}/g	w_{oxil}/g	w_{iso}/g	g_{met}/g	$g_{mez} (mez=oxil+giso) / g$
0.15	0.34	0.51	1.5	8.5
0.3	0.28	0.42	3	7
0.45	0.22	0.33	4.5	5.5
0.6	0.16	0.24	6	4
0.75	0.1	0.15	7.5	2.5
0.9	0.04	0.06	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria:

$$w_{iso} = 32.049 \text{ g}$$

$$w_{oxil} = 21.368 \text{ g}$$

Mezcla ternaria:

	g_{met}/g	$g_{mez(iso+oxil)}/g$		g_{met}/g	$g_{mez(iso+oxil)}/g$
1	1.5	8.522			
2	3.002	7.002			
3	4.5	5.502	3'		
4	6	4			
5	7.502	2.499	5'	7.501	2.503
6	9.003	1.002			

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	g_{agua}/g	
1	5.3354	5.3026	0.0328	
2	5.2839	5.2219	0.0620	
3	5.2166	5.1010	0.1156	3'
4	5.1010	4.8947	0.2063	
5			0	
6	10.2439	8.9724	1.2715	
5'	5.2717	4.8892	0.3825	

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{\text{iso}}/g_{\text{oxil}} = 32.049 / 21.368 = \mathbf{1.4999}$$

$$g_{\text{iso}} = 1.4999 g_{\text{oxil}} \quad g_{\text{oxil}} + g_{\text{iso}} = g_{\text{mez}}$$

Para el primer punto

$$g_{\text{oxil}} + g_{\text{iso}} = 8.522$$

$$g_{\text{oxil}} + 1.4999g_{\text{oxil}} = 8.522 \quad \text{CTE}$$

$$2.4999 g_{\text{oxil}} = 8.522 \quad 2.4999$$

$$g_{\text{oxil}} = 8.522 / 2.4999$$

$$g_{\text{oxil}} = \mathbf{3.4089}$$

	g_{mez}/g	g_{met}/g	g_{oxil}/g	g_{iso}/g	g_T/g
1	8.522	1.5	3.409	5.113	10.022
2	7.002	3.002	2.801	4.201	10.004
3	5.502	4.5	2.201	3.301	10.002
4	4	6	1.600	2.400	10
5	2.503	7.501	1.001	1.502	10.004
6	1.002	9.003	0.401	0.601	10.005

Fracción masa:

$$w_i = g_i / g_T$$

	w_{met}	w_{oxil}	w_{iso}
1	0.1497	0.3401	0.5102
2	0.3001	0.2800	0.4199
3	0.4499	0.2200	0.3300
4	0.6000	0.1600	0.2400
5	0.7498	0.1001	0.1501
6	0.8999	0.0401	0.0601

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	$PM_{\text{met}}/g \text{ mol}$	$PM_{\text{oxil}}/g \text{ mol}$	$PM_{\text{iso}}/g \text{ mol}$
	32.042	106.169	114.233
	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
1	0.3785	0.2596	0.3619
2	0.5973	0.1682	0.2345
3	0.7389	0.1091	0.1520
4	0.8384	0.0675	0.0941
5	0.9120	0.0367	0.0512
6	0.9688	0.0130	0.0181

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de % w_{agua} vs g_{met})

Agua/g	w_{met}/g	w_{oxil}/g	w_{iso}/g	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.04	0.23	0.3080	0.4620	0.5082	0.2054	0.2863
0.05	0.278	0.2888	0.4332	0.5712	0.1791	0.2497
0.06	0.312	0.2752	0.4128	0.6108	0.1626	0.2267

0.07	0.342	0.2632	0.3948	0.6426	0.1493	0.2081
0.08	0.367	0.2532	0.3798	0.6673	0.1390	0.1937
0.1	0.415	0.2340	0.3510	0.7105	0.1209	0.1686
0.2	0.591	0.1636	0.2454	0.8333	0.0696	0.0971
0.3	0.69	0.1240	0.1860	0.8851	0.0480	0.0669
0.4	0.758	0.0968	0.1452	0.9155	0.0353	0.0492
0.5	0.794	0.0824	0.1236	0.9302	0.0291	0.0406
0.6	0.822	0.0712	0.1068	0.9411	0.0246	0.0343
0.7	0.844	0.0624	0.0936	0.9493	0.0212	0.0295
0.8	0.862	0.0552	0.0828	0.9558	0.0185	0.0258
0.9	0.875	0.0500	0.0750	0.9603	0.0166	0.0231
1	0.885	0.0460	0.0690	0.9638	0.0151	0.0211
1.1	0.895	0.0420	0.0630	0.9672	0.0137	0.0191
1.2	0.9	0.0400	0.0600	0.9689	0.0130	0.0181

$$g_{\text{iso}} = 1.4999 g_{\text{oxil}}$$

$$w_{\text{met}} + w_{\text{iso}} + w_{\text{oxil}} = 1$$

$$w_{\text{met}} + 1.4999w_{\text{oxil}} + w_{\text{oxil}} = 1$$

$$w_{\text{met}} + 2.4999w_{\text{oxil}} = 1$$

$$w_{\text{oxil}} = (1 - w_{\text{met}}) / 2.4999$$

Sistema Binario: Isooctano + o-Xileno

w_{iso}	w_{oxil}	
0.4	0.6	
$w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.40 / 0.60 =$		0.6667

w_{iso}	$d_{\text{iso}} \text{ g/cm}^3$	w_{oxil}	$d_{\text{oxil}} \text{ g/cm}^3$
0.4	0.68781	0.6	0.87596

$$\text{densidad de la solución} = (w_{\text{iso}} \times d_{\text{iso}}) + (w_{\text{oxil}} \times d_{\text{oxil}})$$

$$\text{densidad de la solución: } \quad \mathbf{0.8007 \text{ g/cm}^3}$$

Para preparar 70 cm^3 de la solución se tiene: $\text{cm}^3 = 70$

$$w_{\text{sol}} = 70(d_{\text{sol}}) \quad w_{\text{sol}} = \mathbf{56.049 \text{ g}}$$

$$w_{\text{iso}} = w_{\text{iso}} \times w_{\text{sol}} \quad w_{\text{iso}} = \mathbf{22.420 \text{ g}}$$

$$w_{\text{oxil}} = w_{\text{oxil}} \times w_{\text{sol}} \quad w_{\text{oxil}} = \mathbf{33.629 \text{ g}}$$

Sistema Ternario

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.6667$$

$$w_{\text{iso}} = 0.6667 w_{\text{oxil}}$$

$$w_{\text{met}} + w_{\text{iso}} + w_{\text{oxil}} = 1$$

$$w_{\text{met}} + 0.6667w_{\text{oxil}} + w_{\text{oxil}} = 1 \quad w_{\text{met}} + 1.6667w_{\text{oxil}} = 1$$

$$w_{\text{oxil}} = (1 - w_{\text{met}}) / 1.6667$$

Para 10g de sistema ternario

w_{met}/g	w_{oxil}/g	w_{iso}/g	g_{met}/g	$g_{mez (mez=oxil+giso)}/g$
0.15	0.5100	0.3400	1.5	8.5
0.3	0.4200	0.2800	3	7
0.45	0.3300	0.2200	4.5	5.5
0.6	0.2400	0.1600	6	4
0.75	0.1500	0.1000	7.5	2.5
0.9	0.0600	0.0400	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria: $w_{iso} = 22.421 g$
 $w_{oxil} = 33.632 g$

Mezcla ternaria:	g_{met}/g	$g_{mez(iso+oxil)}/g$	g_{met}/g	$g_{mez(iso+oxil)}/g$
1	1.499	8.5		
2	3.002	7		
3	4.503	5.502	3'	
4	6.003	4.037		
5	7.501	2.503		
6	9.003	1		

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_1 de la jeringa/ g	P_r de la jeringa/ g	g_{agua}/g
1	5.2523	5.2013	0.0510
2	5.2013	5.0802	0.1211
3	5.4039	5.2037	0.2002
4	5.2037	4.864	0.3397
5	5.1308	4.815	0.3158
6	10.5407	8.9114	1.6293

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{iso}/g_{oxil} = 22.421 / 33.632 = 0.6667$$

$$g_{iso} = 0.6667 g_{oxil} \quad g_{oxil} + g_{iso} = g_{mez}$$

Para el primer punto

$$g_{oxil} + g_{iso} = 8.5$$

$$g_{oxil} + 0.6667g_{oxil} = 8.5 \quad \text{CTE}$$

$$1.6667 g_{oxil} = 8.5 \quad 1.6667$$

$$g_{oxil} = 8.5 / 1.6667$$

$$g_{oxil} = 5.0999$$

	g_{mez}/g	g_{met}/g	g_{oxil}/g	g_{iso}/g	g_T/g
1	8.5	1.499	5.100	3.400	9.999

2	7	3.002	4.200	2.800	10.002
3	5.502	4.503	3.301	2.201	10.005
4	4.037	6.003	2.422	1.615	10.04
5	2.503	7.501	1.502	1.001	10.004
6	1	9.003	0.600	0.400	10.003

Fracción masa:

$$w_i = g_i / g_T$$

	w_{met}	w_{oxil}	w_{iso}
1	0.1499	0.5100	0.3400
2	0.3001	0.4199	0.2800
3	0.4501	0.3299	0.2200
4	0.5979	0.2413	0.1608
5	0.7498	0.1501	0.1001
6	0.9000	0.0600	0.0400

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	$PM_{met} / g \text{ mol}$	$PM_{oxil} / g \text{ mol}$	$PM_{iso} / g \text{ mol}$
	32.042	106.169	114.233
	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
1	0.3755	0.3856	0.2389
2	0.5939	0.2508	0.1554
3	0.7362	0.1629	0.1009
4	0.8353	0.1017	0.0630
5	0.9109	0.0550	0.0341
6	0.9685	0.0195	0.0121

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de % w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	w_{met} / g	w_{oxil} / g	w_{iso} / g	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.05	0.15	0.5100	0.3400	0.3757	0.3855	0.2389
0.06	0.206	0.4764	0.3176	0.4694	0.3276	0.2030
0.07	0.24	0.4560	0.3040	0.5185	0.2973	0.1842
0.08	0.265	0.4410	0.2940	0.5514	0.2770	0.1716
0.1	0.31	0.4140	0.2760	0.6050	0.2439	0.1511
0.2	0.455	0.3270	0.2180	0.7400	0.1605	0.0995
0.3	0.562	0.2628	0.1752	0.8140	0.1149	0.0712
0.4	0.648	0.2112	0.1408	0.8626	0.0848	0.0526
0.5	0.703	0.1782	0.1188	0.8898	0.0681	0.0422
0.6	0.744	0.1536	0.1024	0.9083	0.0566	0.0351
0.7	0.777	0.1338	0.0892	0.9224	0.0479	0.0297
0.8	0.806	0.1164	0.0776	0.9341	0.0407	0.0252
0.9	0.83	0.1020	0.0680	0.9433	0.0350	0.0217
1	0.85	0.0900	0.0600	0.9508	0.0304	0.0188
1.1	0.868	0.0792	0.0528	0.9573	0.0264	0.0163
1.2	0.881	0.0714	0.0476	0.9619	0.0235	0.0146
1.3	0.89	0.0660	0.0440	0.9650	0.0216	0.0134
1.4	0.897	0.0618	0.0412	0.9674	0.0201	0.0125
1.5	0.9	0.0600	0.0400	0.9684	0.0195	0.0121

1.6 0.9 0.0600 0.0400 0.9684 0.0195 0.0121

$$g_{iso} = 0.6667 g_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 0.6667w_{oxil} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 1.6667w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 1.6667$$

Sistema Binario: Isooctano + o-Xileno

w_{iso}	w_{oxil}
0.2	0.8

$$w_{iso}/w_{oxil} = 0.20 / 0.80 = \quad \mathbf{0.2500}$$

w_{iso}	$d_{iso} \text{ g/cm}^3$	w_{oxil}	$d_{oxil} \text{ g/cm}^3$
0.2	0.68781	0.8	0.87596

$$\text{densidad de la solución} = (w_{iso} \times d_{iso}) + (w_{oxil} \times d_{oxil})$$

$$\text{densidad de la solución:} \quad \mathbf{0.8383 \text{ g/cm}^3}$$

Para preparar 70 cm³ de la solución se tiene: cm³ = 70

$$w_{sol} = 70(d_{sol}) \quad w_{sol} = \mathbf{58.683 \text{ g}}$$

$$w_{iso} = w_{iso} \times w_{sol} \quad w_{iso} = \mathbf{11.737 \text{ g}}$$

$$w_{oxil} = w_{oxil} \times w_{sol} \quad w_{oxil} = \mathbf{46.946 \text{ g}}$$

Sistema Ternario

$$w_{iso}/w_{oxil} = 0.2500$$

$$w_{iso} = 0.2500 w_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 0.2500w_{oxil} + w_{oxil} = 1 \quad w_{met} + 1.2500w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 1.2500$$

Para 10g de sistema ternario

w_{met}/ g	w_{oxil}/ g	w_{iso}/ g	g_{mez}/ g	$g_{mez} (\text{mez-goxil}+g_{iso}) / \text{g}$
0.15	0.6800	0.1700	1.5	8.5
0.3	0.5600	0.1400	3	7
0.45	0.4400	0.1100	4.5	5.5
0.6	0.3200	0.0800	6	4
0.75	0.2000	0.0500	7.5	2.5
0.9	0.0800	0.0200	9	1

Valores obtenidos experimentalmente

Mezcla binaria: $w_{iso} = 11.741 \text{ g}$

$$w_{\text{oxil}} = 46.946 \text{ g}$$

Mezcla ternaria:	$g_{\text{met}} / \text{g}$	$g_{\text{mez(iso+oxil)}} / \text{g}$	$g_{\text{met}} / \text{g}$	$g_{\text{mez(iso+oxil)}} / \text{g}$
1	1.502	8.504		
2	2.999	7.006		
3	4.503	5.507	3'	
4	6.001	4.004		
5	7.504	2.503		
6	9.001	1.001		

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa/ g	P_f de la jeringa/ g	$g_{\text{agua}} / \text{g}$	
1	5.3068	5.2427	0.0641	
2	5.2427	5.0781	0.1646	
3	5.0781	4.7883	0.2898	
4	5.2995	4.8041	0.4954	
5	5.3683	4.442	0.9263	
6	15.6064	13.3928	2.2136	6'

La composición de cada componente en la mezcla ternaria es:

$$g_{\text{iso}}/g_{\text{oxil}} = 11.741 / 46.946 = \mathbf{0.2501}$$

$$g_{\text{iso}} = 0.2501 g_{\text{oxil}} \qquad g_{\text{oxil}} + g_{\text{iso}} = g_{\text{mez}}$$

Para el primer punto

$$g_{\text{oxil}} + g_{\text{iso}} = 8.504$$

$$g_{\text{oxil}} + 0.2501g_{\text{oxil}} = 8.504 \qquad \text{CTE}$$

$$1.2501 g_{\text{oxil}} = 8.504 \qquad 1.2501$$

$$g_{\text{oxil}} = 8.504 / 1.2501$$

$$g_{\text{oxil}} = \mathbf{6.8027}$$

	$g_{\text{mez}} / \text{g}$	$g_{\text{met}} / \text{g}$	$g_{\text{oxil}} / \text{g}$	$g_{\text{iso}} / \text{g}$	g_T / g
1	8.504	1.502	6.803	1.701	10.006
2	7.006	2.999	5.604	1.402	10.005
3	5.507	4.503	4.405	1.102	10.010
4	4.004	6.001	3.203	0.801	10.005
5	2.503	7.504	2.002	0.501	10.007
6	1.001	9.001	0.801	0.200	10.002

Fracción masa:

$$w_i = g_i / g_T$$

	w_{met}	w_{oxil}	w_{iso}
1	0.1501	0.6799	0.1700
2	0.2998	0.5602	0.1401
3	0.4499	0.4401	0.1101

4	0.5998	0.3201	0.0801
5	0.7499	0.2001	0.0500
6	0.8999	0.0801	0.0200

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	PM _{met} / g mol	PM _{oxil} / g mol	PM _{iso} / g mol
	32.042	106.169	114.233
	X _{met}	X _{oxil}	X _{iso}
1	0.3725	0.5092	0.1184
2	0.5899	0.3327	0.0773
3	0.7332	0.2165	0.0503
4	0.8344	0.1344	0.0312
5	0.9097	0.0733	0.0170
6	0.9680	0.0260	0.0060

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de %w_{agua} VS g_{met})

Agua/ g	w _{met} / g	w _{oxil} / g	w _{iso} / g	X _{met}	X _{oxil}	X _{iso}
0.07	0.165	0.6679	0.1671	0.3991	0.4876	0.1133
0.08	0.18	0.6559	0.1641	0.4245	0.4669	0.1085
0.1	0.215	0.6279	0.1571	0.4793	0.4225	0.0982
0.2	0.353	0.5176	0.1294	0.6471	0.2863	0.0666
0.3	0.457	0.4344	0.1086	0.7388	0.2119	0.0493
0.4	0.534	0.3728	0.0932	0.7939	0.1673	0.0389
0.5	0.6	0.3200	0.0800	0.8345	0.1343	0.0312
0.6	0.646	0.2832	0.0708	0.8598	0.1137	0.0264
0.7	0.685	0.2520	0.0630	0.8796	0.0977	0.0227
0.8	0.717	0.2264	0.0566	0.8949	0.0853	0.0198
0.9	0.746	0.2032	0.0508	0.9080	0.0746	0.0173
1	0.769	0.1848	0.0462	0.9180	0.0666	0.0155
1.1	0.79	0.1680	0.0420	0.9267	0.0595	0.0138
1.2	0.807	0.1544	0.0386	0.9336	0.0539	0.0125
1.3	0.823	0.1416	0.0354	0.9399	0.0488	0.0113
1.4	0.838	0.1296	0.0324	0.9456	0.0441	0.0103
1.5	0.853	0.1176	0.0294	0.9512	0.0396	0.0092
1.7	0.887	0.0904	0.0226	0.9635	0.0296	0.0069
1.9	0.895	0.0840	0.0210	0.9663	0.0274	0.0064
2	0.9	0.0800	0.0200	0.9680	0.0260	0.0060
2.2	0.9	0.0800	0.0200	0.9680	0.0260	0.0060

$$g_{iso} = 0.2501 g_{oxil}$$

$$w_{met} + w_{iso} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 0.2501w_{oxil} + w_{oxil} = 1$$

$$w_{met} + 1.2501w_{oxil} = 1$$

$$w_{oxil} = (1 - w_{met}) / 1.2501$$

Sistema Binario: Metanol + o-Xileno

Para 10gr de sistema binario

g_{met}	g_{oxil}
1.5	8.5
3	7
4.5	5.5
6	4
7.5	2.5
9	1

Valores experimentales

	g_{met}	g_{oxil}
1	1.501	8.502
2	3.003	7.013
3	4.501	5.502
4	6.008	4.012
5	7.501	2.504
6	9	1.001

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa	P_f de la jeringa	g_{agua}
1	5.1158	5.0325	0.0833
2	5.0325	4.8259	0.2066
3	4.8259	4.4474	0.3785
4	5.21	4.5663	0.6437
5	10.4511	9.2284	1.2227
6	21.063	18.1166	2.9464

	g_{met}/g	g_{oxil}/g	g_T/g
1	1.501	8.502	10.003
2	3.003	7.013	10.016
3	4.501	5.502	10.003
4	6.008	4.012	10.02
5	7.501	2.504	10.005
6	9	1.001	10.001

Fracción masa:

$$w_i = g_i / g_T$$

	w_{met}	w_{oxil}	w_{iso}
1	0.1501	0.8499	0.0000
2	0.2998	0.7002	0.0000
3	0.4500	0.5500	0.0000
4	0.5996	0.4004	0.0000

5	0.7497	0.2503	0.0000
6	0.8999	0.1001	0.0000

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	PM _{met} / g mol	PM _{oxil} / g mol	PM _{iso} / g mol	
	32.042	106.169	114.233	
	X _{met}	X _{oxil}	X _{iso}	
1	0.3691	0.6309	0.0000	1.0000
2	0.5866	0.4134	0.0000	1.0000
3	0.7305	0.2695	0.0000	1.0000
4	0.8323	0.1677	0.0000	1.0000
5	0.9085	0.0915	0.0000	1.0000
6	0.9675	0.0325	0.0000	1.0000

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de %w_{agua} VS g_{met})

Agua/ g	w _{met} / g	w _{oxil} / g	w _{iso} / g	X _{met}	X _{oxil}	X _{iso}
0.09	0.161	0.8390	0.0000	0.3887	0.6113	0.0000
0.1	0.175	0.8250	0.0000	0.4127	0.5873	0.0000
0.2	0.291	0.7090	0.0000	0.5763	0.4237	0.0000
0.3	0.385	0.6150	0.0000	0.6747	0.3253	0.0000
0.4	0.466	0.5340	0.0000	0.7430	0.2570	0.0000
0.5	0.527	0.4730	0.0000	0.7869	0.2131	0.0000
0.6	0.579	0.4210	0.0000	0.8200	0.1800	0.0000
0.7	0.62	0.3800	0.0000	0.8439	0.1561	0.0000
0.8	0.654	0.3460	0.0000	0.8623	0.1377	0.0000
0.9	0.683	0.3170	0.0000	0.8771	0.1229	0.0000
1	0.707	0.2930	0.0000	0.8888	0.1112	0.0000
1.1	0.729	0.2710	0.0000	0.8991	0.1009	0.0000
1.2	0.748	0.2520	0.0000	0.9077	0.0923	0.0000
1.4	0.779	0.2210	0.0000	0.9211	0.0789	0.0000
1.6	0.809	0.1910	0.0000	0.9335	0.0665	0.0000
1.8	0.838	0.1620	0.0000	0.9449	0.0551	0.0000
2	0.855	0.1450	0.0000	0.9513	0.0487	0.0000
2.2	0.87	0.1300	0.0000	0.9568	0.0432	0.0000
2.4	0.89	0.1100	0.0000	0.9640	0.0360	0.0000
2.6	0.891	0.1090	0.0000	0.9644	0.0356	0.0000
2.8	0.899	0.1010	0.0000	0.9672	0.0328	0.0000
2.9	0.9	0.1000	0.0000	0.9676	0.0324	0.0000

Sistema Binario: Isooctano + Metanol

Para 10gr de sistema binario

g_{met} g_{iso}

9	1
7.5	2.5
6	4
4.5	5.5

Valores experimentales

	g_{met}	g_{iso}	
1	9.001	0.999	
2	7.502	2.503	
3	6.002	4.003	Inmiscible
4	4.502	5.505	Inmiscible

La cantidad de agua adicionada a cada punto para el punto de niebla es:

	P_i de la jeringa	P_f de la jeringa	g_{agua}
1	5.3071	4.5113	0.7958
2	5.3288	5.1805	0.1483
3			

	g_{met}/g	g_{iso}/g	g_T/g
1	9.001	0.999	10
2	7.502	2.503	10.005
3			

Fracción masa:

$$w_i = g_i / g_T$$

	w_{met}	w_{oxil}	w_{iso}
1	0.9001	0	0.0999
2	0.7498	0	0.2502
3			

Fracción molar: $x_i = (w_i/PM_i) / (w_i/PM_i) + (w_j/PM_j) + (w_k/PM_k)$

	$PM_{met}/g\ mol$	$PM_{oxil}/g\ mol$	$PM_{iso}/g\ mol$	
	32.042	106.169	114.233	
	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}	
1	0.9698	0.0000	0.0302	1.0000
2	0.9144	0.0000	0.0856	1.0000
3				

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de % w_{agua} vs g_{met})

Agua/g	w_{met}/g	w_{oxil}/g	w_{iso}/g	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.2	0.727	0.000	0.2730	0.9047	0.0000	0.0953
0.3	0.77	0.000	0.2300	0.9227	0.0000	0.0773
0.4	0.807	0.000	0.1930	0.9371	0.0000	0.0629

0.5	0.837	0.000	0.1630	0.9482	0.0000	0.0518
0.6	0.863	0.000	0.1370	0.9574	0.0000	0.0426
0.7	0.887	0.000	0.1130	0.9655	0.0000	0.0345

Resumen

LINEAS DE TOLERANCIA DE AGUA

Sistema: Isooctano + Metanol + o-Xileno T = 308.15 K

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.80 / 0.20 =$$

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de % w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	w_{met} / g	w_{oxil} / g	w_{iso} / g	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.02	0.29	0.1420	0.5680	0.5892	0.0871	0.3237
0.03	0.39	0.1220	0.4881	0.6918	0.0653	0.2429
0.04	0.453	0.1094	0.4377	0.7441	0.0542	0.2017
0.05	0.492	0.1016	0.4065	0.7727	0.0482	0.1791
0.06	0.523	0.0954	0.3817	0.7938	0.0437	0.1625
0.07	0.55	0.0900	0.3601	0.8110	0.0401	0.1489
0.08	0.573	0.0854	0.3417	0.8249	0.0371	0.1380
0.1	0.607	0.0786	0.3145	0.8443	0.0330	0.1227
0.2	0.705	0.0590	0.2361	0.8935	0.0226	0.0839
0.3	0.76	0.0480	0.1921	0.9175	0.0175	0.0650
0.4	0.795	0.0410	0.1640	0.9316	0.0145	0.0539
0.5	0.822	0.0356	0.1424	0.9419	0.0123	0.0458
0.6	0.843	0.0314	0.1256	0.9496	0.0107	0.0397
0.7	0.861	0.0278	0.1112	0.9560	0.0093	0.0346
0.8	0.874	0.0252	0.1008	0.9606	0.0084	0.0311
0.9	0.886	0.0228	0.0912	0.9646	0.0075	0.0279
1	0.895	0.0210	0.0840	0.9677	0.0069	0.0255
1.1	0.9	0.0200	0.0800	0.9693	0.0065	0.0242

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.60 / 0.40 =$$

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de % w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	w_{met} / g	w_{oxil} / g	w_{iso} / g	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.04	0.23	0.3080	0.4620	0.5082	0.2054	0.2863
0.05	0.278	0.2888	0.4332	0.5712	0.1791	0.2497
0.06	0.312	0.2752	0.4128	0.6108	0.1626	0.2267
0.07	0.342	0.2632	0.3948	0.6426	0.1493	0.2081
0.08	0.367	0.2532	0.3798	0.6673	0.1390	0.1937
0.1	0.415	0.2340	0.3510	0.7105	0.1209	0.1686
0.2	0.591	0.1636	0.2454	0.8333	0.0696	0.0971
0.3	0.69	0.1240	0.1860	0.8851	0.0480	0.0669
0.4	0.758	0.0968	0.1452	0.9155	0.0353	0.0492
0.5	0.794	0.0824	0.1236	0.9302	0.0291	0.0406
0.6	0.822	0.0712	0.1068	0.9411	0.0246	0.0343
0.7	0.844	0.0624	0.0936	0.9493	0.0212	0.0295
0.8	0.862	0.0552	0.0828	0.9558	0.0185	0.0258

0.9	0.875	0.0500	0.0750	0.9603	0.0166	0.0231
1	0.885	0.0460	0.0690	0.9638	0.0151	0.0211
1.1	0.895	0.0420	0.0630	0.9672	0.0137	0.0191
1.2	0.9	0.0400	0.0600	0.9689	0.0130	0.0181

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.40 / 0.60 =$$

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de % w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	w_{met} / g	w_{oxil} / g	w_{iso} / g	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.05	0.15	0.5100	0.3400	0.3757	0.3855	0.2389
0.06	0.206	0.4764	0.3176	0.4694	0.3276	0.2030
0.07	0.24	0.4560	0.3040	0.5185	0.2973	0.1842
0.08	0.265	0.4410	0.2940	0.5514	0.2770	0.1716
0.1	0.31	0.4140	0.2760	0.6050	0.2439	0.1511
0.2	0.455	0.3270	0.2180	0.7400	0.1605	0.0995
0.3	0.562	0.2628	0.1752	0.8140	0.1149	0.0712
0.4	0.648	0.2112	0.1408	0.8626	0.0848	0.0526
0.5	0.703	0.1782	0.1188	0.8898	0.0681	0.0422
0.6	0.744	0.1536	0.1024	0.9083	0.0566	0.0351
0.7	0.777	0.1338	0.0892	0.9224	0.0479	0.0297
0.8	0.806	0.1164	0.0776	0.9341	0.0407	0.0252
0.9	0.83	0.1020	0.0680	0.9433	0.0350	0.0217
1	0.85	0.0900	0.0600	0.9508	0.0304	0.0188
1.1	0.868	0.0792	0.0528	0.9573	0.0264	0.0163
1.2	0.881	0.0714	0.0476	0.9619	0.0235	0.0146
1.3	0.89	0.0660	0.0440	0.9650	0.0216	0.0134
1.4	0.897	0.0618	0.0412	0.9674	0.0201	0.0125
1.5	0.9	0.0600	0.0400	0.9684	0.0195	0.0121
1.6	0.9	0.0600	0.0400	0.9684	0.0195	0.0121

$$w_{\text{iso}}/w_{\text{oxil}} = 0.20 / 0.80 =$$

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de % w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	w_{met} / g	w_{oxil} / g	w_{iso} / g	x_{met}	x_{oxil}	x_{iso}
0.07	0.165	0.6679	0.1671	0.3991	0.4876	0.1133
0.08	0.18	0.6559	0.1641	0.4245	0.4669	0.1085
0.1	0.215	0.6279	0.1571	0.4793	0.4225	0.0982
0.2	0.353	0.5176	0.1294	0.6471	0.2863	0.0666
0.3	0.457	0.4344	0.1086	0.7388	0.2119	0.0493
0.4	0.534	0.3728	0.0932	0.7939	0.1673	0.0389
0.5	0.6	0.3200	0.0800	0.8345	0.1343	0.0312
0.6	0.646	0.2832	0.0708	0.8598	0.1137	0.0264
0.7	0.685	0.2520	0.0630	0.8796	0.0977	0.0227
0.8	0.717	0.2264	0.0566	0.8949	0.0853	0.0198
0.9	0.746	0.2032	0.0508	0.9080	0.0746	0.0173
1	0.769	0.1848	0.0462	0.9180	0.0666	0.0155
1.1	0.79	0.1680	0.0420	0.9267	0.0595	0.0138
1.2	0.807	0.1544	0.0386	0.9336	0.0539	0.0125
1.3	0.823	0.1416	0.0354	0.9399	0.0488	0.0113
1.4	0.838	0.1296	0.0324	0.9456	0.0441	0.0103

1.5	0.853	0.1176	0.0294	0.9512	0.0396	0.0092
1.7	0.887	0.0904	0.0226	0.9635	0.0296	0.0069
1.9	0.895	0.0840	0.0210	0.9663	0.0274	0.0064
2	0.9	0.0800	0.0200	0.9680	0.0260	0.0060
2.2	0.9	0.0800	0.0200	0.9680	0.0260	0.0060

Sistema Binario: Metanol + o-Xileno

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de %w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	w _{met} / g	w _{oxil} / g	w _{iso} / g	X _{met}	X _{oxil}	X _{iso}
0.09	0.161	0.8390	0.0000	0.3887	0.6113	0.0000
0.1	0.175	0.8250	0.0000	0.4127	0.5873	0.0000
0.2	0.291	0.7090	0.0000	0.5763	0.4237	0.0000
0.3	0.385	0.6150	0.0000	0.6747	0.3253	0.0000
0.4	0.466	0.5340	0.0000	0.7430	0.2570	0.0000
0.5	0.527	0.4730	0.0000	0.7869	0.2131	0.0000
0.6	0.579	0.4210	0.0000	0.8200	0.1800	0.0000
0.7	0.62	0.3800	0.0000	0.8439	0.1561	0.0000
0.8	0.654	0.3460	0.0000	0.8623	0.1377	0.0000
0.9	0.683	0.3170	0.0000	0.8771	0.1229	0.0000
1	0.707	0.2930	0.0000	0.8888	0.1112	0.0000
1.1	0.729	0.2710	0.0000	0.8991	0.1009	0.0000
1.2	0.748	0.2520	0.0000	0.9077	0.0923	0.0000
1.4	0.779	0.2210	0.0000	0.9211	0.0789	0.0000
1.6	0.809	0.1910	0.0000	0.9335	0.0665	0.0000
1.8	0.838	0.1620	0.0000	0.9449	0.0551	0.0000
2	0.855	0.1450	0.0000	0.9513	0.0487	0.0000
2.2	0.87	0.1300	0.0000	0.9568	0.0432	0.0000
2.4	0.89	0.1100	0.0000	0.9640	0.0360	0.0000
2.6	0.891	0.1090	0.0000	0.9644	0.0356	0.0000
2.8	0.899	0.1010	0.0000	0.9672	0.0328	0.0000
2.9	0.9	0.1000	0.0000	0.9676	0.0324	0.0000

Sistema Binario: Isooctano + Metanol

Líneas de tolerancia (obtenidas a partir de la gráfica de %w_{agua} vs g_{met})

Agua/ g	w _{met} / g	w _{oxil} / g	w _{iso} / g	X _{met}	X _{oxil}	X _{iso}
0.2	0.727	0.000	0.2730	0.9047	0.0000	0.0953
0.3	0.77	0.000	0.2300	0.9227	0.0000	0.0773
0.4	0.807	0.000	0.1930	0.9371	0.0000	0.0629
0.5	0.837	0.000	0.1630	0.9482	0.0000	0.0518
0.6	0.863	0.000	0.1370	0.9574	0.0000	0.0426
0.7	0.887	0.000	0.1130	0.9655	0.0000	0.0345



Apéndice V
Resultados divulgados



APÉNDICE V

Resultados Divulgados

Publicaciones sobre el Tema

Artículos Internacionales

Titulo: Liquid-liquid phase diagrams of ternary systems as a function of temperature: isooctane + aromatic + metanol with and without water.
 Autores: B. E. García-Flores G. Galicia-Aguilar, R. Eustaquio-Rincón, Arturo Trejo.
 Revista: Fluid Phase Equilibria 185 (2001) 275-293

Citas De Doz MBG, Bonatti CM. Solimo HN.
 Liquid +liquid equilibria of ternary and quaternary systems with two hydrocarbons, and alcohol and water at T=303.15 K. Systems containing cyclohexane, benzene, methanol and water.
 Journal of Chemical Thermodynamics. 35, 2003, 825-837.

Ghanadzadeh H, Ghanadzadeh A.
 (Liquid-liquid) equilibria in (water + ethanol + 2-ethyl-1-hexanol) at T = (298.2, 303.2, 308.2 and 313.2) K
 Journal of Chemical Thermodynamics. 35, 2003, 1393-1401

Ghanadzadeh H, Ghanadzadeh A.
 (Liquid-liquid) phase behavior for systems containing (aromatic + TBA + methylcyclohexane)
 Journal of Chemical Thermodynamics. 36, 2004, 161-165

Titulo: Liquid-liquid equilibria for pseudoternary systems: isooctane - benzene - (methanol + water)
 Autores: Blanca Estela García-Flores, Monica Gramajo de Doz, and Arturo Trejo
 Revista: Fluid Phase Equilibria (**Aceptado**). Junio 26, 2004

Artículos Nacionales

Titulo: Equilibrio líquido-líquido de compuestos representativos de la gasolina y metanol para nuevas formulaciones de gasolina.
 Autores: Blanca E. García Flores, Gaudencio Eliosa Jiménez y Arturo Trejo Rodríguez.
 Revista: Revista del IMIQ, Año XXXIX, Vol, 3-4, Marzo-Abril, 1998, pp. 16-20.

Congresos Nacionales

- Titulo: Equilibrio líquido-líquido ternario de compuestos oxigenados.
Autores: Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.
Evento: XI Coloquio Anual de Termodinámica.
Lugar: IPN, México D.F.
Fecha: Septiembre 1996.
- Titulo: Estudios de diagramas de fases líquido-líquido de sistemas de interés en la formulación de gasolinas oxigenadas.
Autores: Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.
Evento: XXXVI Convención Nacional del IMIQ
Lugar: Monterrey N.L.
Fecha: Septiembre 1996.
- Titulo: Equilibrio líquido-líquido de compuestos representativos de la gasolina y metanol para nuevas formulaciones de gasolina.
Autores: Blanca Estela García Flores, Gaudencio Eliosa Jiménez y Arturo Trejo.
Evento: XXXVII Convención Nacional del IMIQ
Lugar: Coatzacoalcos, Ver.
Fecha: Septiembre 1997.
- Titulo: Equilibrio líquido-líquido isotérmico de sistemas ternarios.
Autores: Gaudencio Eliosa Jiménez, Gonzalo Galicia Aguilar, Blanca E. García Flores y Arturo Tejo.
Evento: XII Coloquio Anual de Termodinámica
Lugar: UAM Iztapalapa, México D.F.
Fecha: Septiembre de 1997
- Titulo: Efecto del agua sobre la región de miscibilidad de sistemas ternarios.
Autores: Blanca Estela García Flores, Mónica Gramajo de Doz y Arturo Trejo.
Evento: XIII Coloquio Anual de Termodinámica.
Lugar: UDLA Cholula Pue.
Fecha: Septiembre de 1998.
- Titulo: Diagramas de fases líquido-líquido de sistemas ternarios
Autores: José Luis Guerrero Leal, Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.
Evento: XIV Coloquio Anual de Termodinámica.
Lugar: BUAP, Puebla, Pue.
Fecha: Septiembre de 1999.
- Titulo: Equilibrio de fases líquido-líquido de sistemas multicomponentes
Autores: Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.
Evento: XVII Congreso Anual de Termodinámica.

Lugar: México D.F.
 Fecha: Septiembre de 2002.

Congresos Internacionales

Titulo: Equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios: isooctano + metanol + hidrocarburo aromático a 283.15 K.
 Autores: G. Galicia A., G.F. Elios J., B.E. García F. y A. Tejo R.
 Evento: 3^{er} International Symposium of the School of Chemical Engineering.
 Lugar: IPN ESQUIE, México D.F.
 Fecha: Mayo, 1998.

Titulo: Equilibrio líquido-líquido de los sistemas ternarios metanol-benceno-isooctano y metanol-p-xileno-isooctano a 303.15 y 308.15 K.
 Autores: Monica Gramajo, Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.
 Evento: V Conferencia Iberoamericana sobre equilibrio entre fases para el diseño de procesos. EQUIFASE 99
 Lugar: Vigo España.
 Fecha: Junio de 1999.

Titulo: Liquid-liquid phase diagrams of multicomponent systems as a function of temperature.
 Autores: Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.
 Evento: Fourteenth Symposium on Thermophysical Properties
 Lugar: Boulder, Colorado USA
 Fecha: Junio, 2000

Titulo: Interfacial tension of multicomponent systems, at 298.15 K.
 Autores: Blanca Estela García Flores, Jacinto Aguila Hernández y Arturo Trejo.
 Evento: 14th SIS Surfactants in Solution Symposium.
 Lugar: Barcelona, España.
 Fecha: Junio, 2002.

Titulo: Reformulation of gasoline: liquid-liquid phase equilibria and solubilization phenomena.
 Autores: Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.
 Evento: Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties.
 Lugar: Boulder, Colorado USA
 Fecha: Junio, 2003

Memorias en Congresos Nacionales

Titulo: Equilibrio líquido-líquido ternario de compuestos oxigenados.
 Autores: Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.

- Evento: XI Coloquio Anual de Termodinámica.
Lugar: IPN, México D.F.
Fecha: Septiembre 1996.
pp. 5-10
- Titulo: Estudios de diagramas de fases líquido-líquido de sistemas de interés en la formulación de gasolinas oxigenadas.
Autores: Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.
Evento: XXXVI Convención Nacional del IMIQ
Lugar: Monterrey N.L.
Fecha: Septiembre 1996, Memorias en disco compacto, documento PDF en la sesión poster VP-4.
- Titulo: Equilibrio líquido-líquido de compuestos representativos de la gasolina y metanol para nuevas formulaciones de gasolina.
Autores: Blanca Estela García Flores, Gaudencio Eliosa Jiménez y Arturo Trejo.
Evento: XXXVII Convención Nacional del IMIQ y ExpoIMIQ,
Lugar: Coatzacoalcos, Ver.
Fecha: Septiembre 1997, Memorias en disco compacto, documento PDF JT-1-1.
- Titulo: Equilibrio líquido-líquido isotérmico de sistemas ternarios.
Autores: Gaudencio Eliosa Jiménez, Gonzalo Galicia Aguilar, Blanca E. García Flores y Arturo Tejo.
Evento: XII Coloquio Anual de Termodinámica
Lugar: UAM Iztapalapa, México D.F.
Fecha: Septiembre de 1997
pp. 175-179
- Titulo: Efecto del agua sobre la región de miscibilidad de sistemas ternarios.
Autores: Blanca Estela García Flores, Mónica Gramajo de Doz y Arturo Trejo.
Evento: XIII Coloquio Anual de Termodinámica.
Lugar: UDLA Cholula Pue.
Fecha: Septiembre de 1998.
pp. 152-157.
- Titulo: Diagramas de fases líquido-líquido de sistemas ternarios
Autores: José Luis Guerrero Leal, Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.
Evento: XIV Coloquio Anual de Termodinámica.
Lugar: BUAP, Puebla, Pue.
Fecha: Septiembre de 1999.
pp. 124-132

Titulo: Equilibrio de fases líquido-líquido de sistemas multicomponentes
 Autores: Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.
 Evento: XVII Congreso Anual de Termodinámica.
 Lugar: México D.F.
 Fecha: Septiembre de 2002.
 pp. 230-236. Memorias en disco compacto

Memorias en Congresos Internacionales

Titulo: Equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios: isooctano + metanol + hidrocarburo aromático a 283.15 K.
 Autores: G. Galicia A., G.F. Eliosa J., B.E. García F. y A. Trejo R.
 Evento: 3^{er} International Symposium of the School of Chemical Engineering.
 Lugar: IPN ESQUIE, México D.F.
 Fecha: Mayo, 1998, (Memorias)
 pp 201-213

Titulo: Equilibrio líquido-líquido de los sistemas ternarios metanol-benceno-isooctano y metanol-p-xileno-isooctano a 303.15 y 308.15 K.
 Autores: Monica Gramajo, Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.
 Evento: V Conferencia Iberoamericana sobre equilibrio entre fases para el diseño de procesos. EQUIFASE 99,
 Lugar: Vigo España. Editores: José Tojo y Alberto Arce. Tomo 1
 Fecha: Junio de 1999. (Memorias)
 pp. 22-27

Titulo: Liquid-liquid phase diagrams of multicomponent systems as a function of temperature.
 Autores: Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.
 Evento: Fourteenth Symposium on Thermophysical Properties
 Lugar: Boulder, Colorado USA
 Fecha: Junio, 2000
 pp. S/N

Patentes

Denominación o título: Aparato y procedimiento para determinar el equilibrio de fases líquido-líquido de sistemas multicomponentes.
 (PATENTE)
 Institución solicitante de la invención: IMP
 Inventores: Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.
 No. de expediente ante el Instituto Mexicano de la Propiedad: PA/a/2003/011986
 Año: 2003

Descripción	Esta patente está relacionada con un aparato y procedimiento para la determinación experimental precisa y exacta de datos de concentración del equilibrio de fases líquido-líquido de sistemas binarios y multicomponentes en un amplio intervalo de temperatura de la región de miscibilidad parcial. Los diagramas de fases líquido-líquido son de interés científico y tecnológico para la selección de mejores disolventes - no tóxicos, más eficientes, más baratos, menos corrosivos, más selectivos - para los procesos de extracción en fase líquida y para conocer la solubilidad de diferentes compuestos químicos.
Uso:	Determinación experimental de diagramas de fases líquido-líquido de sistemas binarios y multicomponentes.

Derechos de Autor

Denominación o título:	Metodología para la determinación del equilibrio de fases líquido-líquido o líquido-vapor de sistemas binarios y multicomponentes por cromatografía de gases empleando la técnica del estándar interno.
Institución solicitante de la invención:	Instituto Mexicano del Petróleo
Inventores:	Blanca Estela García Flores y Arturo Trejo.
No. de expediente ante el Instituto Mexicano de la Propiedad:	Registrado, Mayo 2004

Tesis Adicionales

Alumno	Gonzalo Galicia Aguilar
Grado	Licenciatura
Título	Determinación experimental y correlación del equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios a 283.15 K
Escuela	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería. Puebla, Pue. Octubre de 1998