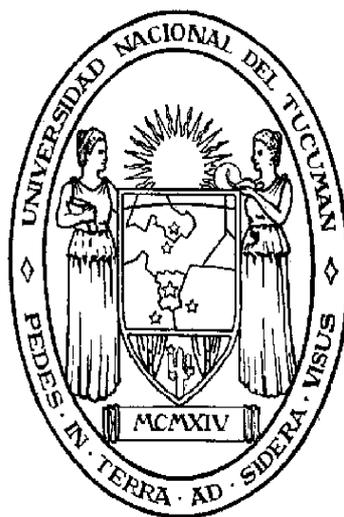


Universidad Nacional de Tucumán
Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología
Departamento de Física
Laboratorio de Fisicoquímica



**“Equilibrio Líquido – Líquido del Sistema
Metanol + Hidrocarburos. Naftas Reformuladas””**

BUF. Veliz Jonatán Hernán
Tesis de licenciatura en Física
Año 2012

El presente trabajo de Tesis se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán para optar al grado de Licenciado en Física. Dicho trabajo fue realizado en el Laboratorio de Físicoquímica del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Tucumán con financiamiento proveniente de diversos proyectos de investigación por parte del Consejo de Investigaciones de la Universidad Nacional de Tucumán (SCAIT) y de la Secretaría de Políticas Universitarias de la Nación a los cuales se agradece su aporte sin el cual este plan de trabajo no hubiera sido posible. El tesista agradece al Consejo Interuniversitario Nacional, CIN.

BUF. Jonatán Hernán Veliz

Tesista

Dra. Mónica Beatriz Gramajo

Director



Año 2012

TRABAJO DE GRADO TITULADO:

“Equilibrio Líquido – Líquido del Sistemas Metanol +
Hidrocarburos. Naftas Reformuladas.”

TESISTA:

BUF. Jonatan Hernán Veliz

DIRECTORA:

Dra. Mónica Beatriz Gramajo

JURADO:

Dra. Ana Cleliz Gomez Marigliano

Dra. Mónica Cecilia Tirado

Dra. Mónica Beatriz Gramajo

RESUMEN

Objetivos Generales:

El objetivo general de esta Tesis es estudiar experimentalmente el comportamiento del metanol (aditivo oxigenado) en hidrocarburos contenidos en naftas comerciales mediante Equilibrio líquido-líquido ternario, con la finalidad de conocer la región de miscibilidad parcial entre metanol e hidrocarburos saturados y la menor concentración de hidrocarburos aromático que evitaría la separación de fases. Si bien es cierto que la mezcla de dos hidrocarburos dista mucho de ser una nafta, dichas mezclas pueden representarla satisfactoriamente sin perder, por ello, la generalidad requerida.

Estos estudios son importantes para lograr naftas reformuladas que puedan cumplir con los requerimientos de las legislaciones específicas sobre combustibles y para atender al mejoramiento del medio ambiente. La sustitución de los éteres como compuestos oxigenados en las naftas reformuladas es una exigencia del futuro próximo, debido a que estos éteres contaminan las aguas superficiales y subterráneas y están siendo prohibidos. La USA-EPA recomienda su sustitución por alcoholes, principalmente etanol, pero el metanol también puede ser empleado. Se prevé como medio de transferencia de los resultados, la publicación de un artículo en revistas con referato y circulación internacional, así como la presentación de los resultados previos en Congresos específicos.

Introducción:

Importantes modificaciones en composición se realizaron en las naftas para motores de combustión interna. Estos cambios se introdujeron para ajustarlas a las normativas que deben cumplir para que conduzcan a una mejor calidad del aire y acompañar la evolución de los motores. Dichas normativas incluyen limitaciones en el contenido máximo de: azufre, benceno y aromáticos en general, olefinas, gomás, plomo y componentes livianos (butanos), así como la eliminación del plomo tetraetilo usado antiguamente como antidetonante. A tal fin, la USA-EPA (USA-Environmental Protection Agency) impuso el requerimiento del 2% en masa de oxígeno en gasolina o naftas reformuladas [1-5].

Diversos compuestos oxigenados pueden emplearse para lograr estos requerimientos siendo los principales alcoholes y éteres, porque presentan alto poder antidetonante, evitando el uso de agentes tóxicos alquilados y proporcionando gasolinas con alto octanaje.

Adicionalmente, tales compuestos oxigenados pueden obtenerse de materias prima que no incluya al petróleo y, consecuentemente, extiende las fuentes comerciales de combustibles no renovables. A tal fin pueden emplearse los siguientes compuestos oxigenados [6-11]: Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Isopropanol (IPA), Alcohol tert-Butílico (TBA), 2-Butanol (SBA), Alcohol isobutílico (IBA), Metil tert-butil éter (MTBE), Metil tert-amil éter (TAME), Etil tert-butil éter (ETBE), Diisopropil éter (DIPE).

Los más difundidos y que están actualmente en uso en varias partes del mundo son el MTBE y ETBE [12], siendo el MTBE el más empleado en América y ETBE en la Unión Europea. Sin embargo, el MTBE (así como ETBE, en menor medida) presenta el inconveniente de su relativamente elevada solubilidad con agua, que provoca contaminación de aguas superficiales y subterráneas. Por ello la EPA recomienda emplear Alcoholes.

La presión de vapor Reid (RVP) [13] de los alcoholes es menor que el de la gasolina. Podría esperarse entonces que la adición de alcohol disminuya la RVP de la mezcla. Sin embargo, ésta aumenta debido a que el alcohol es más polar que los hidrocarburos de la gasolina, lo cual limita su aplicación. Además, la alta solubilidad de los alcoholes en agua puede provocar la

disminución del contenido de oxígeno en las naftas reformuladas, en caso que importante cantidad de agua esté presente en los tanques de almacenaje de combustibles [14]. A pesar de ello, por su alto octanaje y su producción económica, metanol y etanol son oxigenados alternativos apropiados para ser adicionados a las naftas. Aunque el etanol es recomendado por EPA, el metanol es atractivo porque puede producirse económicamente a partir de gas natural, carbón y otros materiales orgánicos [15]. Por ello, será objeto de estudio en este Trabajo.

Uno de los inconvenientes que presenta el metanol es su miscibilidad parcial con hidrocarburos saturados, no así con aromáticos u olefinas. Es bien conocido que la miscibilidad de un compuesto en una dada mezcla se modifica por el agregado de otro. Por ello, esta miscibilidad parcial depende de la presencia de hidrocarburos aromáticos, siendo completamente miscible si la concentración de estos últimos es elevada. Sin embargo, el contenido de aromáticos está siendo cada vez más reducido debido a su potencial efecto cancerígeno. Por tanto, si disminuyera suficientemente en el futuro, la mezcla (gasolina + metanol) podría presentar miscibilidad parcial con el consiguiente inconveniente para ser empleada como combustible en motores de combustión interna.

Por ello, es imprescindible obtener resultados experimentales de equilibrio líquido-líquido de sistemas compuestos por metanol y diferentes hidrocarburos representativos de las gasolinas, de manera de establecer el intervalo de concentraciones de aromáticos que evite la separación de fases [16]. Adicionalmente, los datos obtenidos son necesarios para el diseño de plantas industriales y en la simulación de procesos.

Metodología y Cronograma:

Estudiar el equilibrio líquido-líquido de sistemas constituidos por metanol + hidrocarburo parafínico + hidrocarburo aromático, con la finalidad de determinar la región de miscibilidad parcial de dicho alcohol con los hidrocarburos y así definir el contenido mínimo de aromáticos para que no se produzca separación de fases. El sistema que será ensayado : $\{w_1 \text{ CH}_4\text{O} + w_2 \text{ C}_7\text{H}_8 + w_3 \text{ C}_7\text{H}_{14}\}$

La metodología aplicada para conseguir estos propósitos será la siguiente:

- Selección de los componentes a utilizar de acuerdo a los objetivos perseguidos y análisis de su pureza.
- Preparación de mezclas ternarias de composición global conocida.
- Obtención de las condiciones para alcanzar el equilibrio líquido-líquido.
- Determinación de la composición de las fases conjugadas por cromatografía en fase gaseosa, empleando el método del estándar interno para su cuantificación.
- Procesamiento de los resultados experimentales
- Correlación de los datos de ELL de los sistemas ternarios estudiados con los modelos UNIQUAC y NRTL, así como predichos con el modelo UNIFAC.
- Representación de concentraciones de equilibrio en diagramas ternarios.

La obtención de los diagramas de equilibrios se llevará a cabo en un único experimento, hallándose simultáneamente la curva binodal y las líneas de unión para los sistemas ternarios.

Para analizar todos los componentes en ambas fases conjugadas, dada su naturaleza y la cantidad de análisis a llevar a cabo, la cromatografía en fase gaseosa será la opción a adoptar. En primer término, porque permite determinar las concentraciones de cada especie química involucrada en ambas fases conjugadas en un único experimento, reduciendo de esta manera el tiempo de cada ensayo y, en segundo, porque posee buena repetitividad y exactitud en las determinaciones.

Sistemas Ternarios:

Determinación de la curva de solubilidad y líneas de unión: la determinación de la curva de solubilidad y de las líneas de unión se realizará en forma simultánea. Para ello, se dispone de un sistema termostático de diseño propio constituido por una cámara de acrílico transparente, que posee diversas perforaciones en donde se colocan varios viales con tapa y septa que contiene, en cada uno de ellos, una barra agitadora recubierta de Teflón [17]. Todo el conjunto se coloca sobre agitadores electromagnéticos multipuntos que permite homogeneizar las mezclas contenidas en los viales, agitándolas durante al menos 24 horas para que alcancen el equilibrio. Después de decantar por otras 24 horas, se analizarán ambas fases por cromatografía en fase gaseosa con un cromatógrafo Hewlett Packard, HP6890 Plus con detector FID y TCD, inyector automático y automuestreador existente en el laboratorio. Las composiciones serán obtenidas por el método del estándar interno, para lo cual habrá que determinar previamente cuál especie química puede ser utilizada con esta finalidad. Dicho método implica la obtención de curvas de calibración para cada componente del sistema ternario. Se usarán microviales con tapa y septa, empleando el software cromatográfico contenido en la Chemstation ligada al cromatógrafo.

Obtención del punto de pliegue: La obtención del punto en el cual las composiciones de ambas fases en equilibrio se tornan idénticas se realizará a través de correlaciones empíricas, tales como las de Othmer y Tobias [18] o la de Hand [19], con los datos de líneas de unión obtenidos.

Bibliografía:

1. Davis B., 1992. "Adventure in clean air act amendments implementation". *Hydrocarbon Processing*, May, p. 91-94.
2. González R., 1992. "Will ethanol work". *Hydrocarbon Processing*, Nov., p. 23.
3. Jezak A. 1994. "C5 alkylate: A superior blending component". *Hydrocarbon Processing*, Feb. P. 47-50.
4. Rhodes A. 1994. "U.S. Reformulate gasoline rule complex, confusing". *Oil & Gas Journal*, Jan. 17, p. 16-20.
5. Boletín MONITEC, 1996, Vol. 2, Núm. 12, Marzo.
6. Nakamura D. 1993. "Is MTBE losing its popularity?" *Hydrocarbon Processing*, September, p. 19.
7. Unzelman G. 1989. "Ethers will play larger roles in octane, environmental species for gasoline blends". *Oil & Gas journal*, April 17, p. 44-49.
8. Unzelman G. 1993. "Ethers have good gasoline-blending attributes". *Oil & Gas journal*, April 10, p. 33-37.
9. Unzelman G. 1993. "More insight on ethers for RFG". *Fuel Reformulation*, November/December, p. 37-40.
10. Hesse R., Anderson N. Y Hallberg D. 1993. "Showing commercial promise: manufacturing ethanol, methanol and their ethers within the same complex". *Fuel Reformulation*, March/April, p. 50-57.
11. Piel W. 1994. "Diversify future fuels needs with ethers". *Fuel Reformulation*, March/April, p. 28-33.
12. Pigott W. 1982. "Oxygenates and future demands for transport fuels" *Institute of Petroleum*, p. 1-17.
13. ASTM Designation: D-323-90, 1990. "Standard method for vapor pressure of gasoline oxygenated blends (Dry method)", April 15.

14. Mónica Gramajo de Doz, Carlos M. Bonatti y Horacio N. Sólido. "Water Tolerance and Ethanol concentration in Ethanol – Gasoline Fuels at three Temperatures". *Energy & Fuels*, 18, 334-337 (2004). ISSN: 0887-0624.
15. Ruzicka V., Frydova R. Y Novak J. 1986. "Liquid-Liquid equilibrium in methanol + gasoline blends". *Fluid Phase Equilib.*, 32, 27-47.
16. Blanca Estela García – Flores, Mónica Gramajo de Doz y Arturo Trejo. "Liquid-Liquid equilibria for pseudoternary systems: isooctane-benzene-(methanol + water)". *Fluid Phase Equilibria*, 230, 121-130 (2005). ISSN: 0378-3812.
17. M. Gramajo de Doz, C. Bonatti, N. Barnes y H.N. Sólido. "Liquid-Liquid equilibria of ternary and quaternary systems including 2,2,4-trimethylpentane, benzene, ethanol, and water at 303K". *Separation Science and Technology*, 37,245-260 (2002). ISSN: 0149-6395.
18. Othmer D. F. Y Tobias P. E. 1942. *Ind. Eng. Chem.*, 34, 693-696.
19. Hand D. B. 1930. *J. Phys. Chem.*, 34, 1961-2000.

SUMMARY

General Purposes

The overall objective of this thesis is to study experimentally the behavior of methanol (oxygenated additive) in hydrocarbons in gasolines using ternary liquid-liquid equilibrium, in order to know the region of partial miscibility between methanol and saturated hydrocarbons and the lowest concentration of aromatic hydrocarbons that prevent phase separation. While the mixture of two hydrocarbons is far from a naphtha, such mixtures can represent satisfactorily without losing therefore required generality.

These studies are important for reformulated gasoline that can meet the requirements of specific legislation to address the fuel and environmental improvement. The substitution of ethers as oxygenates in reformulated gasoline is a requirement of the future, because these ethers contaminate surface water and groundwater are being banned. The US-EPA recommended substitution of alcohols, especially ethanol, methanol but also can be employed. It is envisaged as a means of transferring the results, the publication of an article in refereed journals and international circulation, and the presentation of previous results in specific Congresses.

Introduction:

Significant changes were made in the composition for gasoline internal combustion engines. These changes were made to conform to the regulations that must be met for leading to better air quality and the changes over the engines. These regulations include restrictions on the maximum content of sulfur, benzene and aromatics in general, olefins, rubber, lead and light components (butane), and the elimination of tetraethyl lead as antiknock formerly used. To this end, the USA-EPA (Environmental Protection Agency-USA) imposed the requirement of 2% by mass of oxygen in gasoline or reformulated gasoline [1-5].

Various oxygenates can be employed to achieve these requirements being alcohols and ethers major because at high antiknock power, avoiding the use of toxic agents and alkylated providing high-octane gasolines.

Additionally, such oxygenates obtainable raw materials including no oil and, therefore, extends commercial sources of renewable fuels. To this end the following can be used oxygenates [6-11]: Methanol (MeOH), ethanol (EtOH), isopropanol (IPA), tert-butyl alcohol (TBA), 2-Butanol (SBA), isobutyl alcohol (IBA), methyl tert-butyl ether (MTBE), tert amyl methyl ether (TAME), ethyl tert-butyl ether (ETBE), diisopropyl ether (DIPE).

The most widely spread and are currently in use in various parts of the world are MTBE and ETBE [12], being the most used MTBE and ETBE in America in the European Union. However, MTBE (ETBE and, to a lesser extent) has the drawback of its relatively high solubility in water, which causes contamination of surface and groundwater. Therefore, the EPA recommends using alcohols.

The Reid vapor pressure (RVP) [13] of the alcohol is smaller than that of gasoline. It might be expected then that the addition of alcohol decreases the RVP of the mixture. However, this increases because alcohol is more polar than the oil from the gas, which limits its application. In addition, the high solubility of alcohols in water can decrease the oxygen content in reformulated gasoline in case significant amount of water present in the fuel storage tanks [14]. However, because of its high octane and its economic output, methanol and ethanol are appropriate alternative oxygenate be added to gasoline. Although ethanol is recommended by EPA, methanol is attractive because it can be economically produced from natural gas, coal and other organic materials [15]. Therefore, will be studied in this work.

One of the disadvantages presented by methanol is partial miscibility with saturated hydrocarbons, and not with aromatics or olefins. It is well known that miscibility of a given

compound in a mixture modified by the addition of another. Therefore, this partial miscibility is dependent on the presence of aromatic hydrocarbons, being completely miscible if the concentration of the latter is high. However, the aromatic content is becoming narrower due to its potential carcinogenicity. Therefore, if sufficiently decrease in the future, the mixture (gas + methanol) may have partial miscibility with consequent disadvantage to be used as fuel in internal combustion engines.

It is therefore essential to obtain experimental results of equilibrium liquid-liquid systems consisting of methanol and various hydrocarbons representative of gasoline, in order to establish the range of concentrations of aromatics that prevents phase separation [16]. Additionally, the data are necessary for plant design and process simulation.

Methodology and Timeline:

Consider the equilibrium liquid-liquid systems consisting of methanol + paraffinic hydrocarbon + aromatic hydrocarbon, in order to determine the region of partial miscibility with hydrocarbons, said alcohol and thus define the minimum content of aromatics for which no phase separation occurs. The systems to be tested: $\{w_1 \text{ CH}_4\text{O} + w_2 \text{ C}_7\text{H}_8 + w_3 \text{ C}_7\text{H}_{14}\}$

The methodology used to achieve these purposes will be as follows:

- Selection of components to be used according to the objectives and analysis of their purity.
- Preparation of ternary mixtures of known overall composition.
- Obtaining the conditions for reaching the liquid-liquid equilibrium.
- Determination of the conjugate phase composition by gas chromatography, using the internal standard method for quantitation.
- Processing of experimental results
- Correlation data ELL ternary systems studied UNIQUAC and NRTL models and the model predicted UNIFAC.
- Representation of equilibrium concentrations in ternary diagrams.

Obtaining equilibrium diagrams be conducted in a single experiment, being simultaneously the binodal curve and the connecting lines for the ternary systems.

To analyze all components in both phases conjugate, given their nature and the amount of analysis to be carried out, the gas chromatography is the option to adopt. Firstly, it allows to determine the concentrations of each chemical species involved in both phases in a single experiment conjugate, reducing in this way the time for each assay and, second, because it has good repeatability and accuracy of the determinations.

Ternary systems:

Determination of the solubility curve and tie lines: the determination of the solubility curve and the tie lines are performed simultaneously. For this purpose, a system has its own design thermostatic camera consists of a transparent acrylic, which has several bores in which are placed several vials with septum cap and containing, in each of them, a Teflon coated stir bar [17]. The whole assembly is placed on enabling multipoint electromagnetic stirrers homogenize the mixtures contained in the vials, shaking for at least 24 hours to reach equilibrium. After decanting for another 24 hours, the two phases are analyzed by gas chromatography with a Hewlett Packard HP6890 Plus with TCD and FID detector, and autosampler Autosampler existing in the laboratory. The compositions are obtained by the internal standard method, to determine which will have previously chemical species which can be used for this purpose. This method involves obtaining calibration curves for each component of the ternary system. Microvials will be used to cap and septa, chromatographic software using the Chemstation content linked chromatograph.

Obtaining plait point : Obtaining the point at which the compositions of both phases become identical at equilibrium will be done through empirical correlations such as Othmer and Tobias [18] Hand or [19], with data obtained tie lines.

Bibliografía:

1. Davis B., 1992. "Adventure in clean air act amendments implementation". *Hydrocarbon Processing*, May, p. 91-94.
2. González R., 1992. "Will ethanol work". *Hydrocarbon Processing*, Nov., p. 23.
3. Jezak A. 1994. "C5 alkylate: A superior blending component". *Hydrocarbon Processing*, Feb. P. 47-50.
4. Rhodes A. 1994. "U.S. Reformulate gasoline rule complex, confusing". *Oil & Gas Journal*, Jan. 17, p. 16-20.
5. Boletín MONITEC, 1996, Vol. 2, Núm. 12, Marzo.
6. Nakamura D. 1993. "Is MTBE losing its popularity?" *Hydrocarbon Processing*, September, p. 19.
7. Unzelman G. 1989. "Ethers will play larger roles in octane, environmental species for gasoline blends". *Oil & Gas journal*, April 17, p. 44-49.
8. Unzelman G. 1993. "Ethers have good gasoline-blending attributes". *Oil & Gas journal*, April 10, p. 33-37.
9. Unzelman G. 1993. "More insight on ethers for RFG". *Fuel Reformulation*, November/December, p. 37-40.
10. Hesse R., Anderson N. Y Hallberg D. 1993. "Showing commercial promise: manufacturing ethanol, methanol and their ethers within the same complex". *Fuel Reformulation*, March/April, p. 50-57.
11. Piel W. 1994. "Diversify future fuels needs with ethers". *Fuel Reformulation*, March/April, p. 28-33.
12. Pigott W. 1982. "Oxygenates and future demands for transport fuels" *Institute of Petroleum*, p. 1-17.
13. ASTM Designation: D-323-90, 1990. "Standard meted for vapor pressure of gasoline oxygenated blends (Dry method)", April 15.
14. Mónica Gramajo de Doz, Carlos M. Bonatti y Horacio N. Sólino. "Water Tolerance and Ethanol concentration in Ethanol – Gasoline Fuels at three Temperatures". *Energy & Fuels*, 18, 334-337 (2004). ISSN: 0887-0624.
15. Ruzicka V., Frydova R. Y Novak J. 1986. "Liquid-Liquid equilibrium in methanol + gasoline blends". *Fluid Phase Equilib.*, 32, 27-47.
16. Blanca Estela García – Flores, Mónica Gramajo de Doz y Arturo Trejo. "Liquid-Liquid equilibria for pseudoternary systems: isooctane-benzene-(methanol + water)". *Fluid Phase Equilibria*, 230, 121-130 (2005). ISSN: 0378-3812.
17. M. Gramajo de Doz, C. Bonatti, N. Barnes y H.N. Sólino. "Liquid-Liquid equilibria of ternary and quaternary systems including 2,2,4-trimethylpentane, benzene, ethanol, and water at 303K". *Separation Science and Technology*, 37,245-260 (2002). ISSN: 0149-6395.
18. Othmer D. F. Y Tobias P. E. 1942. *Ind. Eng. Chem.*, 34, 693-696.
19. Hand D. B. 1930. *J. Phys. Chem.*, 34, 1961-2000

CAPITULO I

**ESTUDIO DE EQUILIBRIO DE FASES:
LIQUIDO-LIQUIDO**

CAPITULO 1

INTRODUCCION: EL PROBLEMA DEL EQUILIBRIO DE FASES

Es una experiencia cotidiana observar innumerables procesos en donde se transfiere masa de una fase a otra. Así por ejemplo, cuando respiramos se transfiere oxígeno del aire a nuestra sangre y dióxido de carbono de ésta al aire. También podría hablarse de la obtención de un buen café, en donde se transfieren componentes solubles en agua desde el grano de café al agua. Como éstos, podemos encontrar innumerables ejemplos tanto cotidianos como en la industria química, farmacéutica, etc.

Estos procesos ocurren porque cuando se colocan en contacto dos fases, ellas tienden a intercambiar sus constituyentes hasta que la composición de cada fase permanece constante a una dada temperatura y presión. Cuando dicho estado es alcanzado, el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, siendo, por regla general, muy diferentes las composiciones de las fases en equilibrio. Precisamente este hecho es el que permite separar mezclas por destilación, extracción u otras operaciones que involucren contacto entre fases.

La composición de las fases en los equilibrios de cualquier naturaleza depende fuertemente de la temperatura, de la naturaleza de las especies involucradas, de su concentración inicial y de la presión. Sin embargo, en el equilibrio líquido-líquido la presión del sistema no es una variable importante debido a la baja compresibilidad de las especies involucradas. La termodinámica de los equilibrios de fases establece las relaciones entre las diversas variables (en particular, temperatura, composición y presión) cuando dos o más fases han alcanzado el equilibrio y toda tendencia a producir cambios han cesado.

Lo que persigue la termodinámica de los equilibrios de fases es relacionar cuantitativamente las variables que describen el estado de equilibrio entre dos o más fases homogéneas, las cuales pueden intercambiar libremente energía y materia.

Se entenderá aquí por fase homogénea en equilibrio a cualquier región del espacio donde las propiedades intensivas son siempre las mismas, despreciando todos los efectos de campos gravitacionales, eléctricos y magnéticos, así como fenómenos superficiales, etc. También se entenderá por propiedades intensivas a aquellas que sean independientes de la masa, del tamaño y de la forma de la fase. En los equilibrios de fases, las propiedades intensivas de mayor interés son: temperatura, densidad, presión y composición (generalmente expresada en fracción molar o fracción en masa).

Por ello, la tarea a llevar a cabo consiste en predecir ciertas propiedades a partir de algunas que se suponen conocidas para describir, de esta manera, el estado de dos o más fases que interactúan libremente y que han alcanzado un estado de equilibrio termodinámico entre ellas.

INTRODUCCION A LA TERMODINAMICA DE SOLUCIONES

Para iniciar el tratamiento de la termodinámica de soluciones, es útil definir un sistema ideal como aquel en donde el potencial químico de sus c componentes son todos de la forma:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln X_i \quad (1.1)$$

donde $\mu_i^0(T, P)$ es una función solamente de las variables T y P .

Los sistemas para los cuales los μ_i tiene la forma (1.1) poseen propiedades simples y aunque son pocos frecuentes resultan ser de considerable importancia práctica, ya que mezclas de gases perfectos y soluciones muy diluidas tienen este comportamiento. Los sistemas que satisfacen (1.1) son llamados SISTEMAS LINEALES.

De acuerdo a esta definición, un sistema es llamado ideal si el potencial químico del componente i varía linealmente con el logaritmo de su fracción molar, con una pendiente RT . Esta relación lineal en general no se extiende sobre todo el rango de concentración, de manera que la constante $\mu_i^0(T, P)$ es en general el valor de μ_i extrapolado a $X_i=1$, entonces:

$$\mu_i^0(T, P) = \mu_i(T, P)$$

(1.2)

donde $\mu_i^0(T,P)$ es el potencial químico del componente puro i a la temperatura y presión especificada.

Hay dos casos importantes de interés:

a) La mezcla es ideal para todo valor de X_i , y , para toda i . Esta es llamada mezcla perfecta y se verifica que:

$$\mu_i^0(T,P) = \mu_i^0(T,P) \text{ para todo } i.$$

b) La solución es ideal cuando todos los componentes menos uno están presentes en muy pequeñas cantidad. La solución, entonces, se denomina "solución diluida ideal".

Si con el subíndice 1 se denota al componente que se encuentra en gran cantidad (por convención el solvente):

$$\mu_1^0(T,P) = \mu_1^0(T,P)$$

Para los demás componentes:

$$\mu_i^0(T,P) \neq \mu_i^0(T,P)$$

donde $\mu_i^0(T,P)$ tomara diferentes formas para los distintos tipos de sistemas ideales.

Así por ejemplo, para una mezcla de gases perfectos $\mu_i^0(T,P)$ varia logarítmicamente con la presión, mientras que para soluciones de líquidos y sólidos, en primera aproximación, es independiente de la presión.

Cuando uno cualquiera de los potenciales químicos de los componentes se desvían de la forma establecida por (1.1), entonces se dice que el sistema es "no ideal".

En general para una solución no ideal, el potencial químico se escribirá como:

$$\mu_i = \mu_i^0(T,P) + RT \ln X_i \gamma_i \quad (1.3)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente "i". Tanto $\mu_i^0(T,P)$ como γ_i dependerán de la elección del sistema de referencia adoptado.

De (1.1) y (1.3) se observa $\ln X_i$ y $\ln X_i \gamma_i$ representan el cambio que experimenta el potencial químico del componente "i" al efectuarse la solución, cuando esta se comporta como ideal y no ideal, respectivamente.

PROPIEDADES FUNDAMENTALES DE LAS SOLUCIONES PERFECTAS

Una solución es perfecta si cumple con la relación (1.1) para todo el rango de concentración y para todos sus componentes.

Le energía de Gibbs por mol de una solución (tomada por simplicidad binaria), por el hecho de ser una propiedad extensiva, viene dada por:

$$g = X_1 \mu_1 + X_2 \mu_2 = g^0 + RT X_1 \ln X_1 + RT X_2 \ln X_2 \quad (1.4)$$

donde g^0 es la energía de Gibbs molar media de n_1 moles del componente 1 y n_2 moles del componente 2, tomados separadamente a la temperatura T y la presión P . Es decir:

$$g^0 = \frac{(n_1 g_1^0 + n_2 g_2^0)}{(n_1 + n_2)} \quad (1.5)$$

La diferencia entre g y g^0 dará el cambio en la energía de Gibbs por mol cuando ambas componentes son mezclados. Esta nueva magnitud se denomina "energía de Gibbs molar de mezcla". Luego:

$$g^M = g - g^0 = RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (1.6)$$

Teniendo en cuenta la ecuación de Gibbs-Helmholtz y (1.5) se obtiene:

$$\left[\frac{\partial (g^M/T)}{\partial T} \right]_{T,X} = -\frac{h^M}{T^2} = 0$$

(1.7)

Así como:

$$\left[\frac{\partial g^M}{\partial P} \right]_{T,X} = V^M = 0 \quad (1.8)$$

Por lo que cuando se mezcla dos componentes dando lugar a una solución perfecta no ocurre ningún cambio de volumen, como tampoco absorción ni evolución de calor.

Por tanto, el volumen de una solución perfecta será una función lineal de los volúmenes de los componentes puros:

$$V = X_1 V_1 + X_2 V_2 = X_1 (V_1 - V_2) + V_2 \quad (1.9)$$

Por otro lado, teniendo en cuenta que $u = h - PV$:

$$u^M = h^M - PV^M = 0 \quad (1.10)$$

O sea no habrá cambio en la energía interna durante el proceso de mezcla para este tipo de solución.

Finalmente, teniendo en cuenta (1.5), la entropía de mezcla será:

$$S^M = - \left[\frac{\partial g^M}{\partial P} \right]_{T,X} = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (1.11)$$

Que tiene la forma idéntica a la expresión de la entropía de mezcla de los gases perfectos.

La energía interna está relacionada con la interacción entre las moléculas, y como dicha energía de mezcla es cero indica que esta no se ve afectada por el proceso de mezcla y que las interacciones entre moléculas de diferentes especies en la solución deben ser iguales a la media aritmética de aquellas entre las moléculas en los dos líquidos puros, tomados separadamente.

Es posible demostrar, a partir de consideraciones entrópicas y haciendo uso de aspectos elementales de termodinámica estadística, que para que se pueda formar una solución binaria perfecta ambas moléculas deben ser semejantes tanto en tamaño como en forma y, además, las interacciones entre moléculas diferentes deben ser similares a las que existen entre las moléculas de la misma especie entre sí. Ejemplos típicos de soluciones perfectas son aquellas formadas por sistemas isotrópicos, en concordancia con lo expuesto.

SOLUCIONES IDEALES

Para todo sistema ideal la entalpía parcial molar h_i^{id} y el volumen parcial molar V_i^{id} solo depende de T y P. Entonces, se puede escribir que:

$$h = \sum X_i h_i^{id} \quad (1.12)$$

y

$$V = \sum X_i V_i^{id}$$

Para soluciones perfectas estas ecuaciones son válidas para todos los valores de fracción molar.

Para $X_1 = 1$ y $X_i = 0$ $i \neq 1$, se puede escribir que:

$$h_i^{id} = h_i^0 \quad \text{y} \quad V_i^{id} = V_i^0$$

donde el superíndice "0" indica componente puro.

Para una solución diluida ideal (1.10) será válida solo cuando X_1 sea muy próxima a la unidad; esto es, solvente puro. Luego:

$$h_1^{id} = h_1^0 \quad \text{y} \quad V_1^{id} = V_1^0 \quad (1.13)$$

y

$$h_s^{id} \neq h_s^0 \quad \text{y} \quad V_s^{id} \neq V_s^0 \quad (s=2,3,\dots,c)$$

donde el subíndice “s” indica los diferentes solutos presentes en la solución.

Para una solución diluida ideal h^M y V^M no serán en general nulos. Si se considera una solución binaria diluida, su entalpía antes de mezcla será:

$$H^0 = n_1 h_1^0 + n_2 h_2^0 \quad (1.14)$$

Mientras que en solución será:

$$H = n_1 h_1^0 + n_2 h_2^{id} \quad (1.15)$$

Por tanto:

$$h^M = (H - H^0) / (n_1 + n_2) = X_2 (h_2^{id} - h_2^0) \quad (1.16)$$

Por consideraciones análogas:

$$V^M = X_2 (V_2^{id} - V_2^0) \quad (1.17)$$

De las ecuaciones (1.16) y (1.17) se observa que el proceso de mezcla a partir de los componentes puros a T y P constantes es acompañado por un efecto térmico y volumétrico neto. A pesar de ello, tanto “h” como “V” varían linealmente con la fracción molar de acuerdo con (1.12), dentro del rango de concentración en el cual la solución se comporta idealmente.

Para la energía molar de Gibbs de una solución binaria:

$$g = X_1 \mu_1 + X_2 \mu_2 = X_1 (\mu_1^0 + RT \ln X_1) + X_2 (\mu_2^0 + RT \ln X_2) \quad (1.18)$$

que al sustituir g^0 de la ecuación (1.4):

$$g^M = g - g^0 = RT (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) + X_2 (\mu_2^0 - \mu_2^0) \quad (1.19)$$

La entropía del sistema será entonces:

$$S^M = - \left[\frac{\partial g^M}{\partial P} \right]_{T,X} = -R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) - X_2 \left[\frac{\partial (\mu_2^0 - \mu_2^0)}{\partial T} \right] \quad (1.20)$$

FUNCIONES TERMODINAMICAS EN EXCESO

La diferencia entre la función termodinámica de mezcla para una solución real (experimental) y el valor correspondiente para una solución ideal proporcionado por la ley de aditividad, a temperatura y presión constante, es lo que se denominada “función termodinámica de exceso” (denotada por el superíndice “E”). Esta denominación se reserva para toda propiedad extensiva en un sentido estrictamente termodinámico y representa la desviación (positiva o negativa) de la propiedad termodinámica de la solución respecto a aquella de la solución ideal.

Todas las funciones de exceso (aun las no termodinámicas) son nulas para soluciones perfectas.

Para sistemas binarios y teniendo en cuenta (1.3), la expresión para la energía molar de Gibbs de mezcla de un sistema no ideal será:

$$g^M = RT (X_1 \ln X_1 \gamma_1 + X_2 \ln X_2 \gamma_2) \quad (1.21)$$

La diferencia entre esta expresión y el valor correspondiente a la energía molar de Gibbs de mezcla para un sistema ideal, (1.5), permitirá obtener una expresión para la energía de Gibbs molar de exceso.

$$g^E = g^M - g^{M,id} = RT (X_1 \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2) \quad (1.22)$$

Las restantes funciones termodinámicas de exceso pueden ser obtenidas a partir de (1.17) y de las relaciones termodinámicas apropiadas. En la práctica las funciones termodinámicas de exceso se determinan mediante técnicas experimentales directas que no requieren del

conocimiento de los coeficientes de actividad y mucho menos de la dependencia de estos con T y P. Así por ejemplo:

1. h^E se obtiene a través de mediciones calorimétricas directas.
2. g^E sería la única función termodinámica de exceso que requeriría del conocimiento de los coeficientes de actividad, como puede observarse de (4.29), los cuales pueden ser determinados experimentalmente a través de resultados experimentales de equilibrio liquido-vapor, haciendo uso de la ecuación del virial truncada en el segundo coeficiente.

3. S^E se obtiene del conocimiento de g^E y h^E y de la relación termodinámica:

$$S^E = \frac{(h^E - g^E)}{T} \quad (1.23)$$

4. V^E se puede obtener por mediciones de densidad de las soluciones y de los componentes puros, ya que resulta ser la diferencia entre el volumen de la solución y la aplicación de la ley de aditividad:

$$V^E = V - (X_1 V_1^0 + X_2 V_2^0)$$

$$V^E = \left[\frac{(X_1 M_1 + X_2 M_2)}{\rho} \right] - (X_1 V_1^0 + X_2 V_2^0) \quad (1.24)$$

5. u^E puede calcularse de la relación termodinámica:

$$u^E = h^E - PV^E \quad (1.25)$$

A partir de los valores de h^E y V^E obtenidos previamente

CONDICIONES DE ESTABILIDAD DE LAS SOLUCIONES.

Se sabe que a una dada temperatura y presión, un estado estable es aquél que se encuentra en un mínimo de energía de Gibbs. El análisis de estabilidad termodinámica indica que si una mezcla se separa en dos fases líquidas y al hacerlo disminuye su energía de Gibbs, dicha mezcla será más estable.

Desde el punto de vista termodinámico, un sistema tiende espontáneamente al equilibrio cuando el cambio de energía de Gibbs de mezcla es negativo y alcanza dicha condición cuando este cambio es nulo a temperatura y presión constante. Si la energía de Gibbs disminuye, la mezcla sería más estable que los componentes puros. El equilibrio termodinámico para un sistema de dos fases multicomponentes se alcanza cuando se cumple el equilibrio térmico, mecánico y químico para cada uno de los componentes en ambas fases, esto es:

$$\left. \begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta \\ f^\alpha &= f^\beta \\ P^\alpha &= P^\beta \\ G^m &= H^m - TS^m \end{aligned} \right\} \quad (1.26)$$

SISTEMAS BINARIOS

Para un sistema binario ideal, la energía de Gibbs molar de exceso debe ser nula ($g^E = 0$) y la gráfica de g^m vs. Composición de uno de los componentes es siempre cóncava hacia arriba. A temperatura y presión determinada, un estado estable es aquel que posee un mínimo de energía de Gibbs. El análisis de la estabilidad termodinámica indica que una mezcla líquida se separa en dos fases líquidas de composiciones definidas si al hacerlo, dicha mezcla puede disminuir su energía de Gibbs a un mínimo. La condición que $g^m < 0$ es necesaria pero no suficiente.

A los fines de realizar un análisis se supone poseer un sistema binario cuya energía de Gibbs de mezcla, calculada a temperatura y presión constantes, venga dada por la isoterma de la figura 1.1. Cualquier punto situado sobre la curva $g^m = g^m(x)$ representa una solución homogénea, es decir un sistema binario de una fase. Se puede observar que esta curva es cóncava hacia arriba y no presenta ningún punto de inflexión. En cualquier sistema en donde la energía de Gibbs

presente una dependencia como la indicada, la separación de fases produciría un aumento de energía de Gibbs. En consecuencia, dichos sistemas poseen miscibilidad completa en todo el rango de fracciones molares.

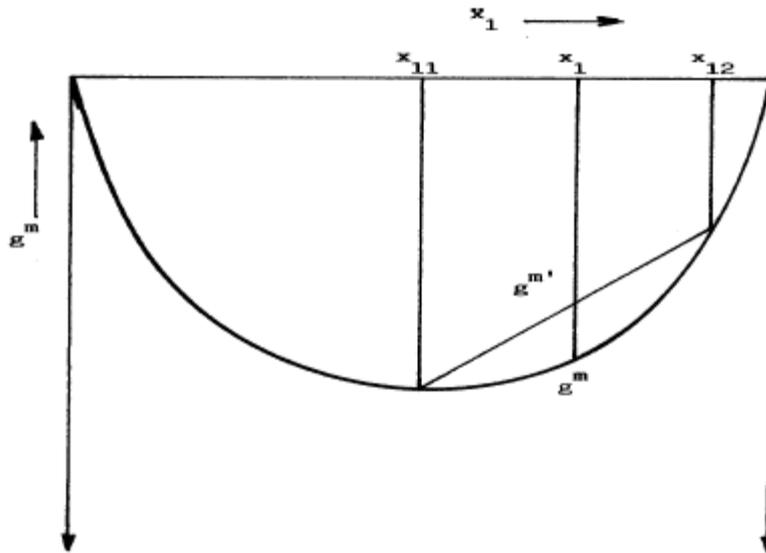


Figura 1.1. Curva de la energía de Gibbs de mezcla para un sistema binario ideal.

Esto puede entenderse al analizar la figura 1.1, que corresponde a un sistema ideal. En ella se aprecia que no es posible hallar un par de composiciones x_{11} y x_{12} de tal forma que la recta que las vincule intercepte a la curva para ningún valor de x_1 en un punto de coordenadas (g^m, x_1) , tal que:

$$g^{m'} < g^m \quad (1.27)$$

Por lo que no habrá dos fases en equilibrio, en virtud que la energía de Gibbs de las fases separadas es mayor que aquella de una única fase líquida.

Para sistemas moderadamente no ideales la energía de Gibbs molar de exceso g^E es ligeramente distinta de cero, dando como resultado una modificación en la simetría de la curva. Sin embargo, como ésta sigue siendo cóncava hacia arriba, tampoco habrá separación de fases.

La figura 1.2 corresponde al caso de sistemas no ideales en donde se ha graficado $g^m = g^m(x)$. Se observa que la isoterma T_1 presenta una zona convexa, dos puntos de inflexión, I' e I'' , dos mínimos y un máximo. Si se considera una mezcla de composición global x_1 cuya energía de Gibbs de mezcla sea dada por el punto **a**:

$$g^m(a) = x_1 g_1^0 + x_2 g_2^0 + g_a \quad (1.28)$$

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

$$g^m(b) = x_1 g_1^0 + x_2 g_2^0 + g_b \quad (1.29)$$

La composición final de cada fase estará dada por los puntos correspondientes a las composiciones resultantes (x_1', x_1'') que pertenecen a la recta bitangente, la cual proporcionará idénticos valores de los potenciales químicos para cada una de las fases en equilibrio. Es decir, donde la actividad de un componente en una fase es igual a la actividad del mismo componente en la otra fase (denominada condición de isoactividad).

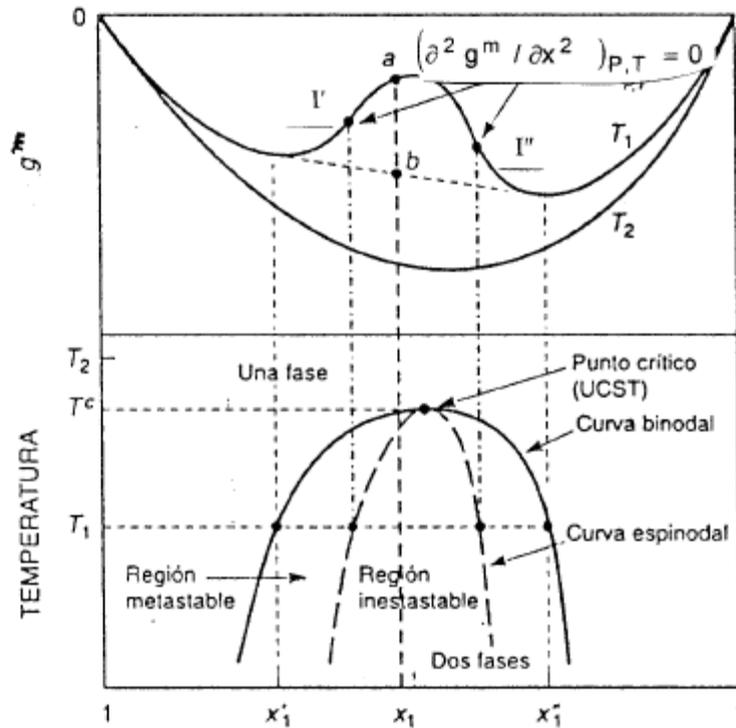


Figura 1.2. Curva de solubilidad de un sistema no ideal. Curvas binodal y espinodal.

Entre los puntos I' e I'' se produce un cambio en el signo de la derivada segunda de la energía de Gibbs respecto de la composición, de modo tal que existe una porción de la curva que es convexa (cóncava hacia abajo).

De acuerdo al intervalo de miscibilidad que se adopte se pueden distinguir dos comportamientos. El tipo de inestabilidad líquida depende del rango de composiciones en que se encuentre la composición global de partida x_1 . Para composiciones globales comprendidas entre los puntos I' e I'' se tiene que $(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} < 0$ y esto producirá separación de fases, proporcionando composiciones que alcanzarán los valores de equilibrio x_1' y x_1'' .

Como I' e I'' son puntos de inflexión, fuera del intervalo $[(0; I'), (I''; 1)]$ se tiene que

$(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} > 0$ y entre las composiciones x_1' y x_1'' habrá dos regiones bien definidas:

- I. Una “**región inestable**” de dos fases entre I' e I''.
- II. Una “**región meta estable**” de una fase fuera del intervalo $[I'; I'']$ y hasta las composiciones de equilibrio.

Esto se expresa de la siguiente manera:

a) para la región inestable:

$$(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} \leq 0 \quad x_1' \leq x_1 \leq x_1'' \quad (1.30)$$

b) para las regiones meta estables:

$$(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} > 0 \quad \begin{cases} x_1' > x_1 > x_1'' \\ x_1'' < x_1 < x_1' \end{cases} \quad (1.31)$$

c) para la región estable:

$$(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} > 0 \quad \begin{cases} x_1 < x_1' \\ x_1 > x_1'' \end{cases}$$

CURVA ESPINODAL Y CURVA BINODAL.

En la figura 1.2 se encuentra graficada la energía de Gibbs $g^m = g^m(x)$ en la parte superior y el diagrama binario de fases correspondiente en la parte inferior.

A medida que aumenta la temperatura varían las formas de las curvas de energía de Gibbs, produciéndose un corrimiento en los puntos mínimos y de inflexión, los que coinciden para una dada temperatura T_c (temperatura crítica) a partir de la cual el sistema presenta una sola fase ($T > T_c$).

Los puntos de inflexión "l'-l" dados por la condición $(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} = 0$ se denominan puntos espinodales, los cuales definen los límites termodinámicos de la meta estabilidad. Entre los puntos de inflexión, la curva g^m vs. x es convexa (cóncava hacia abajo) y $(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} < 0$ lo que implica que el sistema es inestable y se separará en dos fases espontáneamente. En la región meta estable se cumple que $(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} > 0$ y el sistema sería inestable respecto a fluctuaciones de composición.

Los puntos dados por la condición $(\partial g^m / \partial x)_{P,T} = 0$ representativos de las fases en equilibrio se denominan puntos binodales.

Como puede observarse, las curvas espinodales y binodales se van aproximando hasta que para un dado valor de temperatura denominada temperatura crítica (T_c) las dos curvas coinciden, haciéndose ambas fases líquidas indistinguibles. Para $T \geq T_c$ las curvas de energía de Gibbs de mezcla (g^m) no presentan puntos de inflexión, haciéndose similares a las curvas de energía de Gibbs de mezcla para sistemas ideales (Fig. 1.1) o aproximadamente ideales en donde se cumple nuevamente que $(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} > 0$ (cóncavas hacia arriba).

Dado que en el punto crítico los puntos binodales y espinodales coinciden, se cumple que:

$$\left. \begin{aligned} (\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} &= 0 \\ (\partial^3 g^m / \partial x^3)_{P,T} &= 0 \\ (\partial^4 g^m / \partial x^4)_{P,T} &> 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.33)$$

La primera y segunda ecuación son debidas a que los puntos binodales y espinodales (l'e l") coinciden, mientras que la tercera ecuación es consecuencia del criterio de estabilidad. Por lo tanto, la curva $g^m(x)$ debe ser cóncava.

La figura 1.3 muestra el diagrama de fases para un sistema binario típico exhibiendo Temperatura Crítica de Disolución Superior (TCDS o UCST), en donde se aprecia tanto la curva binodal (B) como la espinodal (S). También existe la posibilidad que el sistema exhiba una temperatura crítica inferior o ambos casos, o bien que no presente temperatura crítica.

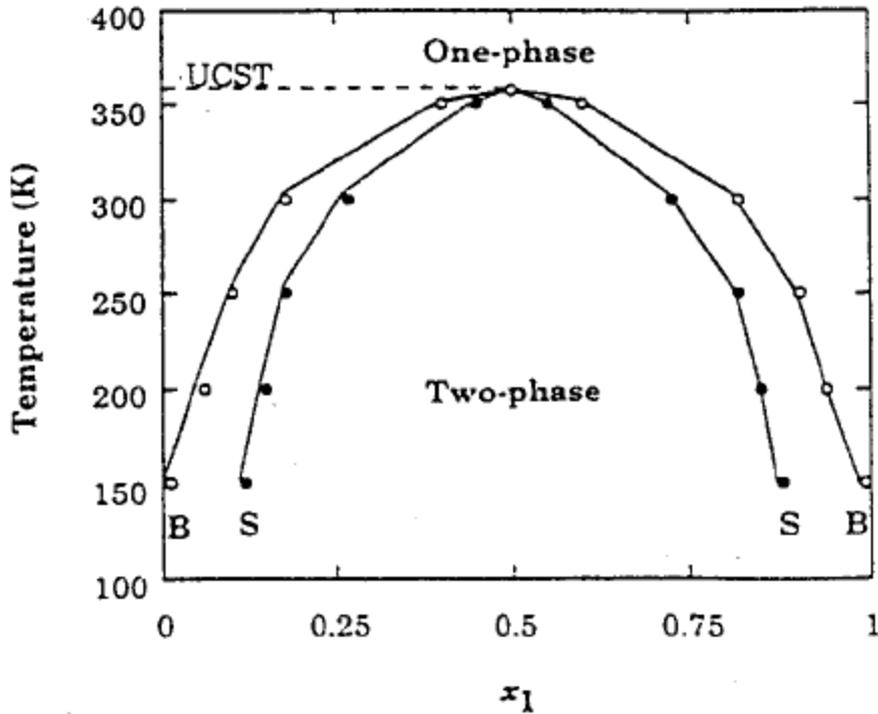


Figura 1.3. Curvas binodales y espinodales para un sistema binario típico con temperatura crítica de disolución superior (TCDS).

SISTEMAS TERNARIOS Y MULTICOMPONENTES.

Para analizar estos sistemas se usará el potencial químico, el cual está definido para el componente i como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} \quad (1.34)$$

$$\mu_{ij} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} \quad (1.35)$$

donde n_i y n_j son los números de moles de los componentes i y j , respectivamente.

Luego, la condición de estabilidad para un sistema de n componentes es que el determinante de la matriz A_{mn} del sistema sea positivo. Esto conduce para un sistema ternario a:

$$\mu_{11} > 0 \quad (1.36)$$

$$\mu_{11}\mu_{22} - \mu_{11}^2 \geq 0 \quad (1.37)$$

La ecuación de la curva que separa la región estable (externa) de la inestable (interna) es:

$$\mu_{11}\mu_{22} - \mu_{11}^2 = 0 \quad (1.38)$$

La curva que representa esta última ecuación se denomina "curva espinodal" S y aquella que une los puntos de composiciones representativas de las fases en equilibrio "curva binodal" B.

La figura 1.4 muestra un diagrama para un sistema ternario con un único par de líquidos parcialmente miscibles. La curva espinodal intercepta la arista del diagrama triangular en el binario 1-3 proporcionando las composiciones ternarias correspondientes a los puntos de inflexión de la curva de energía de Gibbs de mezcla (g^m), mientras que la curva binodal lo hace sobre los puntos correspondientes a los mínimos de la curva de energía de Gibbs de mezcla. Se

puede obtener la curva espinodal debido a que los puntos que descansan sobre ella deben satisfacer la ecuación (1.18).

Si ocurriese que la solubilidad aumenta con el incremento de la temperatura, las curvas binodal y espinodal “colapsan” hacia el binario 1-3. La figura 1.4 muestra que existe comportamiento crítico en el punto de contacto de las curvas binodal y espinodal. En este punto tenemos una línea de unión de longitud infinitesimal que corresponde a dos fases líquidas prácticamente de la misma composición. La primera condición a ser satisfecha en este punto (punto de pliegue) es que éste descansa sobre la curva de estabilidad, de tal suerte que la ecuación (1.18) sea satisfecha.

Se ha demostrado que cuando se pasa de la región estable a la inestable, la condición (1.17) deja de ser válida antes que la (1.16) lo sea. Así, a lo largo de la línea, su término izquierdo cambia de signo dos veces en un intervalo muy pequeño y la primera derivada de esta función se hace cero en el punto de pliegue, siendo ésta la segunda condición requerida.

Es posible determinar la curva binodal y espinodal de un sistema ternario a partir de datos de equilibrio líquido-vapor, en donde se determina la presión del vapor en equilibrio con su fase líquida y a partir de ésta las fugacidades, los coeficientes de actividad y la energía de exceso de Gibbs, g^E . Luego aplicando los criterios de estabilidad antes mencionados se determinan las curvas binodal y espinodal.

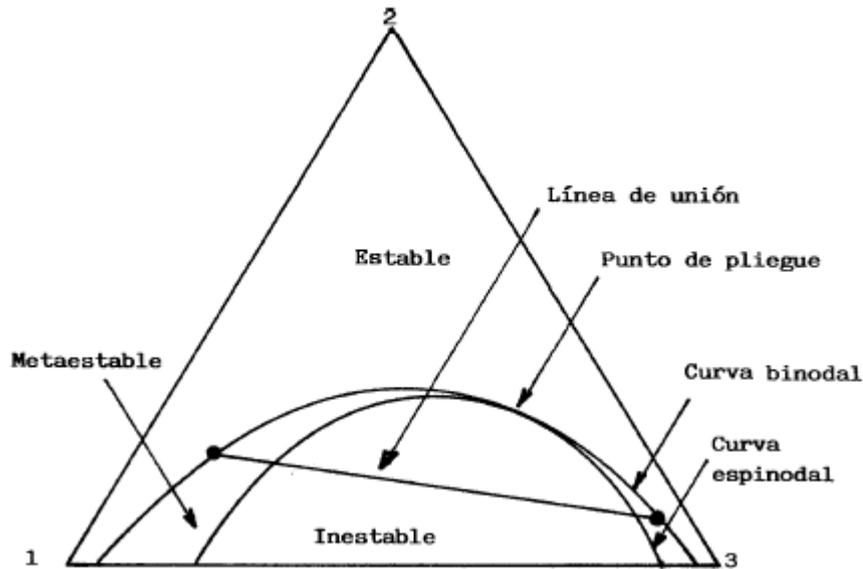


Figura 1.4. Curvas de solubilidad y espinodal con un único par de líquidos parcialmente miscibles.

CAPITULO II

SISTEMAS HOMOGENEOS Y SOLUCION AL PROBLEMA DE EQUILIBRIO TERMODINAMICO

CAPITULO 2

SISTEMAS HOMOGÉNEOS CERRADOS

Un sistema homogéneo es aquel que posee propiedades uniformes en cualquier elemento de volumen que se seleccione en toda su extensión. Así por ejemplo, la densidad tiene el mismo valor punto a punto en un sentido macroscópico. Una fase es un sistema homogéneo. Un sistema cerrado no intercambia materia con su medio ambiente, aunque sí puede intercambiar energía (calor y trabajo).

En consecuencia, en un sistema cerrado, en el cual no están ocurriendo reacciones químicas, el número de moles de cada componente es constante. Esta restricción puede ser expresada matemáticamente por:

$$dn_i=0 \quad i=1,2,\dots,m \quad (2.1)$$

donde n_i es el número de moles del i -ésimo componente y m es el número de componentes del sistema.

Para un sistema homogéneo de estas características y considerando que las interacciones con su medio ambiente son en la forma de calor y trabajo mecánico de expansión únicamente, la combinación de las dos primeras leyes de la Termodinámica proporciona:

$$dU \leq TdS - PdV \quad (2.2)$$

donde dU , dS y dV son cambios infinitesimales de energía interna, entropía y volumen, respectivamente como resultado de la interacción, siendo todas ellas funciones de estado.

La ecuación (2.2) es el punto de partida del estudio termodinámico. Por ello es importante conocer todas sus implicancias y rango de validez. Pero antes de iniciar su análisis es importante definir algunos términos que serán utilizados con frecuencia: estado de equilibrio, proceso reversible y estado de equilibrio interno.

Un estado de equilibrio es aquel que no posee ninguna tendencia a apartarse espontáneamente de dicho estado, sujetos a ciertos procesos permitidos tales como transferencia de calor y trabajo mecánico en sistemas cerrados y adicionalmente transferencia de masa a través del límite de fase, en sistemas abiertos. En un estado de equilibrio los valores de las propiedades son independientes del tiempo y de la historia previa del sistema. Es decir, ellas son estables y no están sujetas a cambios demasiado importantes por ligeras variaciones de las condiciones externas.

Se denomina proceso a todo cambio finito en el estado de equilibrio de un sistema y un proceso reversible es aquel en el cual el sistema es mantenido en estado de equilibrio virtual. Es decir, pasa por una sucesión infinita de estados de equilibrio. Esto lógicamente requiere que las diferencias de potencial sean infinitesimales y la dirección del cambio puede ser invertida aumentando o disminuyendo infinitesimalmente dicho potencial, sea del sistema o de su medio ambiente. Todo proceso natural o real ocurre irreversiblemente y los procesos reversibles pueden pensarse como casos límite pero nunca serán alcanzados. La desigualdad en la ecuación (2.2) corresponde a los procesos naturales y la igualdad a los reversibles.

Por "sistema de fase única en estado de equilibrio interno" se entenderá a aquellos sistemas que, aún sufriendo un proceso irreversible como resultado de una interacción con su medio ambiente, permanezcan homogéneas (propiedades uniformes).

Si un proceso ocurre reversiblemente, la ecuación (2.2) queda de la forma:

$$dU = TdS - PdV \quad (2.3)$$

donde T y P son la temperatura y presión del sistema, respectivamente.

El primer término del segundo miembro representa el calor absorbido por el sistema y el segundo el trabajo mecánico. La forma de esta ecuación implica que el sistema está caracterizado por dos variables independientes o grados de libertad, representadas aquí por S y V .

Por el contrario, si la interacción ocurre irreversiblemente, la ecuación (2.2) toma la forma:

$$dU < TdS - PdV \quad (2.4)$$

En este caso, $\delta W = PdV$, pero $\delta Q \neq TdS$. Sin embargo, si el sistema es mantenido en un estado de equilibrio interno durante la interacción irreversible, esto es, si sus propiedades son uniformes, el sistema está caracterizado por dos variables independientes y se aplica la ecuación (2.3). De aquí que esta ecuación pueda aplicarse tanto a procesos externamente reversibles como irreversibles, aunque en esta última situación deba tenerse presente que los términos TdS y PdV no puedan ser identificados con la transferencia de calor y el trabajo mecánico, respectivamente.

Para obtener el cambio finito en la propiedad termodinámica en un proceso real desde el estado de equilibrio 1 al estado 2, la integración de la ecuación (2.3) debe hacerse por un camino reversible para utilizar las propiedades del sistema. En consecuencia:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{S_1}^{S_2} TdS - \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (2.5)$$

Desde que U es una función de estado el resultado es independiente del camino de integración y de que el sistema esté en un estado de equilibrio interno o no. Únicamente requiere que los estados inicial y final sean de equilibrio.

La ecuación (2.3) representa una relación termodinámica fundamental. Conociendo la función $U = U(S, V)$, todas las otras propiedades termodinámicas pueden ser obtenidas por operaciones matemáticas sobre tal función. El grupo de variables U, S y V es un agrupamiento fundamental.

La ecuación (2.2) presenta a U como una función potencial. Si el cambio ocurre a S y V constantes:

$$dU_{S,V} \leq 0 \quad (2.6)$$

y la energía tiende a un mínimo en un proceso irreversible cerrado y tiende a permanecer constante en uno reversible. Esta ecuación provee de un criterio de equilibrio termodinámico para un sistema cerrado.

De igual manera, puede demostrarse que existen otros agrupamientos fundamentales de variables, definidos por las siguientes ecuaciones termodinámicas:

$$dH = TdS + VdP \quad (2.7)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (2.8)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.9)$$

donde H, F y G son también funciones potencial al igual que U y proveen sus respectivos criterios de equilibrio. Así, si las variables en juego son S y P :

$$dH_{S,P} \leq 0 \quad (2.10)$$

si son T y V :

$$dF_{T,V} \leq 0 \quad (2.11)$$

y si son T y P :

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (2.12)$$

en cuyas ecuaciones, H, F y G son la entalpía, la energía de Helmholtz y la energía de Gibbs, respectivamente. De todas estas funciones potenciales, las de mayor significación son las que involucran a la energía de Helmholtz y a la energía de Gibbs por cuanto los modelos moleculares

están basados en la primera de ellas y los resultados experimentales están siempre referidos a temperatura y presión constante.

SISTEMAS HOMOGENEOS ABIERTOS:

Un sistema abierto puede intercambiar materia así como energía (calor y trabajo) con su medio ambiente.

Para un sistema homogéneo cerrado, U es función únicamente de las variables S y V:

$$U=U(S,V) \tag{2.13}$$

Por el contrario, para un sistema abierto hay variables independientes adicionales que incluyen el número de moles de los diversos componentes presentes en el sistema. Consecuentemente:

$$U=U(S,V,n_1,\dots,n_m) \tag{2.14}$$

donde m es el número de componentes.

Se puede demostrar que la diferencial total de U es de la forma:

$$dU=TdS-PdV+\sum_i \mu_i dn_i \tag{2.15}$$

donde:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \tag{2.16}$$

Para sistemas abiertos la ecuación (2.15) resulta ser la ecuación termodinámica fundamental y se reduce a la ecuación (2.13) cuando $dn_i=0$. La función es una propiedad intensiva y depende de la temperatura, la presión y la composición del sistema. Sin embargo, es importante mostrar que μ_i es una masa o potencial químico como podría sospecharse de su posición en la ecuación (2.15) en la forma de coeficiente de dn_i , de la misma manera que T es un potencial térmico y P es un potencial mecánico.

También es posible demostrar las otras ecuaciones fundamentales en términos de la entalpía H, la energía de Helmholtz F y la energía de Gibbs G:

$$dH=TdS+VdP+\sum_i \mu_i dn_i \tag{2.17}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} \tag{2.18}$$

$$dF=-SdT-PdV+\sum_i \mu_i dn_i \tag{2.19}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \tag{2.20}$$

$$dG=SdT+VdP+\sum_i \mu_i dn_i \tag{2.21}$$

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

(2.22)

Puede demostrarse que:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.23)$$

Si bien es cierto que cada una de estas derivadas parciales contenidas en (2.23) tienen una forma similar, la única que puede considerarse como una propiedad parcial molar es a aquella para la energía de Gibbs desde que es la única en las cuales las variables involucradas son T y P, tal como han sido arbitrariamente definidas este tipo de propiedades.

EQUILIBRIO EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS CERRADOS:

Un sistema heterogéneo cerrado está constituido por dos o más fases, considerándose a cada una de las fases como un sistema abierto dentro del sistema global cerrado. Es importante analizar las condiciones bajo las cuales este sistema está en un estado de equilibrio interno respecto a la transferencia de calor, al desplazamiento del límite de solubilidad y transferencia de masa (despreciando los efectos superficiales, de membranas semipermeables y efectos de campo).

Es posible demostrar que si el sistema heterogéneo cerrado constituido por π fases y m componentes está en un estado de equilibrio interno con respecto a los tres procesos previamente indicados, se debe cumplir que:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (2.24)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (2.25)$$

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)} \\ \vdots \\ \mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)} \end{array} \right\} \quad (2.26)$$

donde el exponente entre paréntesis indica la fase y el subíndice indica el componente. Este conjunto de ecuaciones mejora el criterio básico para el equilibrio de fases.

ECUACION DE GIBBS-DUHEM:

Se puede caracterizar el estado de cada fase en un sistema heterogéneo en equilibrio interno por su temperatura, su presión y el potencial químico de cada componente. Es decir, un total de $(m + 2)$ variables. Sin embargo, no todas las variables son independientes y, en realidad, las variables están relacionadas como muestra la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2.27)$$

Esta es una ecuación fundamental en la termodinámica de soluciones. La ecuación (2.27) coloca una restricción sobre la variación simultánea de T, P y μ_i para una fase única. De aquí que, de las $(m + 2)$ variables intensivas que pueden ser utilizadas para caracterizar una fase sólo $(m + 1)$ variables son independientes. En consecuencia, una fase posee $(m + 1)$ grados de libertad.

REGLA DE LAS FASES:

Al considerar el número de grados de libertad en un sistema heterogéneo se necesita tomar en cuenta los resultados de las dos secciones precedentes. Si el sistema heterogéneo no está en un estado de equilibrio interno, pero cada fase sí lo está, el número de variables independientes es $\pi(m+1)$, ya que en cada fase hay $(m + 1)$ grados de libertad y la ecuación de Gibbs-Duhem se aplica a cada fase. Sin embargo, si el sistema sí está en un estado de equilibrio

interno entre las $\pi(m+1)$ variables hay $(\pi-1)(m+2)$ relaciones de equilibrio dadas por las ecuaciones (2.24) a (2.26). Por lo tanto, el número de grados de libertad o varianza v (número de variables intensivas necesarias y suficientes para caracterizar el sistema), surge de la resta entre el número de variables y el número de relaciones de equilibrio existentes o restricciones entre ellas, será:

$$v = \pi(m+1) - (\pi-1)(m+2) = m+2 - \pi \quad (2.28)$$

En realidad, una forma más correcta de la regla de las fases de Gibbs es aquella que considera también el número de restricciones adicionales entre los componentes que surgen cuando existen reacciones químicas entre ellos o en determinadas situaciones en el análisis de los diagramas de fases, como se verá oportunamente.

En consecuencia, la expresión de la regla de las fases en su forma más general es:

$$v = m+2 - \pi - r \quad (2.29)$$

donde m es el número de componentes, π es el número de fases y r es el número de restricciones adicionales.

POTENCIAL QUIMICO:

Como fuera dicho, la tarea de la termodinámica del equilibrio de fases es describir cuantitativamente la distribución en el equilibrio de cada componente entre todas las fases presentes. Así por ejemplo, en la extracción de ácido acético a partir de sus soluciones acuosas utilizando acetato de etilo como solvente es necesario conocer cómo se distribuye el ácido acético entre la fase acuosa y la orgánica. Este problema fue solucionado por Gibbs al introducir el abstracto concepto del potencial químico, pero, una vez introducido este concepto es necesario relacionarlo con cantidades que físicamente se puedan medir. Es decir, con la temperatura, la presión y la composición.

Para establecer esta relación, hay que sortear el inconveniente surgido del hecho que no se puede asignar un valor absoluto al potencial químico. En su lugar, se puede computar el cambio en dicho potencial que acompaña a una transformación caracterizada por la variación de las variables macroscópicas observables. Esto surge del hecho que las relaciones entre el potencial químico y las cantidades que físicamente se pueden medir están en la forma de ecuaciones diferenciales, las cuales al integrarlas proporcionan solo diferencias.

No será objeto de esta tesis encontrar todas y cada una de dichas relaciones. Una exposición más detallada podrá ser obtenida en la bibliografía proporcionada al final de este capítulo.

Sin embargo, es útil exponer un ejemplo para observar cómo trabajan estas relaciones. Para una sustancia pura i , el potencial químico está relacionado a la temperatura y presión por la siguiente ecuación diferencial:

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad (2.30)$$

donde s_i y v_i son la entropía parcial molar y el volumen parcial molar del componente i , respectivamente. Integrando esta ecuación entre un estado de referencia arbitrario (indicado por r) y la temperatura T y presión P , resulta que:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T^r, P^r) - \int_{T^r}^T s_i dT + \int_{P^r}^P v_i dP \quad (2.31)$$

En la ecuación (2.31) las dos integrales pueden ser evaluadas de datos térmicos y volumétricos sobre todo el rango de temperatura y presiones consideradas. Sin embargo el potencial químico $\mu_i(T^r, P^r)$ es desconocido. Por lo tanto, lo único que es posible conocer es el cambio del potencial químico que acompaña a la transformación involucrada referido a un estado estándar arbitrario. Estos estados estándar introducen una constante en la ecuación que siempre

se cancela cuando se calcula el cambio del potencial químico al cambiar una o todas las variables independientes del sistema.

FUGACIDAD Y ACTIVIDAD:

El potencial químico no posee un equivalente inmediato en el mundo físico y sería deseable expresarlo en término de alguna función auxiliar que lo identifique más fácilmente con la realidad física. Una función de este tipo es la fugacidad.

En un intento por simplificar la ecuación abstracta del potencial químico, G.N. Lewis consideró primero el potencial químico de un gas ideal puro y luego generalizó su resultado para todos los sistemas. A partir de (2.30),

$$(\partial\mu_i/\partial P)_T = v_i \tag{2.32}$$

introduciendo la ecuación de estado del gas ideal e integrando a temperatura constante:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln P_i / P_i^0 \tag{2.33}$$

La ecuación (2.33) dice que para un gas ideal, el cambio de potencial químico, en una transformación desde una presión P^0 hasta la presión P , es igual al producto de RT y el logaritmo del cociente P_i/P_i^0 . De aquí que, a temperatura constante, el cambio de la cantidad termodinámicamente abstracta μ es una simple función logarítmica de una cantidad físicamente real, la presión. El valor esencial de esta expresión es que ella relaciona una abstracción matemática con una propiedad intensiva del mundo real. Sin embargo, la ecuación (2.33) es válida únicamente para gases ideales puros. Para generalizarla, Lewis definió una función “ f ”, llamada fugacidad, escribiendo para un cambio isotérmico para cualquier componente en cualquier sistema, sea sólido, líquido o gaseoso, puro o mezclado, ideal o no:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln f_i / f_i^0 \tag{2.34}$$

Aunque tanto μ_i^0 como f_i^0 son arbitrarios, ambos no pueden ser elegidos independientemente. Cuando uno es elegido, el otro queda fijado.

La ecuación (2.34) no define en sí mismo a la fugacidad, sino a un cociente de fugacidades (f_i/f_i^0). Sin embargo, comparando esta ecuación con (2.33) surge que para un gas ideal puro la fugacidad es igual a la presión y para un componente i en una mezcla es igual a su presión parcial ($y_i P$). Desde que todos los sistemas, puros o mezclados, se aproximan al comportamiento ideal cuando la presión tiende a cero, la definición de fugacidad se completa con:

$$f_i / y_i P \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad P \rightarrow 0 \tag{2.35}$$

donde y_i es la fracción molar del componente i .

Lewis llamó al cociente f_i/f_i^0 la actividad, que se indica con la letra a . La actividad de una especie química proporciona una indicación de cuán “activa” es dicha especie en relación a su estado estándar desde que proporciona una medida de la diferencia entre el potencial químico de la especie en un dado estado termodinámico de interés y aquel en su estado estándar ambos a la misma temperatura. En cambio, la composición y la presión de ambos estados, no necesitan ser la misma (y usualmente no lo son).

La relación entre fugacidad y potencial químico es de ayuda conceptual para producir el traslado desde las variables termodinámicas a las variables físicas. La fugacidad resulta ser una “presión corregida”, la cual para un componente en una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial. El gas ideal no debe entenderse sólo como un caso límite de conveniencia termodinámica sino que corresponde al modelo físico basado en la teoría cinética de la materia. El concepto de fugacidad, por lo tanto, ayuda a efectuar la transición desde la termodinámica pura a la teoría de las fuerzas intermoleculares; desde que, si la fugacidad es una presión corregida, estas correcciones son debidas a las no idealidades, las cuales pueden ser interpretadas por consideraciones moleculares.

La fugacidad proporciona una transformación conveniente de la ecuación fundamental del equilibrio de fases (2.26). Para las fases α y β , respectivamente, la ecuación (2.34) queda de la forma:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{0\alpha} = RT \ln f_i^\alpha / f_i^{0\alpha} \quad (2.36)$$

y

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{0\beta} = RT \ln f_i^\beta / f_i^{0\beta} \quad (2.37)$$

sustituyendo estas dos últimas ecuaciones en (2.26), se obtiene:

$$\mu_i^{0\alpha} + RT \ln f_i^\alpha / f_i^{0\alpha} = \mu_i^{0\beta} + RT \ln f_i^\beta / f_i^{0\beta} \quad (2.38)$$

Se considerarán ahora dos casos:

1) Que los estados estándar para las dos fases sean los mismos. Es decir, se supone que:

$$\mu_i^{0\alpha} = \mu_i^{0\beta} \quad (2.39)$$

y, por lo tanto:

$$f_i^{0\alpha} = f_i^{0\beta} \quad (2.40)$$

Las ecuaciones (2.38) a (2.39) proporcionan una nueva forma de la ecuación fundamental del equilibrio de fases. En lugar de indicar el equilibrio de fases a través de la igualdad de los potenciales químicos de una dada especie en todas y cada una de las fases [ecuación (2.26)], ahora se puede expresar de la siguiente manera:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (2.41)$$

2) Que los estados estándar estén a la misma temperatura pero no a la misma presión y composición.

En este caso, se hace uso de la relación exacta entre los dos estados estándar:

$$\mu_i^{0\alpha} - \mu_i^{0\beta} = RT \ln f_i^{0\alpha} / f_i^{0\beta} \quad (2.42)$$

sustituyendo esta ecuación en (2.38), de nuevo se obtiene que:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (2.43)$$

La ecuación (2.43) proporciona un resultado muy útil. Dice que las condiciones de equilibrio en término de los potenciales químicos pueden ser reemplazadas sin pérdida de generalidad por una ecuación que dice que para cualquier especie i , las fugacidades deben ser las mismas en todas las fases. Por el contrario, la condición que las actividades deben ser iguales es correcta sólo para el caso especial donde los estados estándar en todas las fases sean los mismos. La ecuación (2.43) es equivalente a la (2.26) y desde un punto de vista estrictamente termodinámico, una no es preferible a la otra. Sin embargo, desde el punto de vista de la aplicabilidad termodinámica a problemas físicos, una ecuación que iguala las fugacidades es más conveniente que otra que iguala los potenciales químicos.

En consecuencia, las tres ecuaciones fundamentales de los equilibrios de fase son: (2.24), (2.25) y (2.43).

Bibliografía General de los Capítulos 1 y 2:

- 1) *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, de J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler y E. Gomes de Azevedo, 2da. Edición, Prentice Hall (1986).
- 2) *Termodinámica para Químicos*, de S. Glasstone, Aguilar (1963).
- 3) *Chemical Thermodynamics*, de I. Prigogine y R. Defay, Longmans (1954).

CAPITULO III

SISTEMAS DE INTERES EN EXTRACCION EN FASE LIQUIDA

CAPITULO 3

SISTEMAS DE INTERES EN EXTRACCION EN FASE LIQUIDA

Es conveniente iniciar el análisis de sistemas líquidos que presentan miscibilidad parcial ya que en ellos es posible realizar procesos de extracción, mientras que no ocurre lo mismo en sistemas completamente miscibles que no presentan ninguna utilidad en este aspecto.

De acuerdo al número de componentes que posean, los sistemas parcialmente miscibles se clasifican en:

- 1) Sistemas binarios.
- 2) Sistemas ternarios.
- 3) Sistemas cuaternarios.
- 4) Sistemas multicomponentes

Aquí sólo se tratarán los sistemas binarios y ternarios con mayor profundidad y tan sólo una breve referencia será hecha de los sistemas cuaternarios al final del capítulo.

SISTEMAS DE DOS COMPONENTES O BINARIOS:

Los sistemas líquidos binarios pueden ser de dos tipos: a) aquellos donde ambos componentes son miscibles en todas proporciones y b) aquellos que presentan miscibilidad parcial.

Tal como fuera explicitado, únicamente serán analizados los sistemas binarios correspondientes a la última de las categorías mencionadas desde que son los únicos que interesan en extracción en fase líquida.

Podría pensarse que existen sistemas líquidos con miscibilidad nula, tal como podría ser Hg/agua. Sin embargo, esto nunca ocurre y aunque la solubilidad pueda ser extremadamente baja siempre existirá en cada fase una solución saturada de uno de los componentes en el otro, siempre que la temperatura sea constante y que se haya alcanzado el equilibrio.

La solubilidad mutua de ambos líquidos es función de la temperatura y a determinado valor de esta se tornan totalmente miscible a todas las composiciones. La temperatura a la cual esto ocurre se denomina "Temperatura Crítica de Disolución" (TCD) y en función de esta variable los sistemas binarios se clasifican en:

a) SISTEMAS CON TEMPERATURA CRITICA DE DISOLUCION SUPERIOR (TCDS)

Son aquellos en donde la solubilidad aumenta con el aumento de la temperatura hasta alcanzar la temperatura crítica y, por encima de ella, estos sistemas son totalmente miscibles a todas las composiciones.

La figura 3.1 muestra un diagrama de solubilidad típico de estos sistemas. Los dos extremos de la abscisa indican los componentes puros A y B, respectivamente.

Como puede apreciarse, las solubilidades mutuas de los dos componentes líquidos aumenta levemente a bajas temperaturas y luego rápidamente a temperaturas próximas a la TCDS, correspondiente al máximo de la curva binodal que suele denominárselo "punto de pliegue" o "consoluto", representado por el punto M. La porción de la curva binodal KDM muestra la composición de soluciones saturadas de B en A como función de la temperatura y LGM aquellas de A en B, representando K y L las solubilidades mutuas a la menor temperatura de trabajo.

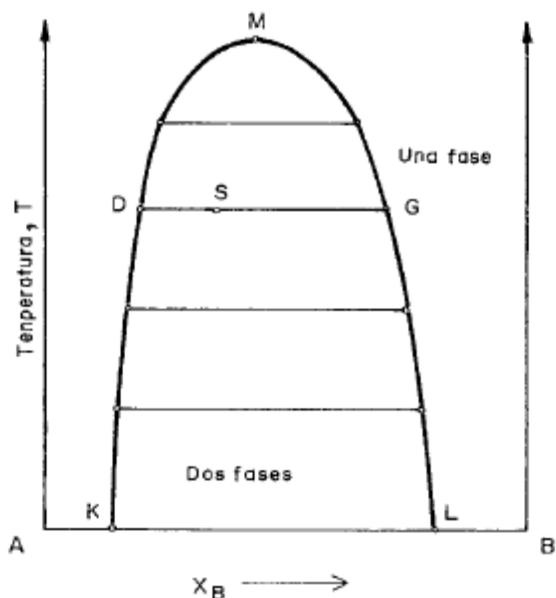


Figura 3.1. Curva de solubilidad o binodal para un sistema binario con TCDS.

El segmento rectilíneo (D-G) que intercepta la curva binodal a una dada temperatura se denomina línea de unión y sus extremos (D y G) proporcionan la composición de las fases en equilibrio o conjugadas. Cualquier composición global de partida, tal como S tendera a separarse en dos fases que poseen las composiciones D y G, respectivamente. Sus masas dependen de la ubicación del punto de composición global seleccionado en virtud de la regla de la palanca. El punto de pliegue es, en sí misma, una línea de unión con la particularidad que ambas fases tienen igual composición. Consecuentemente, será un punto invariante.

Por debajo de la curva binodal habrá dos fases en equilibrio, mientras que fuera de ella solo una, a la regla de fases [ecuación (2.29)]. Son ejemplos típicos de estos sistemas: agua + 1-butanol, agua + nitro metano, etc.

b) SISTEMAS CON TEMPERATURA CRÍTICA DE DISOLUCION INFERIOR (TCDI).

Son sistemas cuya solubilidad va disminuyendo cuando decrece la temperatura, alcanzan la temperatura crítica y por debajo de esta son totalmente miscibles a cualquier composición. La figura 3.2 muestra un diagrama típico, en donde T_{ci} es el punto crítico para el sistema agua+ trietilamina.

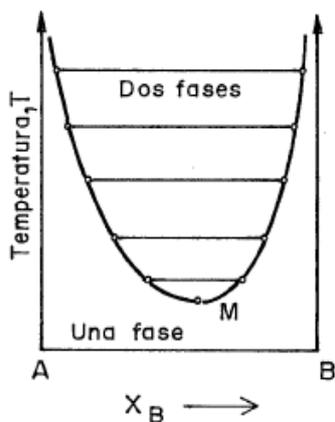


Figura 3.2. Curva de solubilidad para el sistema agua+ trietilamina.

c) SISTEMAS CON TEMPERATURA CRITIC DE DISOLUCION INFERIOR Y SUPERIOR.

Son aquellos sistemas que presentan dos temperaturas críticas de disolución, una superior y otra inferior (puntos M y M', respectivamente de la figura 3.3, donde los componentes son parcialmente miscibles solo en la región comprendida entre ambas temperaturas y fuera de ellas son totalmente miscibles, dando una curva tipo, "isla" como se muestra para el sistema agua+ nicotina.

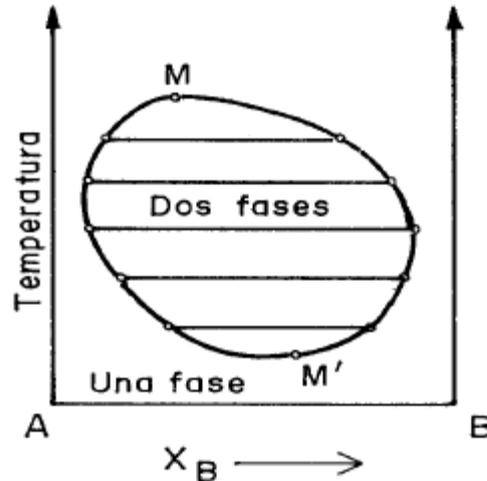


Figura 3.3. Curva de solubilidad para el sistema agua+ nicotina.

SISTEMAS TERNARIOS, CLASIFICACION DE TREYBAL:

Estos sistemas están constituidos por tres componentes y, según el número de pares de líquidos parcialmente miscibles, han sido clasificados por Treybal en:

- a) Sistemas tipo 1 (un par de líquidos parcialmente miscibles).
- b) Sistemas tipo 2 (dos pares de líquidos parcialmente miscibles).
- c) Sistemas tipo 3 (tres pares de líquidos parcialmente miscibles).
- d) Sistemas tipo 4 (con presencia de fase sólida).

CORDENADAS TRIANGULARES Y RECTANGULARES:

Para representar a los sistemas ternarios se suele utilizar coordenadas triangulares y, a veces, cuando las curvas binodales son muy achatadas, coordenadas rectangulares en las cuales se grafican solo dos componentes y la composición del tercero se obtiene por diferencia, como se muestra en las figuras 3.4a y 3.4b. en el diagrama triangular, una composición cualquiera de la mezcla ternaria corresponde a un punto dentro del diagrama. Cada vértice del triángulo representa un componente puro y sus lados, sistemas de dos componente. En la figura 3.4 puede observarse la equivalencia entre un tipo de representación y la otra.

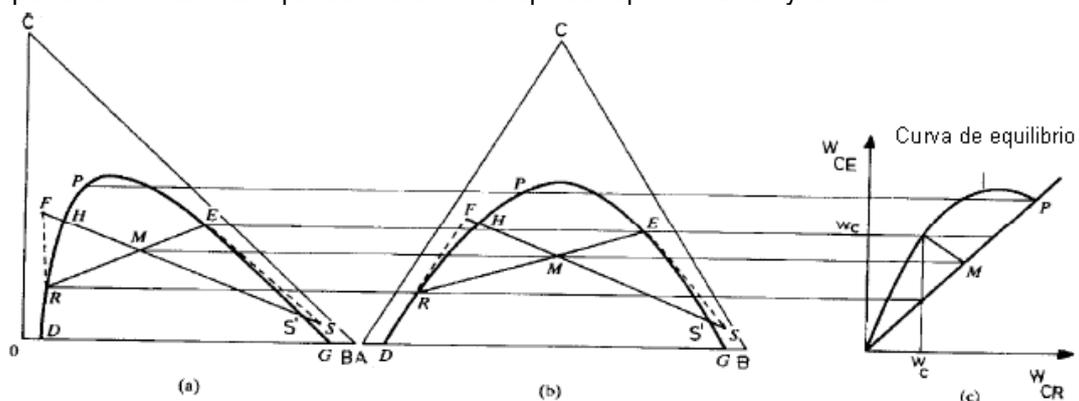


Figura 3.4. a) coordenadas rectangulares. b) coordenadas triangulares. c) curva de distribución

SISTEMAS TIPO 1

Poseen solo un par de líquidos parcialmente miscibles y constituyen el grupo de los sistemas que más se han estudiado. La figura 3.5 muestra esquemáticamente un sistema tipo 1 que se ha obtenido a T y P constantes.

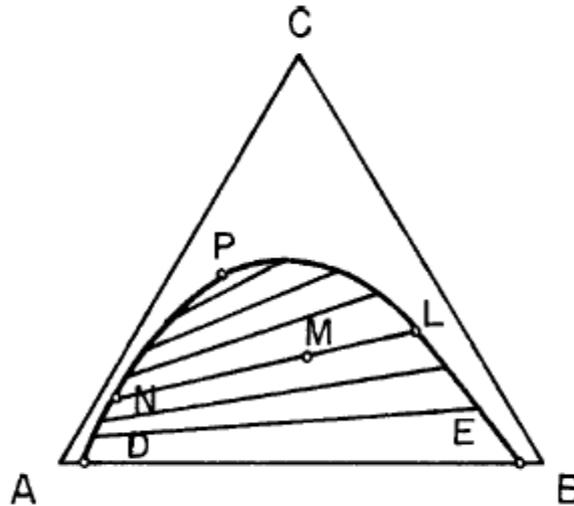


Figura 3.5. Equilibrio líquido-líquido de un sistema ternario tipo 1.

A y B es el par de líquidos parcialmente miscibles a la temperatura de trabajo T, siendo D y E las composiciones binarias saturadas o solubilidades mutuas. La curva DNPLE representa soluciones ternarias saturadas y se la conoce como curva de solubilidad o binodal. Cualquier punto M dentro de dicha curva (llamado punto de composición global de partida) se separa en dos fases líquidas cuyas composiciones de equilibrio corresponden a los puntos N y L sobre el diagrama, siendo sus masas dependientes de la ubicación del punto de composición global M seleccionado en la línea de unión respectiva, en virtud de la regla de la palanca, mientras que para puntos fuera de ella se tiene una única fase líquida. La recta que une los puntos N y L se denomina línea de unión y en general no será paralela a la base, cambiando su pendiente al seleccionar otro punto de composición global dentro de la curva binodal como se puede observar en el diagrama ternario. El punto P es el punto de pliegue, que es, en sí mismo, una línea de unión y vincula dos fases de igual composición. La regla de las fases aplicada a este tipo de sistemas indica que fuera de la curva binodal el sistema es bivariante ($v=2$; $\pi=1$; $m=3$) y dentro de ella es mono variante, mientras que en el punto de pliegue es invariante. Se pueden citar como ejemplo de estos sistemas: agua + etanol + benceno y agua + diacetonalcohol + clorobenceno, entre otros muchos.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE SISTEMAS TERNARIOS DE TIPO 1.

Para estudiar cómo varía la solubilidad con la temperatura para un dado sistema de este tipo frecuentemente se utiliza un prisma de base triangular, en el cual cada vértice representa un componente puro y la altura del prisma a la temperatura. Para sistemas de tipo 1 se pueden presentar dos casos:

SISTEMAS QUE NO PRESENTAN TCDS TERNARIA.

La figura 3.6 muestra como ejemplo de este al sistema agua+ diacetonalcohol+ alcohol bencílico.

La curva en la cara anterior del prisma que contiene al par parcialmente miscible es la curva de solubilidad del binario agua + alcohol bencílico, con una TCDS binaria en el punto P_7 , mientras que P_1 a P_6 representan los puntos de pliegue de las distintas isotermás a la temperatura de trabajo correspondiente. Se puede apreciar que existe una curva continua que vincula todos los puntos de pliegue sin presentar máximo dentro del espacio definido por la superficie del prisma, cuyo máximo valor corresponde a la TCDS del binario parcialmente miscible. Esta es la máxima temperatura compatible con un sistema bifásico, desde que a temperaturas mayores el sistema permanece homogéneo a cualquier composición.

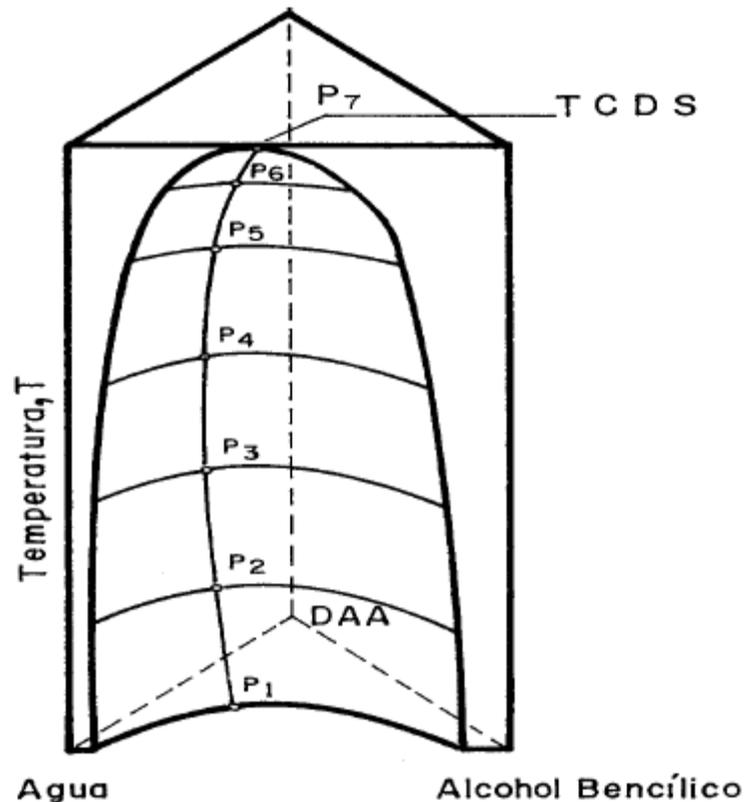


Figura 3.6. Prisma de base triangular para sistemas tipo 1 sin TCD ternaria.

La figura 3.7 muestra las proyecciones sobre las base del prisma de las curvas binodales a las diferentes temperaturas, donde se aprecia que no aparecen curvas binodales cerradas o "islas", con lo cual se infiere que este sistema no presenta TCDS ternaria.

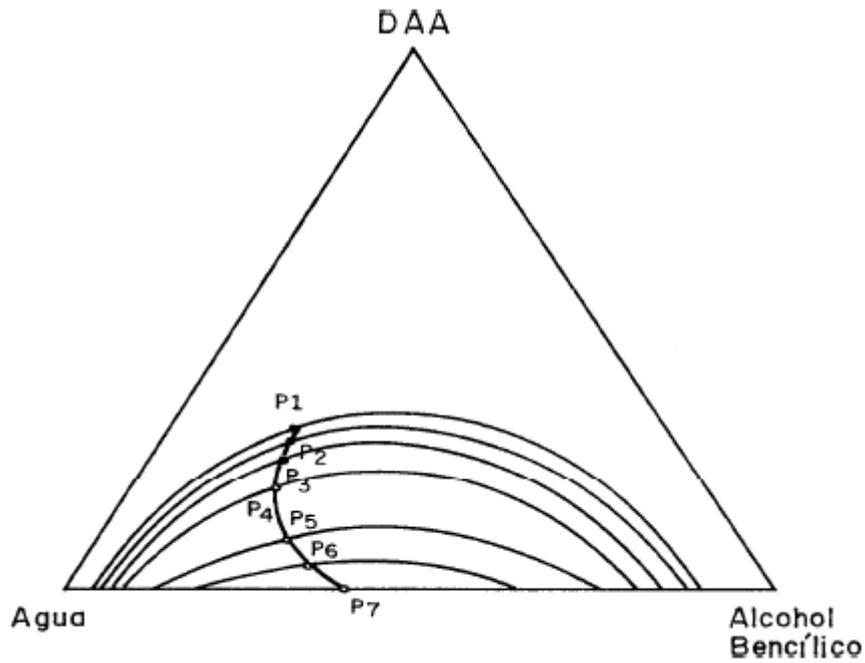


Figura 3.7. Proyecciones de las isóteras en un sistema de tipo 1 sin TCD ternaria.

SISTEMAS QUE POSEEN TCDS TERNARIA.

En este caso, la curva que une los puntos de pliegue de las diferentes isotermás alcanza un valor máximo que se ubica en un punto interior al prisma triangular y representa la TCDs ternaria como puede observarse en la figura 3.8 (punto P₆). Luego, esta curva continúa pasando por P₅ hasta terminar en P₇ que corresponde a la TCDS del binario A+B.

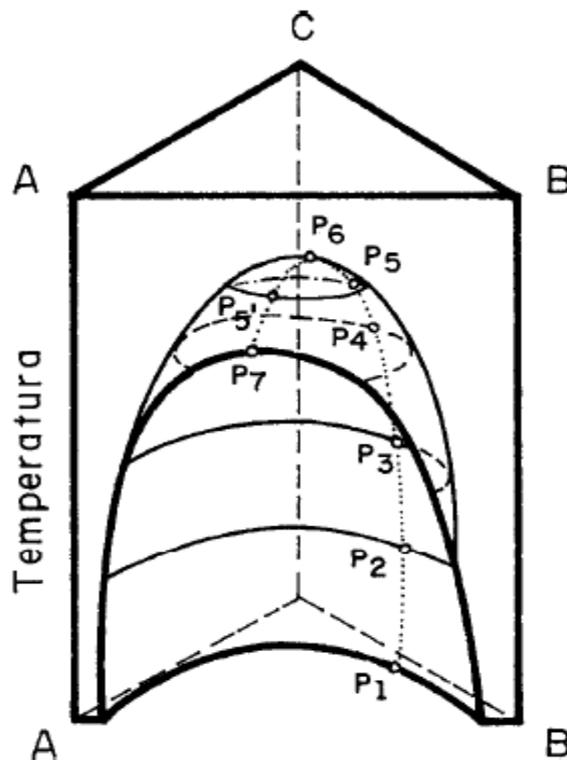


Figura 3.8. Prisma de base triangular para sistemas tipo 1 con TCD ternaria.

En la figura 3.9 se puede observar la proyección de las diferentes isothermas. Para la temperatura entre P_6 y P_7 , tal como t_5 , existen isothermas cerradas con dos puntos de pliegue P_5 y P_6 . La temperatura a la que aparecen curvas binodales cerradas o "islas" es siempre superior a la TCDS del binario A + B.

Un ejemplo de tales sistemas es agua + fenol + acetona, con TCDS ternaria a 92°C y TCDS binaria a 66°C .

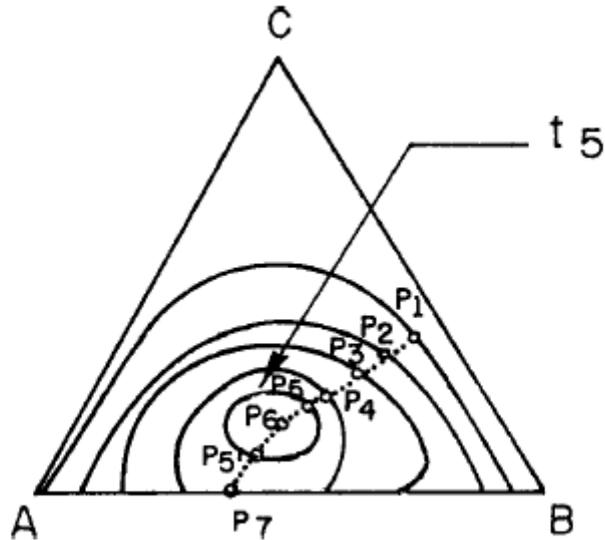


Figura 3.9. Proyecciones de las isothermas en un sistema de tipo 1 con TCD ternaria.

SISTEMAS TIPO 2:

En sistemas de este tipo entre los tres componentes líquidos existen dos pares de ellos parcialmente miscibles, presentándose diferentes diagramas según sea su comportamiento. Así tendremos:

- a) DOS CURVAS BINODALES SEPARADAS, como se aprecia en la figura 3.10 para el sistema metanol+ nitrobenceno+ isooctano a 20°C .

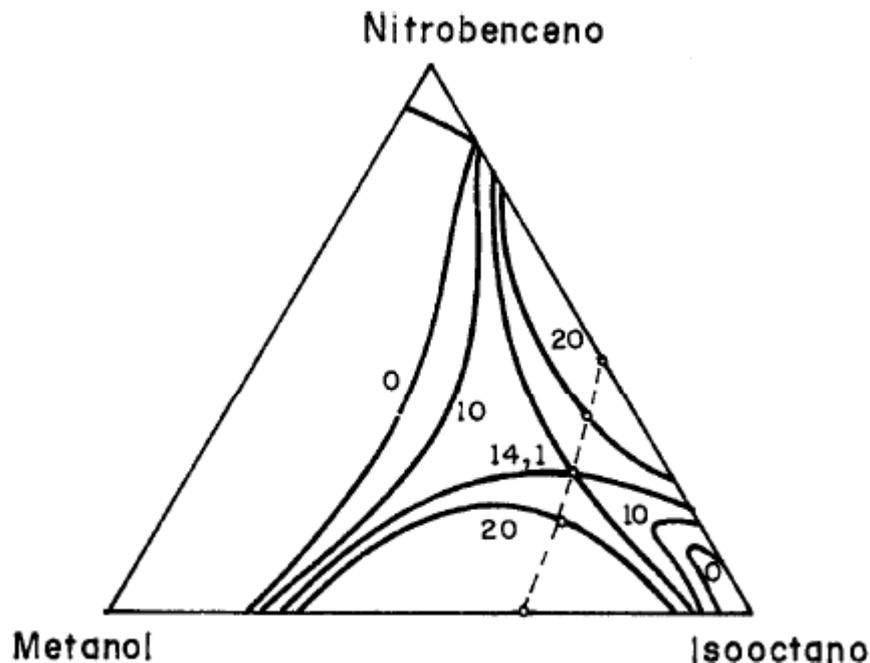


Figura 3.10. Equilibrio liquido-liquido en sistemas de tipo 2, con curvas binodales separadas.

b) UNA REGION DE MISCIBILIDAD PARCIAL TIPO BANDA, tal como se aprecia en la Fig. 3.11 para el sistema agua + 1-butanol + benceno a 25°C. La banda atraviesa dos lados del triángulo no existiendo punto de pliegue real y las líneas de unión próximas a los lados del triángulo son casi paralelas a ellos. Las dos ramas de la banda son parte de una única curva binodal.

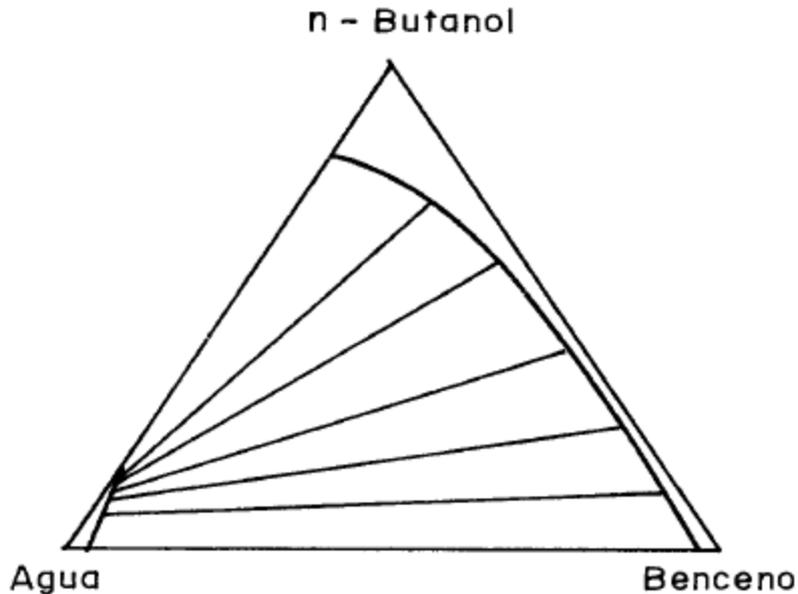


Figura 3.11. Equilibrio liquido-liquido en sistemas de tipo 2, con curva binodal en forma de banda.

La aplicación de la regla de las fases a este tipo de sistemas (1 y 2) indica que a P y T constantes:

(1) Para un punto fuera de la región binodal, el sistema es bivariante por la presencia de tres componentes y una fase.

(2) Para puntos interiores a la región binodal, el sistema es mono variante por tener tres componentes y dos fases.

(3) En los sistemas de tipo 1, el punto de pliegue constituye un sistema invariante debido a la restricción adicional de que la composición de las fases conjugadas son iguales.

En los sistemas ternarios el punto crítico de disolución o punto de pliegue está definido a presión y temperatura determinada, a diferencia de los sistemas binarios donde la presión era la única variable fijada externamente.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE SISTEMAS TERNARIOS DE TIPO 2.

Al igual que para los sistemas de tipo 1, para estudiar cómo varía la solubilidad con la temperatura para sistemas de tipo 2 también se utiliza un prisma de base triangular, en el cual cada vértice representa un componente puro y la altura del prisma a la temperatura.

Supongamos que A y B son dos especies químicas miscibles en todas proporciones y para todo el rango de temperatura y C es otra especie química parcialmente miscible con A y con B, aumentando sus solubilidades con el incremento de la temperatura. Es decir, los dos binarios parcialmente miscibles presentan TCDS con $TCDS_1 > TCDS_2$. En este caso el prisma tendrá dos de sus caras conteniendo las curvas de solubilidad de cada par de líquidos parcialmente miscible y la superficie binodal en el espacio es un túnel a través del prisma que conecta esas dos curvas. Se pueden presentar aquí también dos casos:

a) SI A Y B SON QUIMICAMENTE SIMILARES, el túnel aumenta su altura de forma prácticamente lineal desde la $TCDS_2$ hasta $TCDS_1$. Por lo tanto se puede imaginar el

máximo de la bóveda como una recta con una dada pendiente. La figura 3.12 muestra un diagrama típico para estos casos.

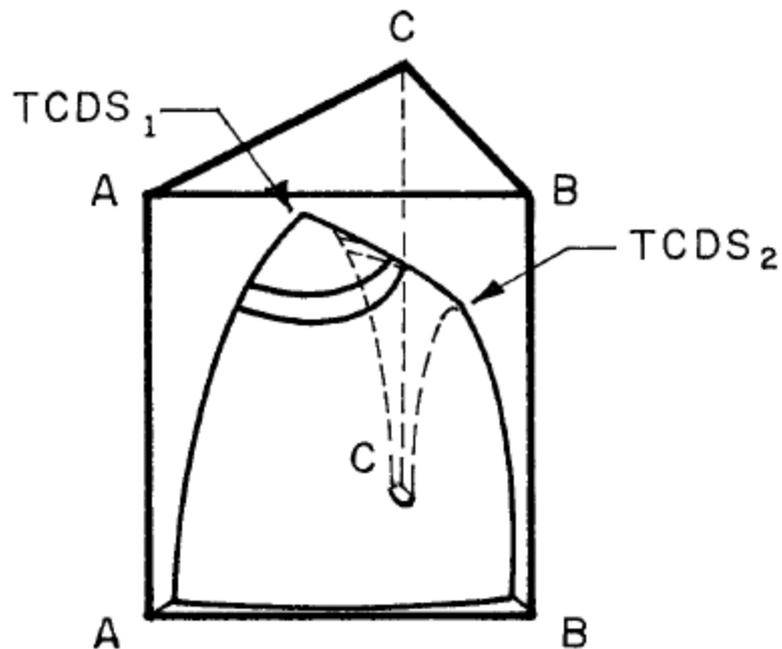


Figura 3.12. Prisma de base triangular para sistemas tipo 2 con TCDS ternaria.

La figura 3.13 representa la proyección de algunos planos a temperatura constante obtenidos a partir de la figura 3.12, los cuales son paralelos a la base del prisma e interceptan la superficie binodal en el espacio dando diferentes diagramas según sea el valor de la temperatura.

- Por encima de la $TCDS_1$ habrá una fase líquida a toda composición.
- Entre $TCDS_1$ y $TCDS_2$ (correspondiente a T_3 en la Fig. 3.13) habrá sistemas de tipo I.
- Disminuyendo la temperatura hasta $TCDS_2$ en la Fig.3.12, la curva binodal toca la arista del triángulo y a partir de ahí se hace tipo banda (corresponde a T_2 en la Fig. 3.13).
- Debajo de la $TCDS_2$ se tendrán sistemas tipo 2 con región binodal en forma de banda (correspondiente a T_1 en la Fig. 3.13).

Un ejemplo de este tipo es: n-hexano + anilina + metilciclopentano, con T_1 , T_2 y T_3 igual a 298,15K; 307,65K y 318,15K, respectivamente

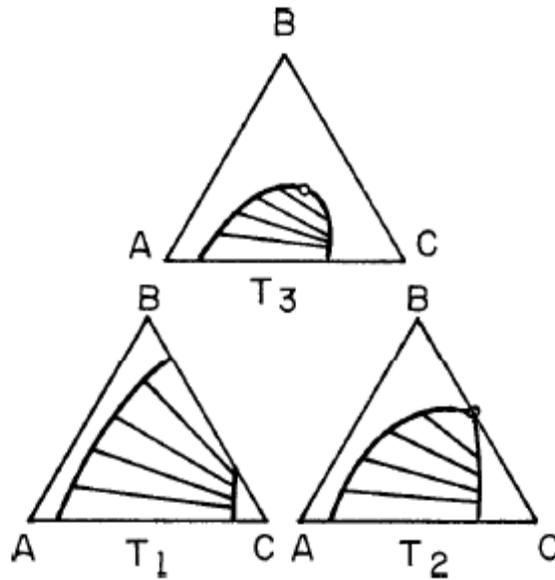


Figura 3.13. Formación de sistemas de tipo 2 a partir de tipo 1 para sistemas sin TCDS ternaria, donde $T_1 < T_2 < T_3$.

- b) SI A Y B SON QUIMICAMENTE DISTINTOS, el túnel presenta concavidad, que puede ser;
- b.1.) CONVEXO HACIA ARRIBA: tal como en la figura 3.14, con TCD ternaria.

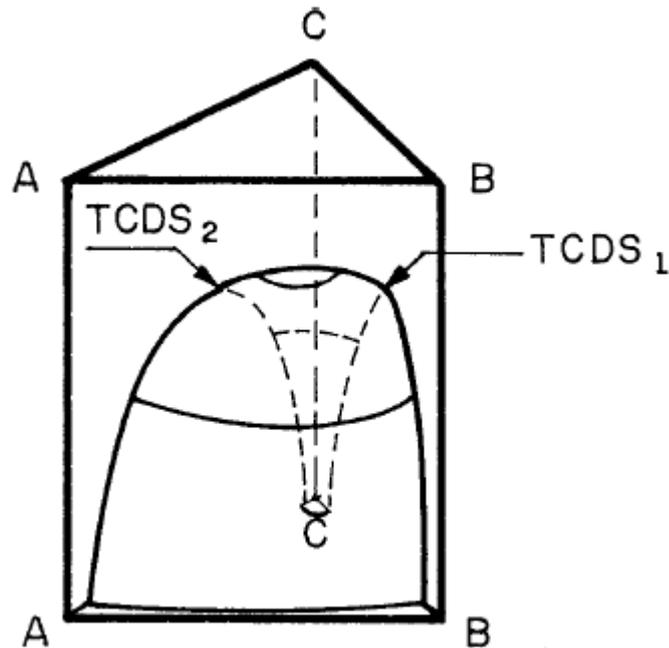


Figura 3.14. Prisma de base triangular para sistemas tipo 2 con TCDS ternaria.

Los planos a temperatura constante al interceptar la superficie darán diferentes diagramas según sea el valor de la temperatura. Así, como se aprecia en la Fig. 3.15:

- Para $T > \text{TCDS ternaria}$, el sistema será totalmente homogéneo.
- Para $T > \text{TCDS}_1$ pero menor que TCDS ternaria, habrá curvas tipo "islas" (correspondiente a T_3 en la Fig. 3.15).

- Para temperaturas comprendidas entre $TCDS_1$ y $TCDS_2$, el sistema será de tipo 1 (correspondiente a T_2 en la Fig. 3.15).
- Para temperatura menor que la $TCDS_2$, el sistema será de tipo 2 con región binodal en forma de banda (correspondiente a T_1 en la Fig. 3.15).

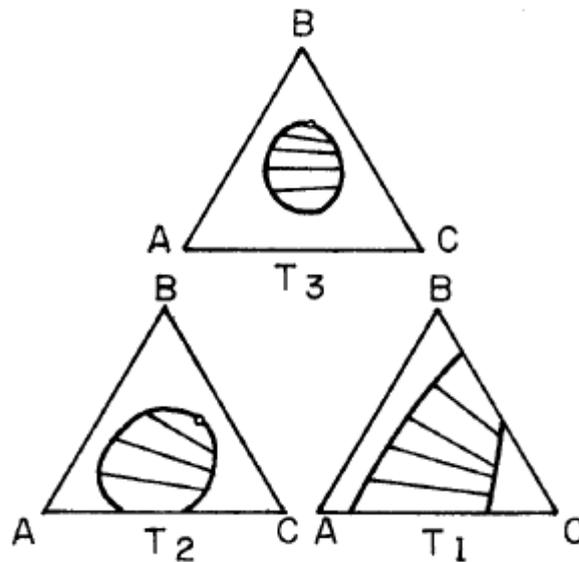


Figura 3.15. Formación de curvas tipo "isla" en sistemas tipo 2, donde $T_1 < T_2 < T_3$.

Un ejemplo de estos sistemas lo ofrece el agua+ acetona+ fenol.

b.2.) CONCAVA HACIA ARRIBA: como se aprecia en la figura 3.16 se presentará una concavidad que, por analogía con una silla de montar, se denomina "saddle point" y corresponde al punto más bajo de la silla de montar o de la bóveda del túnel. Este punto también se denomina "col".

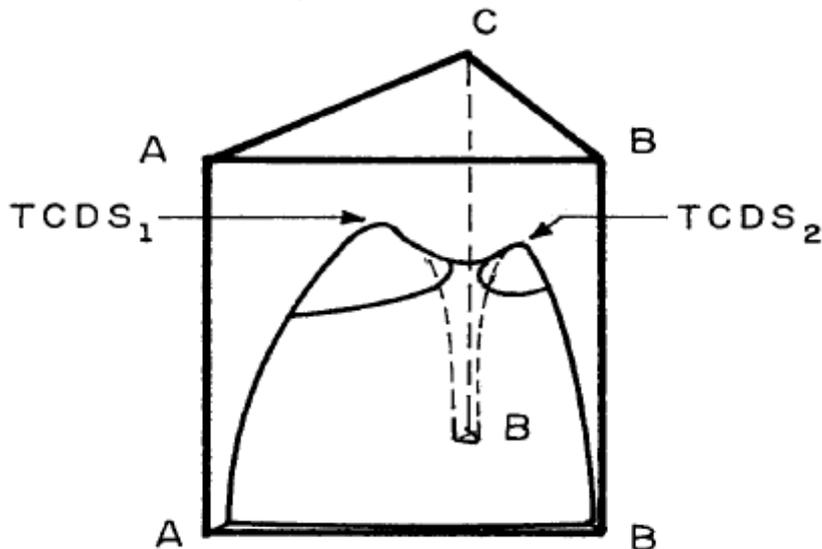


Figura 3.16. Prisma de base triangular para sistemas tipo 2 mostrando la formación de dos curvas binodales separadas.

La figura 3.17 muestra la intersección del prisma con planos isotermos dando diferentes diagramas según el valor de T , a saber:

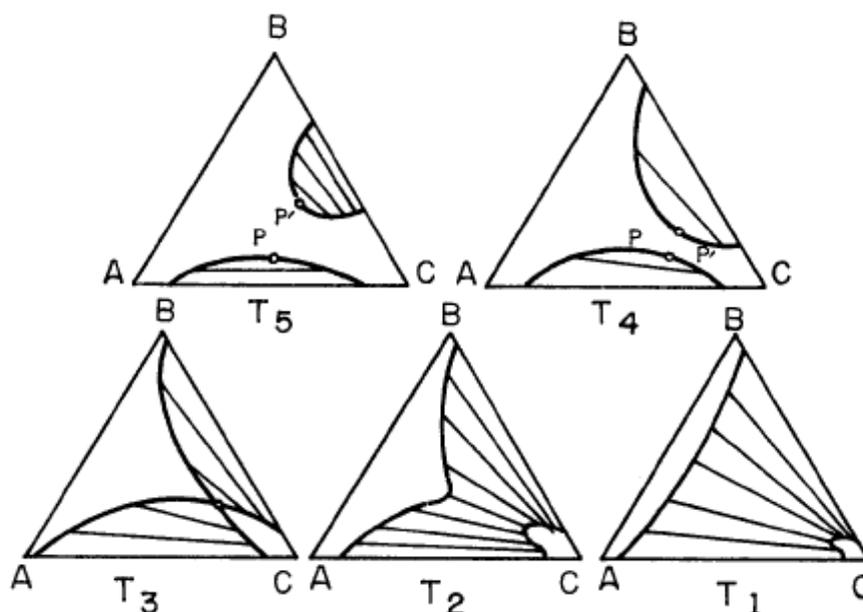


Figura 3.17. Formación de curvas binodales separadas en un sistema de tipo II, donde $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$.

- ❖ Para $T > TCDS_1$, el sistema será homogéneo.
- ❖ Para $TCDS_2 < T < TCDS_1$, el sistema será tipo I (no mostrado en Fig. 3.17)
- ❖ Para $T_{col} < T < TCDS_2$, el sistema será de tipo II con curvas binodales separadas (correspondiente a T_4 y T_5 en la Fig. 3.17).
 - ❖ Si se sigue disminuyendo la temperatura se llega a $T = T_3$ en la Fig. 3.17, llamado punto de cuello ("col"), que es el punto inicial de contacto de las curvas binodales separadas y representa la fusión de los puntos de pliegue P y P'.
 - ❖ Para $T < T_{col}$, el sistema será de tipo 2 con región binodal en forma de banda (correspondiente a T_1 y T_2 en la Fig. 3.17).

Un ejemplo de este tipo de sistemas es el metanol + nitrobeneno + isooctano con T_1 , T_2 , T_3 , T_4 y T_5 iguales a 283,15K; 287,15K; 287,25K; 288,15K y 298,15K, respectivamente.

SISTEMAS TIPO 3.

Los sistemas de tipo 3 están constituidos por tres pares de líquidos con miscibilidad parcial. No trataremos estos sistemas en esta tesis.

SISTEMAS TIPO 4.

Poseen fases sólidas en equilibrio con fases líquidas. Estos sistemas pueden ser muy complejos en cuanto al número de equilibrios existentes ya que a las alternativas de combinación de fases líquidas vistas anteriormente, se presenta la posibilidad que el sólido forme hidratos, compuestos binarios y/o ternarios. Un ejemplo de este tipo de sistemas con formación de hidrato son los sistemas ternarios agua + ácido oxálico + (metil-isobutil cetona o + acetato de isobutilo o + 1-pentanol) a 303,15 K. Otro ejemplo de este tipo de sistemas, pero sin formación de hidratos, son los sistemas ternarios agua + ácido aconítico + (metil-isobutil cetona o + acetato de isobutilo o + 1-pentanol) a 303,15 K.

La Figura 3.18 presenta un sistema ternario con formación de fase sólida, donde el diagrama varía según la temperatura de trabajo (es el caso del sistema anilina + isooctano + naftaleno).

A la temperatura t_1 , A y B son líquidos sólo parcialmente solubles y C es un sólido.

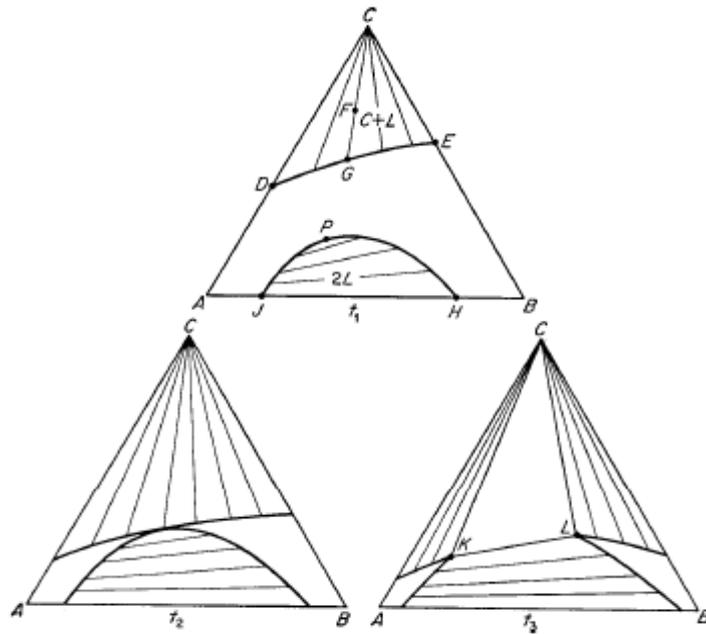


Fig. 3.18. Equilibrios involucrando una fase sólida.

Las solubilidades de C en A y B puros están dadas por los puntos D y E, respectivamente, pero la solubilidad del sólido se modifica cuando están presentes los dos líquidos A y B como muestra la curva DE.

Las mezclas ternarias, como la correspondiente al punto F forman soluciones saturadas de composición dada por el punto G y cristales del sólido C puro. La región de equilibrio de dos líquidos, limitada por la curva JPH, es similar a la representada para sistemas de tipo 1. Una región que contiene sólo una fase líquida separa las dos áreas heterogéneas. Un ejemplo de este tipo de sistema es el ternario agua (A) + ácido maleico (C) + 1-butanol (B) a 303,15 K.

A una temperatura inferior t_2 , las solubilidades mutuas pueden volverse menores y las regiones de heterogeneidad se expanden una hacia la otra hasta llegar a tomar contacto. Si esta es la tendencia, a temperatura aún más baja t_3 , la curva binodal de equilibrio líquido-líquido es interrumpida por la curva de solubilidad del sólido. Todas las mezclas ternarias que se encuentran dentro del triángulo CKL forman tres fases: C puro sólido y las fases líquidas saturadas de composición dadas por los puntos K y L. Un ejemplo de esta situación es el ternario agua (A) + ácido maleico (C) + tributil fosfato (B) a 303,15 K.

En algunos sistemas, el área de dos líquidos no se extiende hasta el lado AB de la gráfica, como en la Figura 3.19. La disminución de la temperatura podría aumentar el tamaño de la región de dos líquidos y extenderla hasta que el punto de pliegue P toque el lado AB, lo que daría lugar a un diagrama similar al mostrado en la Figura 3.18 a la temperatura t_3 .

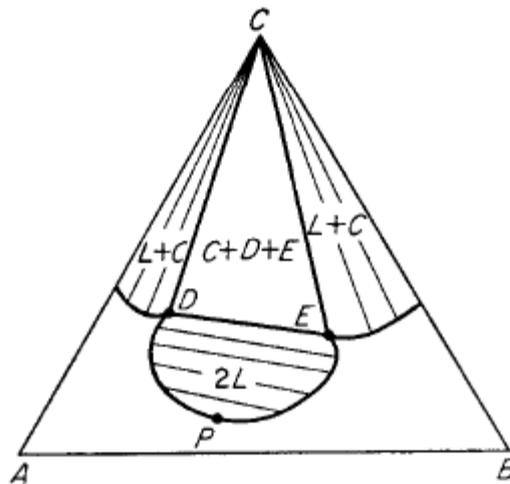


Fig. 3.19. Salinación con un sólido

Cuando se forman hidratos o compuestos solvatados similares, el diagrama puede ser mucho más complicado. La Figura 3.20 representa un caso importante.

La solución saturada de carbonato de potasio en agua está en equilibrio en N con la sal hidratada, mientras la solubilidad de la sal en alcohol es muy pequeña, como muestra el punto P. Si a la solución alcohol-agua en M se le agrega suficiente carbonato anhidro para producir la mezcla representada por el punto D, el sistema en equilibrio forma dos fases líquidas. Si el sistema se lleva a la composición representada por el punto E por adición de más sal anhidra, las fases en equilibrio son las soluciones indicadas por F y G y el hidrato sólido.

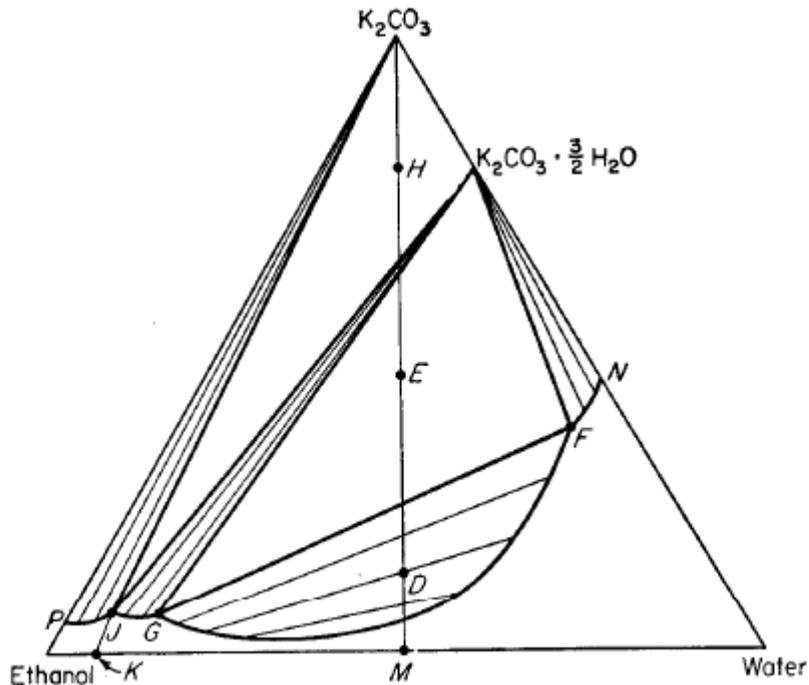


Figura 3.20. Representación esquemática del sistema Carbonato de Potasio + Agua + Etanol.

Si se continúa agregando más carbonato para llevar el sistema a la composición representada por el punto H, las fases en equilibrio son carbonato anhidro sólido, hidrato sólido y solución saturada J. La evaporación de la solución de composición J para liberar el sistema del carbonato, produce vapores de composición K y, como J está en realidad mucho más cerca de P de lo que indica el diagrama esquemático, K es alcohol casi puro. El proceso que se acaba de describir es el de "salinación", usado frecuentemente para deshidratar líquidos orgánicos.

Bibliografía adicional para el capítulo 3:

- 1) *Liquid-Liquid Equilibriums*, de A. W. Francis, Interscience Publishers (1963).
- 2) *Liquid Extraction*, de R.E. Treybal, McGraw-Hill Book Co., Inc. 2da. Edición (1963).
- 3) *Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction*, Editada por J.D. Thornton, Volumen 1, Oxford Science Publishing (1992).

CAPITULO IV

TECNICAS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE DATOS DE EQUILIBRIO

CAPITULO 4

INTRODUCCION:

Tal como fuera explicitado, el estudio de los equilibrios de fases puede encararse desde dos puntos de vista diametralmente opuestos, pero que al final resultan complementarios. Estos son:

- a) Desde un punto de vista netamente experimental.
- b) Desde un punto de vista netamente teórico o mediante técnicas de simulación.

Para obtener experimentalmente el equilibrio termodinámico del sistema con miscibilidad parcial bajo estudio hay que determinar las composiciones de equilibrio mediante un método analítico apropiado.

Por el contrario, para encarar el estudio según el segundo punto de vista se requiere de un modelo empírico o teórico que permita predecir el equilibrio de fases o correlacionar datos experimentales con los cuales poder obtener los parámetros de interacción de dicho modelo y, a partir de ellos, calcular las composiciones de equilibrio. Adicionalmente se requiere de una PC y del soft que contenga, en un lenguaje apropiado, al modelo en cuestión.

Se dice que ambos puntos de vista son complementarios porque la aplicación de un dado modelo y la comparación de los resultados calculados con los experimentales permitirán señalar si las hipótesis del modelo aplicado son válidas para el sistema bajo estudio, cosa que ocurrirá si hay concordancia entre ambos puntos de vista. Por el contrario, si no existe concordancia se concluye que tal o cual sistema no se adaptan a dichas hipótesis y se podrá inferir alguna característica de su naturaleza molecular.

Al mismo tiempo, los resultados experimentales son necesarios para obtener los valores de los parámetros de interacción que se aplican en los modelos de correlación de datos, tales como UNIQUAC y NRTL, por citar sólo a algunos de ellos.

Este capítulo estará dedicado con exclusividad al primer punto de vista.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE DATOS DE EQUILIBRIO

Para obtener experimentalmente un diagrama de fases son necesario, esencialmente, dos cosas: **a)** un dispositivo que permita el contacto íntimo de la fases a temperatura constante para que el equilibrio sea alcanzado; **b)** un método analítico apropiado para el análisis de los diversos componentes en cada fase.

De cómo sean diseñados ambos aspectos dependerá tanto la facilidad, como la rapidez en la obtención de los resultados y, fundamentalmente, la confiabilidad de dichos resultados.

La técnica experimental depende también del número de componentes presentes en el sistema. Así por ejemplo, si el sistema es binario no será necesario determinar sus líneas de unión porque ellas son siempre paralelas entre sí y paralelas al eje de composición. Por lo tanto, en este caso, sólo interesa determinar la curva de solubilidad y la TCD inferior o superior según se ha visto previamente.

Por el contrario, si el sistema es ternario habrá que determinar tanto la curva de solubilidad o binodal como las líneas de unión y el punto de pliegue (en el caso que el sistema lo posea). Sin embargo, la metodología de trabajo dependerá de la herramienta analítica que disponga el laboratorio porque la curva binodal y las líneas de unión pueden determinarse en un único experimento o en ensayos separados. Así por ejemplo, si la herramienta analítica permite obtener la composición de todos y cada uno de los componentes del sistema (o al menos de todos menos uno) se podrán obtener simultáneamente; pero, si sólo es posible la determinación analítica de uno de ellos se requerirá primero la obtención de la curva binodal para recién poder obtener la inclinación de las líneas de unión.

De las dos metodologías que pueden seguirse, obviamente, aquella que permite la obtención simultánea de la curva binodal y las líneas de unión, es la preferible por razones de economía de tiempo y confiabilidad de los resultados obtenidos, desde que la otra metodología implica obtener la composición de uno o más componentes en forma gráfica y por ello no será tratada.

SISTEMAS BINARIOS

El estudio experimental de los diagramas de fases de sistemas binarios consiste en la determinación de la curva de solubilidad como función de la temperatura y de la Temperatura Crítica de Disolución Superior o Inferior (TCDS o TCDI, respectivamente). Para el primer aspecto se utilizan dos métodos: 1) a temperatura constante, 2) a fracción en masa constante.

METODO A TEMPERATURA CONSTANTE. Este método se utiliza para porciones del diagrama temperatura-composición alejados de la temperatura de ebullición de la mezcla binaria resultante, de modo de poder despreciar la evaporación y también, lejos de la TCD del binario en estudio (ver figura 3.1). Para su aplicación se utiliza una celda de vidrio Pyrex con tapa esmerilada estándar de base plana en cuyo interior se coloca una masa perfectamente conocida de uno de los componentes del sistema y una barra magnética recubierta de Teflón. La celda se termostatiza colocándola dentro de un sistema por donde circula agua proveniente de un termostato y ubicada sobre un agitador magnético, tal como se observa en la Fig. 4.1a.

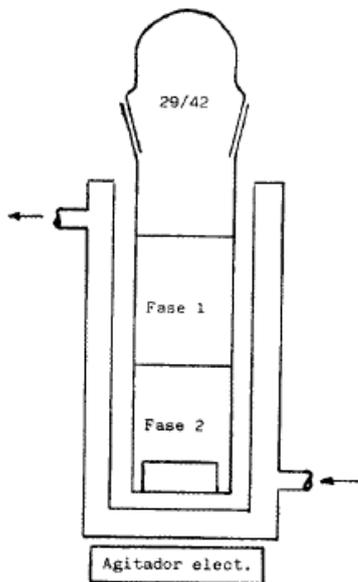


Fig. 4.1a. Celda abierta.

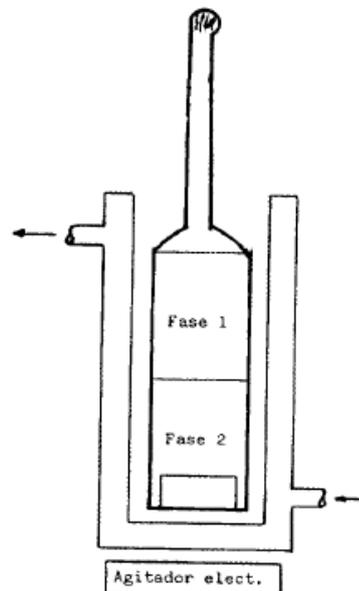


Fig. 4.1b. Celda cerrada a la llama.

Una vez termostatizado a la temperatura de trabajo, se agrega lentamente desde una micro bureta el otro componente hasta que aparezca el primer vestigio de turbidez, lo que denota la presencia de una segunda fase líquida. En ese momento se detiene la agitación, se determina la masa total y por diferencia se obtiene la masa del componente adicionado y, a partir de ella, la composición de la fase rica en el primer componente a esa temperatura. Si ahora el sistema se coloca una vez más en el termostato y se agita mientras se continúa agregando desde la bureta el segundo componente, en un dado momento dicho sistema se tornará homogéneo. Cuando se alcanza esa situación, se detiene la agitación y la masa adicional del segundo componente se calcula por diferencia, obteniéndose así la composición de la fase conjugada (rica en el segundo componente) a esa temperatura. Repitiendo este procedimiento a diferentes temperaturas ambas ramas de la curva de solubilidad a temperaturas alejadas de la TCD pueden ser obtenidas. Esta técnica se denomina método del punto de niebla o método turbidimétrico.

METODO A FRACCION EN MASA CONSTANTE: En este caso se utiliza una ampolla de vidrio Pyrex cilíndrica de paredes gruesas y de base plana en cuyo interior se coloca una barra magnética agitadora recubierta con Teflón y en su extremo superior un tubo capilar (figura 4.1b). Se determina la masa de la ampolla vacía y se colocan masas conocidas de ambos

componentes del sistema a estudiar, de forma tal que la composición global resultante se encuentre en la región de miscibilidad parcial a temperatura ambiente. Una vez que han sido introducidos ambos componentes, se cierra el capilar a la llama y se coloca dentro del sistema termostático, comenzando el calentamiento (por tratarse de sistemas con TCDS) con agitación. La temperatura se eleva lentamente mediante un termostato acoplado al sistema, utilizándose como líquido termostático polietilenglicol 400. Cuando la turbidez desaparece se determina la temperatura, dejando enfriar lentamente hasta que aquélla reaparezca y se registra su nuevo valor. Esta operación se repite varias veces, siendo la temperatura de transición el promedio de todos los valores leídos. Si todo el proceso se repite para distintos valores de composición global dentro de la región parcialmente miscible, se obtendrá la zona superior del diagrama que contiene a la TCDS.

Para resolver el segundo aspecto de la labor experimental, es decir, la obtención del valor de la TCDS y la composición a la cual ésta aparece, se interpola en la gráfica de la curva solubilidad-temperatura previamente obtenida teniendo en cuenta que la TCDS corresponde al máximo de la curva de solubilidad.

SISTEMAS TERNARIOS

Generalmente los sistemas ternarios se estudian a temperaturas próximas a la ambiente y, si los reactivos no son demasiado volátiles, no se requieren mayores precauciones respecto a la evaporación que podría tener lugar. Sin embargo, se hace necesario disponer de sistemas toma de muestras adecuados para estudiar la dependencia de los equilibrios con la temperatura con la finalidad de obtener muestras en equilibrio a temperaturas muy alejadas de la ambiente sin que se produzcan cambios de concentración debidas a la evaporación, tal como se verá oportunamente.

La obtención de un diagrama de fases ternario implica únicamente la determinación experimental de las composiciones de las fases conjugadas correspondientes a las diversas líneas de unión, desde que la curva binodal queda automáticamente definida en virtud que ella pasa por los extremos de dichas líneas. Es decir, el conjunto de las líneas de unión determinan la curva binodal y de ahí el nombre de ésta, porque posee “dos nodos”, o sea, es “bi” “nodal” para cada línea de unión.

Para temperaturas próximas a la ambiente se emplea un dispositivo como el indicado en la figura 4.2.

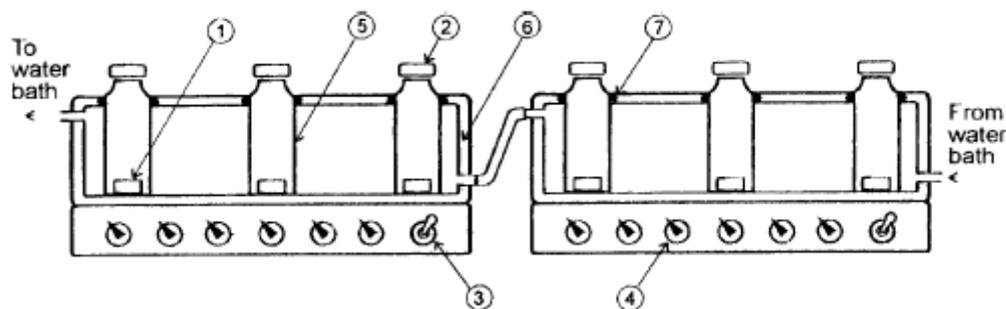


Fig. 4.2. Dispositivo de agitación, termostatación y separación de fases en equilibrio. 1: barra magnética; 2: tapa roscaada con septa de silicona; 3: interruptor general; 4: interruptor de cada punto de agitación; 5: vial cromatográfico de 16 ml; 6: caja acrílica y 7: o'ring de Vitón.

Mezclas ternarias de composiciones conocidas por pesada ubicadas en la región de miscibilidad parcial son colocadas en cada uno de los viales, que contienen en su interior una barra magnética recubierta de Teflón que es accionada mediante agitadores electromagnéticos multipuntos externos. Dichos viales son introducidos en cajas de acrílico conectadas entre sí y alimentados desde un termostato con agua a la temperatura de trabajo. El cierre hidráulico entre cada vial y la caja se efectúa mediante un o'ring de Vitón. Una vez alcanzado el equilibrio, se detiene la agitación, se deja que se separen las fases y, cuando éstas están limpiadas, se retira

una porción de la fase superior insertando una aguja dentro de ella a través del septa del vial y se succiona con una jeringa. La muestra así obtenida se coloca en un vial cromatográfico de 2 ml que contiene en su interior la cantidad de estándar interno que se utilizará para su cuantificación cromatográfica. A continuación, se introduce otra aguja de iguales características en la fase inferior pero soplando lentamente aire mientras atraviesa la fase superior, para evitar que esta última contamine la aguja al introducirse en ella. Para retirar la jeringa, después de haber succionado una porción de la fase inferior, se expulsa parte del líquido contenido mientras se atraviesa nuevamente la fase superior. La aguja de la jeringa se seca con papel absorbente y la muestra se coloca en otro vial de 2 ml con el estándar en su interior. De esta manera se procede con todas las muestras y a continuación se efectúa el análisis cromatográfico en fase gaseosa de cada una de ellas. Previamente se ha determinado el método cromatográfico apropiado para la separación de todos los componentes y el estándar interno que se empleará. Acto seguido se prepara una curva de calibración y se analiza a través de ella cada una de las muestras previamente obtenidas. El análisis cromatográfico provee la composición de las fases en equilibrio, que se expresan en fracción en masa o fracción molar (es más común la primera) con lo cual se obtienen simultáneamente las líneas de unión y la curva binodal del sistema. Esta metodología es válida para sistemas de tipo 1, 2 y 3 y es aplicable también a sistemas de tipo 4 para la zona de equilibrio líquido-líquido y para las soluciones saturadas de sólido.

Para determinar el tiempo de agitación en que el sistema alcanza la condición de equilibrio termodinámico, se efectúa un ensayo preliminar colocando en varios viales la misma mezcla global de partida y agitándolas por períodos de tiempo crecientes. Una vez separadas las fases, éstas son analizadas observando qué tiempo es necesario para alcanzar composición constante.

La obtención de datos de equilibrio a temperatura elevada es una tarea muy complicada porque no es sencillo llevar una muestra en equilibrio hasta el puesto de análisis sin que dicho equilibrio se perturbe. En la actualidad existen cromatógrafos que poseen válvulas que conducen isotérmicamente la muestra tomada a temperatura elevada hasta el puerto de inyección del equipo. En caso de no disponerse de este tipo de sistema de toma de muestra, hay que proceder mediante métodos indirectos para la obtención de las composiciones de equilibrio, siendo uno de los más difundidos el de Briggs y Comings que requiere: a) del conocimiento del diagrama de fases a temperatura ambiente; b) de un sistema de toma de muestras termostático. El método es gráfico y consiste en obtener la muestra a temperatura elevada pero analizarla a temperatura ambiente, habiéndose desarrollado el dispositivo para la toma de muestra representado esquemáticamente en la figura 4.3:

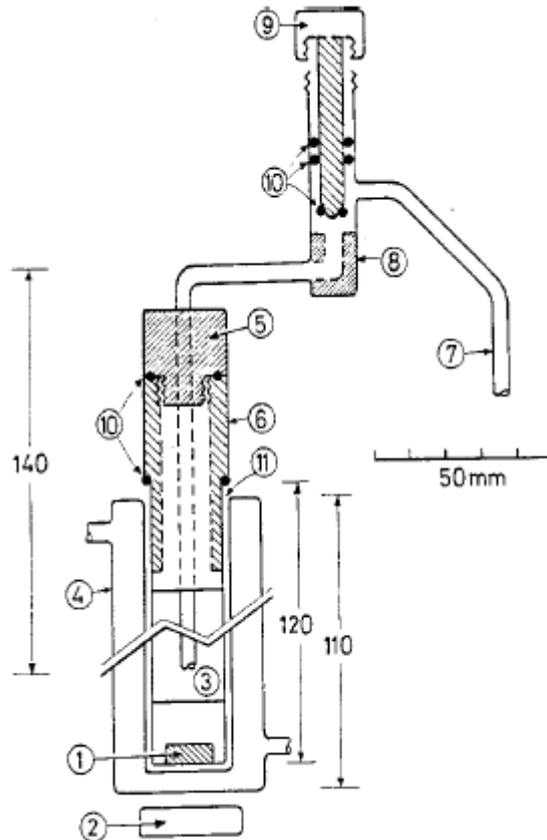


Fig. 4.3. Dispositivo sifón: 1, barra magnética; 2, agitador; 3, celda de vidrio; 4, camisa termostática; 5, conexión roscada de acero inoxidable; 6, conexión roscada de Teflón a: 5 y a la celda de vidrio; 7, tubo de inoxidable; 8, asiento de válvula; 9, válvula de Teflón; 10, O'ring de Vitón; 11, espacio anular con polietilenglicol 400.

SISTEMAS CUATERNARIOS:

Obviamente para poder representar las composiciones de equilibrio de cuatro componentes, a temperatura y presión constante en forma simultánea, será necesario disponer de un diagrama tridimensional. A tal fin se utiliza un tetraedro regular cuyas caras son triángulos equiláteros que representan sistemas ternarios, similares a los vistos previamente. Este tipo de representación tiene la enorme ventaja de poder obtener la composición de una mezcla determinada del sistema a **“base libre del cuarto componente”** proyectando el punto respectivo ubicado en el espacio, sobre una de las caras del tetraedro. Así por ejemplo, si se proyecta un punto de composición X_1, X_2, X_3 y X_4 sobre el ternario 123 puede demostrarse que:

$$X_1^P = X_1^i + \frac{X_4^i}{3} \quad X_2^P = X_2^i + \frac{X_4^i}{3} \quad X_3^P = X_3^i + \frac{X_4^i}{3}$$

donde los subíndices 1, 2, 3 y 4 se refieren a los respectivos componentes y los exponentes **P** e **i** indican “valor proyectado” y “valor inicial”, respectivamente. Así, X_i^P representa la composición del componente i en el espacio; es decir, antes de ser proyectado sobre el plano 123, mientras que X_4^i representa la composición original del componente 4.

Uno de los sistemas cuaternarios reportados en la literatura es: cloroformo+ acetona+ ácido acético+ agua a 25°C y está compuesto de los siguientes ternarios:

1. Cloroformo+ agua+ ácido acético (tipo1)
2. Cloroformo+ agua+ acetona (tipo 1)
3. Cloroformo+ acetona + ácido acético (completamente miscible).
4. Agua+ acetona+ ácido acético (completamente miscibles).

La figura 4.4 muestra esquemáticamente dicho sistema.

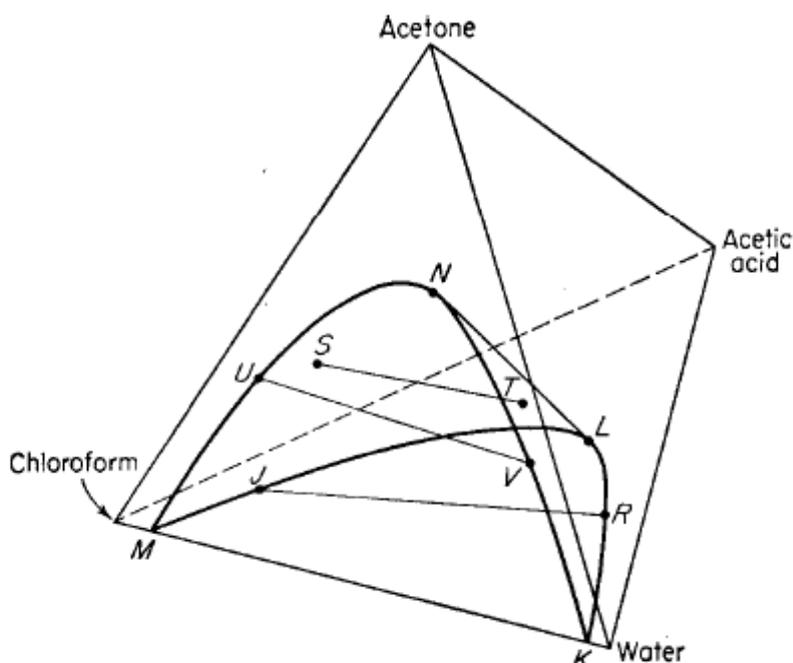


Figura 4.4. Representación esquemática del sistema cuaternario cloroformo+ acetona+ ácido acético + agua a 25°C.

La curva binodal MJLRK representa los datos de solubilidad para cloroformo+ ácido acético+ agua y la línea JR es una línea de unión de éste sistema ternario. Similarmente, la curva MUNVK es la curva binodal del ternario cloroformo + acetona + agua y la línea UV es una línea de unión de dicho sistema. El volumen cuneiforme que incluye ambas curvas binodales (delimitado por la recta NL) representa la región cuaternaria de dos fases líquidas y está surcada por líneas de uniones cuaternarias, tales como la ST. Es decir, la región de dos fases líquidas está exclusivamente restringida dentro de la “**superficie binodal**” que correspondería a la periferia del volumen cuneiforme. Fuera de dicha superficie, pero dentro del tetraedro, tan solo hay una fase líquida.

Los extremos de las líneas de unión en los sistemas cuaternarios descansan sobre la superficie binodal, de la misma manera que las líneas de unión en los diagramas ternarios descansaban sobre la curva binodal.

Para el estudio de los diagramas cuaternarios se utilizan diversos planos seccionales cuaternarios (por lo general 4), como podrían ser aquellos que corten al tetraedro de la figura 4.4 pasando por la arista acetona-agua y terminando en puntos con diversas proporciones cloroformo-ácido acético. Para uno de estos planos y así sucesivamente, se prepara una mezcla binaria cloroformo-ácido acético (de composición conocida por pesada) y se le adiciona una cierta masa de agua para formar una mezcla de composición global ternaria ubicada en la zona de miscibilidad parcial sobre la base del tetraedro y sobre la recta que une el punto representativo de la composición binaria cloroformo-ácido acético de partida y el vértice del agua. Al sistema ternario resultante se le adiciona una cierta cantidad conocida del cuarto componente (acetona) de manera de no sobrepasar la superficie binodal; es decir, la mezcla cuaternaria resultante debe poseer miscibilidad cuaternaria parcial, con lo cual se obtiene una línea de unión. Para obtener las restantes, se procede de igual manera pero agregando otro volumen de acetona para ubicarse en otra composición global cuaternaria. El agregado de acetona lleva a la composición global por una recta que partirá desde la base del tetraedro (composición global ternaria) y se dirigirá hacia el vértice de la acetona.

En virtud que todas las masas son conocidas, se podrá calcular fácilmente la fracción en masa de cada uno de los 4 componentes del sistema. Esto constituye lo que se da en llamar la composición global y es el punto de partida para el estudio del diagrama cuaternario.

Una vez logrado el conjunto de mezclas cuaternarias, éstas se procesan de la misma manera que para los sistemas ternarios haciendo uso del dispositivo experimental representado en la figura 4.2 y analizando la composición de las fases conjugadas por medio de cromatografía en fase gaseosa, empleando el método del estándar interno para la cuantificación. Esto se repite para cada uno de los planos seccionales cuaternarios seleccionados.

Estimación del punto de pliegue:

El número de líneas de unión que se determina experimentalmente depende esencialmente del tamaño de la región de miscibilidad parcial. Cuanto mayor sea ésta tantas más líneas corresponden que sean obtenidas. De cualquier manera, siempre dicho número es muy limitado.

La interpolación directa de datos de equilibrio en un diagrama triangular generalmente conduce a resultados poco confiables y no debe llevarse a cabo. Por ello, varios métodos empíricos han sido desarrollados con la finalidad de poder efectuar interpolaciones y que, adicionalmente, permiten determinar las coordenadas del punto de pliegue presente en los sistemas de tipo 1.

El punto de pliegue, es el punto situado sobre la curva binodal donde se une la rama de la curva binodal rica en el componente A (1) con la rica en el componente B(3) y en este punto poseen igual composición. Las principales correlaciones que pueden utilizarse son: a) correlación de Othmer y Tobias y b) correlación de Hand.

Método de Othmer-Tobias

Estos autores han hallado que si se representa en coordenadas ortogonales $\log[(1-W_{AA})/W_{AA}]$ vs. $\log[(1-W_{BB})/W_{BB}]$, correspondientes a las composiciones de equilibrio en ambas fases conjugadas de las diferentes líneas de unión, se obtienen rectas cuya ecuación está dada por la expresión:

$$\log[(1-W_{AA})/W_{AA}] = a \cdot \log[(1-W_{BB})/W_{BB}] + b \quad (4.1)$$

o su equivalente:

$$\log[(1-W_{11})/W_{11}] = a \cdot \log[(1-W_{33})/W_{33}] + b \quad (4.1')$$

donde a y b son parámetros que se determinan por cuadrados mínimos.

Si en el mismo gráfico se representa $\log[(1-W_A)/W_A]$ vs. $\log[(1-W_B)/W_B]$ siendo W_A y W_B las fracciones en masa del componente A(1) y B(3), respectivamente para puntos pertenecientes a la curva binodal, la intersección de la recta correspondiente a las líneas de unión con la curva binodal proporcionará las coordenadas del punto de pliegue (PP), debido a que en sí mismo el punto de pliegue no es otra cosa que una línea de unión como muestra la figura 4.5.

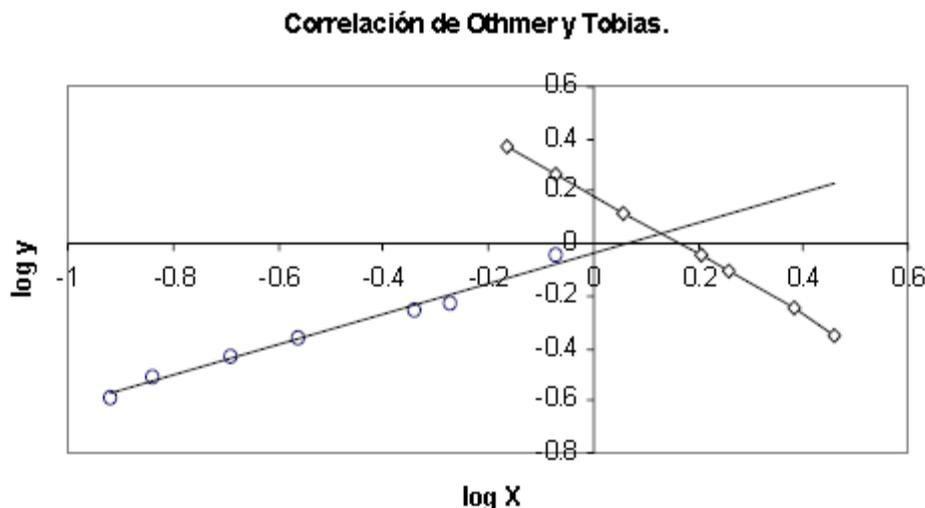


Figura 4.5. Correlación de Othmer y Tobias. —○— : líneas de unión. —◇— : curva binodal.

$$y = \left\{ \left[\frac{1-W_{11}}{W_{11}} \right] \text{ o } \left[\frac{1-W_1}{W_1} \right] \right\}; x = \left\{ \left[\frac{1-W_{33}}{W_{33}} \right] \text{ o } \left[\frac{1-W_3}{W_3} \right] \right\}.$$

Método de Hand

Este método es similar al de Othmer y Tobias, pero tiene la ventaja de incluir en la correlación el componente que se distribuye entre ambas fases y que generalmente se indica como componente 2 (o con la letra C). También aquí la siguiente ecuación empírica puede obtenerse:

$$\log(w_{23}/w_{33}) = a \times \log(w_{21}/w_{11}) + b \quad (4.2)$$

Al graficar en coordenadas ortogonales $\log(w_{23}/w_{33})$ vs. $\log(w_{21}/w_{11})$ se obtiene una línea recta que intercepta a la curva binodal en la misma forma que se observa en la figura 4.5 para el método de Othmer y Tobias.

Curvas de distribución

El coeficiente de distribución, tal como se analizará en el próximo capítulo, está definido como el cociente entre la fracción en masa (o fracción molar) del soluto (especie química que se distribuye, generalmente indicada con el número 2 o la letra C) en la fase rica en solvente (generalmente indicada con el número 3 o la letra B) y la fracción en masa (o fracción molar) del soluto en la fase rica en el componente 1 (o A). Haciendo referencia a la figura 3.5 para la línea de unión NL, el coeficiente de distribución para el componente C puede ser definido como:

$$m_C = \frac{w_{CB}}{w_{CA}}$$

donde w_{CB} es la concentración del componente C en la fase rica en B (punto L) y w_{CA} es la concentración del componente C en la fase rica en A (punto N).

La representación gráfica en coordenadas rectangulares de una concentración como función de la otra, proporciona la figura 4.6.

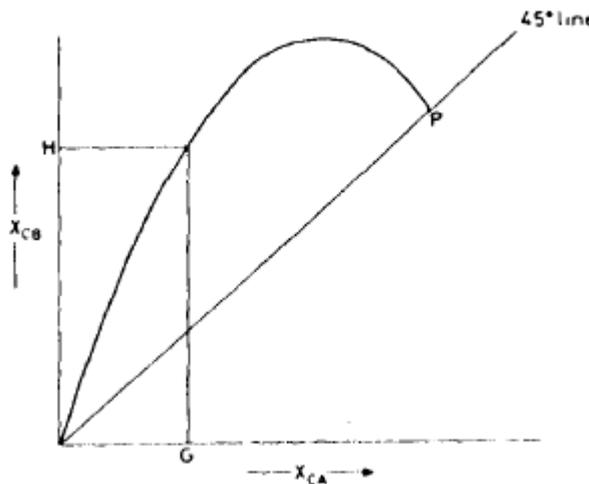


Figura 4.6. Curva de distribución.

Para sistema de tipo 1 típicos, la curva puede pasar por un máximo y retornar a la línea a 45° en las coordenadas correspondientes al punto de pliegue, que representa composiciones de ambas fases iguales entre sí.

Existen sistemas ternarios que presentan una inversión en el signo de la pendiente de sus líneas de unión. Para que esto ocurra ambas fases deben poseer la misma composición aunque no se trate del punto de pliegue y corresponderá a una determinada línea de unión que es horizontal. Si esto ocurre, el gráfico de distribución presentará un punto en el cual la curva atraviesa la línea a 45° y, a partir de ahí continúa por debajo de esta línea hasta el punto de pliegue, tal como muestra la figura 4.7. Por analogía con los sistemas azeotrópicos en la destilación, se denomina a este tipo de sistemas como "solutrópicos" y pueden causar problemas en el diseño de los procesos de separación. Muchas veces, cambiando la unidad de concentración (fracción en masa por fracción molar o viceversa) la solutropía desaparece.

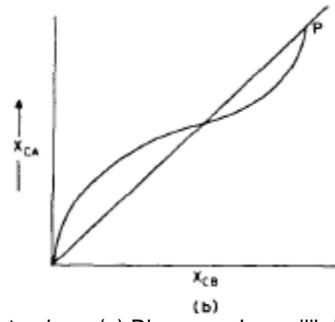
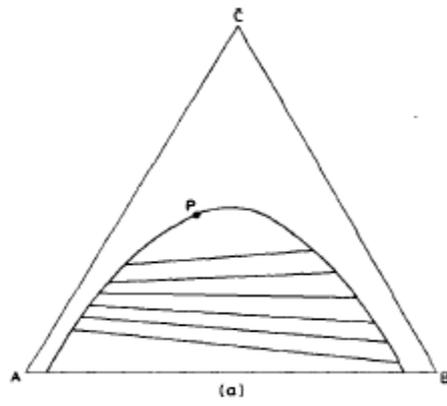


Figura 4.7. Sistemas solutropicos. (a) Diagrama de equilibrio; (b) Curva de distribución.

CAPITULO V

PROPIEDADES DESEABLES DE LOS SOLVENTES

CAPITULO 5

INTRODUCCION

El éxito de un proceso de extracción líquido-líquido depende fuertemente de la selección del solvente más apropiado. La elección final del solvente para un diseño óptimo del proceso, debería ser un compromiso entre su selectividad, su capacidad, sus restricciones toxicológicas, las propiedades fisicoquímicas del sistema formado y las dificultades inherentes a su recuperación para ser reutilizado. El mejor solvente será aquel que solubilice un máximo de un componente y un mínimo de los demás.

El diseño de las operaciones de recuperación del solvente debe considerar normalmente la influencia de los cambios de temperatura sobre la calidad del producto a extraer y la eliminación de trazas del solvente utilizado. Al mismo tiempo, es casi impensable que no exista contaminación con agua, por lo que habrá que incluir operaciones de secado del solvente en el proceso de extracción.

La forma más obvia para seleccionar el solvente es determinar los datos de equilibrio líquido-líquido para el sistema formado por: **a)** la alimentación (solución en la cual está disuelto el soluto) y **b)** un conjunto de solventes a una dada temperatura, siguiendo la metodología previamente establecida y de ahí seleccionar los más adecuados entre los solventes evaluados. La adquisición de datos de equilibrio es esencial para el diseño del proceso y, por lo tanto, este es el camino lógico a seguir.

Sin embargo, el número de solventes a ensayar es tan grande que resultará imposible encontrar el mejor de todos ellos y, aún cuando se lo ensaye sin saber que lo es, no se podrá decir con certeza que el solvente óptimo ha sido encontrado. Por otro lado, la tarea experimental es tediosa y onerosa al mismo tiempo y, además, requiere de un laboratorio de alta complejidad y con personal entrenado para este tipo de tareas. Por ello, la predicción molecular de solventes a través de un modelo adecuado, disminuye sensiblemente el esfuerzo experimental y resulta de gran valor.

PROPIEDADES DESEABLES DE LOS SOLVENTES

Las siguientes propiedades de un solvente potencial se deben considerar antes de que éste pueda ser utilizado en un proceso de extracción líquido-líquido. A los fines de unificar la terminología empleada en este tipo de procesos, se establecerá de aquí en más que: “**fase extracto**” es la fase rica en el solvente de extracción; es decir, en el solvente que ha sido seleccionado para llevar a cabo la extracción y “**fase refinado**” es la fase rica en el solvente de alimentación; es decir, en el solvente en que está solubilizado el soluto que se desea extraer. Ambas fases serán indicadas con las letras **E** y **R**, respectivamente.

Coefficiente de distribución expresado en fracción en masa:

El coeficiente de distribución m es definido como el cociente entre la fracción en masa del soluto C en la fase extracto E y en la fase refinado R .

$$m = \frac{w_{CE}}{w_{CR}} \quad (5.1)$$

Esta es una propiedad extractiva muy importante dado que permite apreciar la cantidad de solvente a utilizar en la extracción, ya que cuanto mayor sea el coeficiente de distribución la razón de solvente de extracción respecto a la de alimentación será menor. Adicionalmente, un coeficiente favorable ($m > 1$) implicará una mejor selectividad del solvente, tal como surge de la inspección de la ecuación (5.2).

En el caso de solventes con coeficientes de distribución pobres ($m < 1$), pero que poseen otras propiedades deseables, los coeficientes de distribución pueden mejorarse sensiblemente modificando el pH del medio o por el agregado de una sal que modifique fuertemente la fuerza iónica del medio, produciendo un marcado aumento de solubilidad, lo que se denomina “salting-out” o un descenso de solubilidad o “salting-in”.

Selectividad:

La separación relativa o selectiva de un solvente es la razón de las composiciones de los componentes C y A en la fase extracto, dividida en la razón de las composiciones de los mismos componentes en la fase refinado.

$$\beta = \frac{\frac{w_{CE}}{w_{AE}}}{\frac{w_{CR}}{w_{AR}}} = m \frac{w_{AR}}{w_{AE}} \quad (5.2)$$

La selectividad β se refiere a la capacidad de un solvente para extraer un componente de una solución en preferencia a otro. Además, como se puede inferir de la ecuación que la define, los sistemas con coeficiente de distribución desfavorables ($m < 1$) no darán, necesariamente, valores de β menores que la unidad ya que el cociente de la composición de A en el refinado respecto al extracto puede ser mucho mayor que la unidad, dependiendo de la solubilidad del solvente de alimentación en el solvente de extracción.

Por regla general, se estima que un buen solvente debe poseer selectividades mayores que 10 y coeficientes de distribución mayores que 1.

Capacidad:

El solvente debe poseer una capacidad alta para permitir que alcance una concentración elevada de soluto extraído. De lo contrario, su uso sería antieconómico debido a los grandes volúmenes que tendrían que circular por el sistema de extracción. Por lo general, solventes con alta selectividad tienen baja capacidad y viceversa.

Densidad:

La densidad del solvente es importante para obtener una diferencia lo suficientemente grande entre las densidades de las dos fases líquidas conjugadas. Esta diferencia afecta las velocidades de flujo a contracorriente que se pueden lograr en el equipo de extracción así como las velocidades de coalescencia. El límite inferior aceptable para la diferencia de densidades entre las dos fases es de 50 kg m^{-3} . Por el contrario, diferencia de densidades muy grandes traerá aparejado problemas de contacto entre las dos fases al dificultar la dispersión de un medio en el otro cuando se agita la mezcla.

En situaciones particulares, en diagramas de fases tanto binarios como multicomponentes de cualquier tipo, puede presentarse una línea de unión en la cual ambas fases posean la misma densidad para una concentración intermedia del soluto lo que da origen a una inversión de fases a concentraciones más elevadas. A estas líneas de unión se las denomina "línea de unión isopícnica".

Recuperabilidad:

El solvente de extracción debe recuperarse de las corrientes de extracto y refinado en un proceso de extracción. Ya que a menudo se utiliza la destilación, la volatilidad relativa del solvente de extracción respecto a los componentes no solventes (o sea la relación de sus respectivas presiones de vapor a igual temperatura) debe ser significativamente mayor o menor que la unidad. Para un solvente volátil es deseable un bajo calor latente de vaporización por razones de economía energética.

Tensión de la interfase:

Una tensión elevada en la interfase líquido-líquido favorece una coalescencia rápida, aunque una tensión muy alta tiene el inconveniente que requiere un consumo energético elevado para la dispersión de un líquido en el otro. Por otro lado, una tensión baja en la interfase conduce a la formación de emulsiones estables con bajas velocidades de coalescencia que impiden llevar a cabo el proceso de extracción. La tensión de la interfase disminuye por lo general a medida que se incrementa la solubilidad y la concentración de soluto y se reduce a cero en el punto de pliegue.

Solubilidad del solvente:

Una baja solubilidad del solvente de extracción en el solvente de alimentación suele dar como resultado una alta volatilidad relativa en la separación del refinado o una baja pérdida del solvente si el refinado no se desolventiza. En tanto una baja solubilidad del solvente de alimentación en el solvente de extracción conduce a una alta separación relativa y, por lo general, a un costo menor en la recuperación del soluto.

Toxicidad:

La toxicidad a la inhalación de los vapores del solvente o al contacto con la piel debe ser mínima, debido a la exposición potencial durante las reparaciones de los equipos o mientras se desconecta el aparato después de la transferencia del solvente. También es deseable una toxicidad baja a los peces y bioorganismos cuando la extracción se emplea para el pre-tratamiento de agua de desecho, antes de entrar a la planta de biotratamiento que descarga el efluente a un río o lago. A menudo, la toxicidad del solvente es baja si la solubilidad en agua es elevada.

Viscosidad:

Debe ser lo más baja posible a fin de favorecer la transferencia de masa y la separación de fases, así como también para reducir el consumo de energía en la agitación y transporte por bombeo. A veces, los compuestos orgánicos con buenas propiedades extractivas pueden presentarse bajo una forma impropia para ser usados al estado puro. Es el caso de aquellos que son líquidos a la temperatura de trabajo pero cuya viscosidad es muy elevada y/o la densidad muy vecina a la del agua. Esto confiere a las emulsiones con la fase acuosa una estabilidad inadmisibles en un proceso de extracción.

Para paliar estos inconvenientes, se recurre al uso de "diluyentes", que generalmente son hidrocarburos no polares y de propiedades físicas favorables al escurrimiento de los líquidos y a la decantación de las emulsiones, en el cual se solubiliza el extractante. Gracias a esta dilución, es posible ajustar la concentración del extractante a valores más favorables para un buen rendimiento y selectividad de las extracciones. Algunos estudios referidos a la influencia de los diluyentes sobre la extracción han llevado al descubrimiento de fenómenos de exaltación del poder de extracción, denominado "efecto sinérgico".

Otros criterios:

Existen muchos otros criterios para la selección de un buen solvente que también deben ser tenidos en cuenta al momento de decidir qué solvente utilizar.

Sin pretender hacer una revisión exhaustiva de dichos criterios adicionales, podemos mencionar los siguientes:

- I. Entre el solvente y los componentes de la solución no son permitidas las reacciones químicas. Si un solvente reacciona de alguna manera con cualquiera de los constituyentes del sistema, dicho solvente debe ser descartado.
- II. No debe causar problemas de corrosión en los materiales de los equipos de extracción.
- III. Debe poseer baja presión de vapor para que su almacenamiento sea más simple y menos costoso y para que la extracción pueda efectuarse a presión atmosférica. Por otro lado, de esta forma se disminuyen las pérdidas por evaporación.
- IV. El punto de ebullición del solvente es importante, dado que el compuesto extraído es usualmente separado del solvente por destilación y la diferencia entre ambos puntos de ebullición determina la relación de reflujo en esta destilación. El calor específico del solvente también debe ser tenido en cuenta, dado que se necesita destilar un gran volumen de éste y un alto calor específico requerirá una gran inversión de energía para llevarlo a su punto de ebullición. De todos modos no es aconsejable que exista una diferencia de temperatura de ebullición muy grande entre el solvente y el soluto.
- V. Debe poseer un punto de congelación bajo para que no solidifique en épocas frías.
- VI. En lo posible, debe poseer baja inflamabilidad por razones de seguridad.
- VII. Por último, el factor limitante en la utilización de un solvente u otro es su costo. De nada sirve disponer de un solvente "ideal" para la extracción si dicho solvente resulta de

elevado costo. Aún cuando los solventes se recuperan de las soluciones conteniendo los productos, habrá pérdidas que son inevitables. Por otra parte, grandes cantidades de solvente que han de almacenarse en la planta representa una inversión considerable.

De todas las propiedades deseables antes mencionadas, la selectividad, la recuperabilidad, la tensión de la interfase, la densidad y la reactividad química son las que mayor atención merecen y las que son esenciales para los procesos de extracción en fase líquida.

Factores que afectan sensiblemente la extracción líquido-líquido:

El resultado de una extracción está afectado en primer término por la extensión de la región binodal. Para la separación de una dada mezcla el tamaño de esta área depende de la temperatura y de la naturaleza del solvente. En la Fig. 5.1 se representa el caso en el cual un solvente S_1 forma una región de heterogeneidad más pequeña que el solvente S_2 y, si suponemos que la distribución permanece constante para ambos casos, se observa que tanto el extracto E_2 como el refinado R_2 obtenidos usando el solvente S_2 son más puros que los correspondientes al solvente S_1 y que el efecto más marcado es sobre el extracto.

Por supuesto, el resultado de una extracción depende también de la pendiente de las líneas de unión. En la Fig. 5.2 se puede observar el efecto que se produce cuando dos solventes S_1 y S_2 que presentan igual área binodal con pendientes de líneas de unión diferentes dan disímiles productos de extracción, siendo el efecto más marcado sobre el refinado.

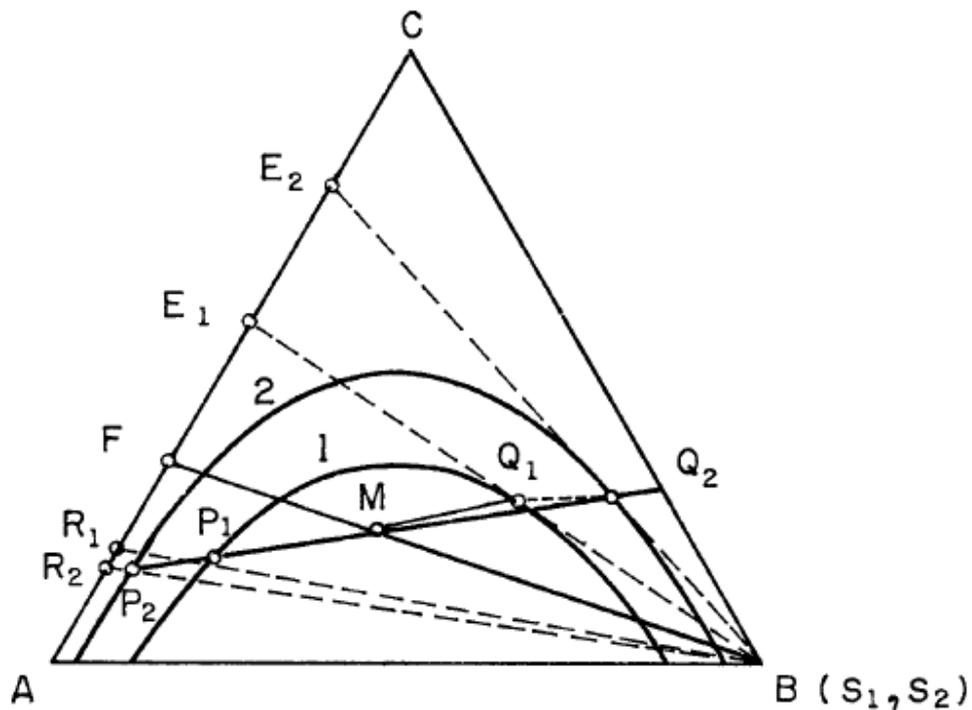


Figura 5.1. Influencia de la extensión del área de dos fases en la composición y cantidad de productos extraídos.

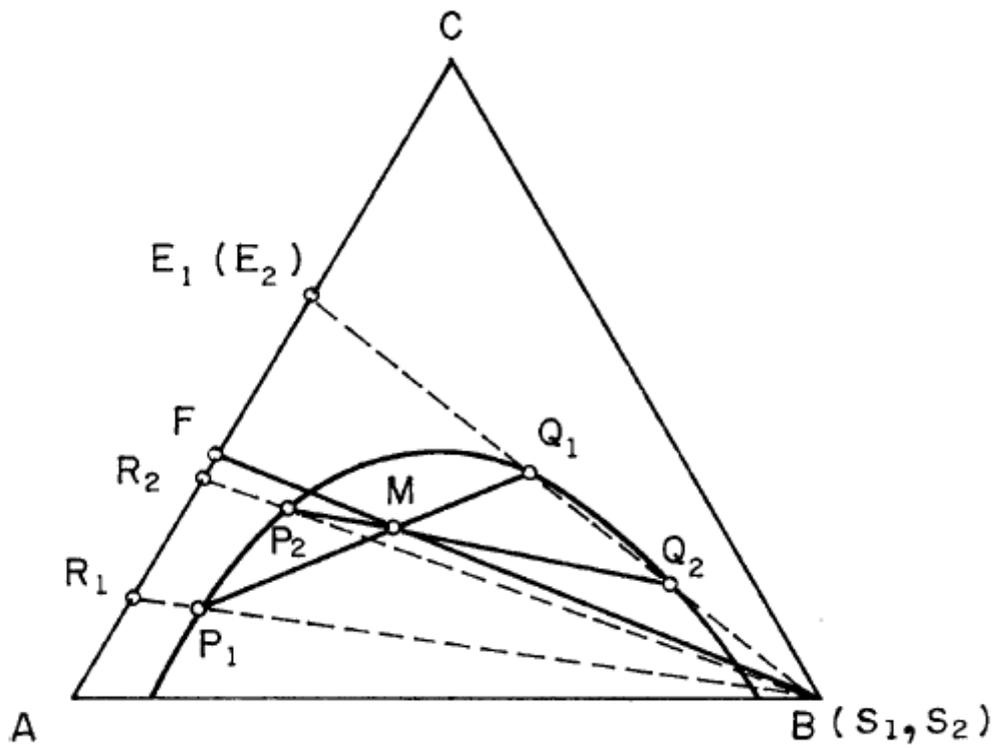


Figura 5.2. Influencia del coeficiente de distribución en la composición y cantidad de productos extraídos.

CAPITULO VI

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

CAPITULO 6

METODOLOGIA APLICADA

- Selección de los componentes a utilizar, de acuerdo a los objetivos perseguidos, y análisis de sus respectivas purezas.
- Preparación de mezclas ternarias de composición global conocidas.
- Obtención de las condiciones para alcanzar el equilibrio liquido-liquido.
- Determinación de la composición de las fases conjugadas por medio de cromatografía en fase gaseosa empleando el método del estándar interno para la cuantificación.
- Procesamiento de los resultados experimentales.
- Procesamiento de resultados experimentales con programas computacionales Ad-Hoc para los modelos UNIQUAC, NRTL y UNIFAC.
- Representación de composiciones en diagramas ternarios.

SELECCIÓN DE LOS COMPONENTES Y ANALISIS DE SU PUREZA:

Los componentes y reactivos utilizados en el presente trabajo se indican en la tabla 6.1. Sus respectivas purezas fueron analizadas por cromatografía en fase gaseosa aplicando el mismo método cromatográfico empleado para el estudio de los sistemas ternarios.

Esta metodología resulto ser útil desde que determino simultáneamente la pureza de los reactivos y sus tiempos de retención cromatográfico. Las purezas indicadas en la tabla 6.1 siempre fueron superiores a 99,8% en masa. En consecuencia, los productos químicos fueron utilizados sin ulterior tratamiento, ya que se considero que dicha pureza era apropiada para este tipo de estudios.

Tabla 6.1. Componentes empleados, indicando su formula molecular, proveedor, pureza, función que cumple en la nafta sintética y densidad.

componentes	Tipo de componentes	Formula molecular	proveedor	pureza	Función que cumple en la nafta	Densidad# a 25°C Kg.m ⁻³
Metanol	Alcohol	CH ₄ O	Merck Alemania, p.a.	>0,998	Antidetonante	786,37
Tolueno	Hidrocarburo aromático	C ₇ H ₈	Merck Alemania, p.a.	>0,998	Componente aromático	862,19
Metilciclohexano	Hidrocarburo parafínico	C ₇ H ₁₄	Merck Alemania, p.a.	>0,998	Componente naftenico	3400
Acetona	Cetona	C ₃ H ₆ O	Merck Alemania, p.a.	>0,998	Estándar interno	784,40

#Organic Solvents. Physical Properties and Method of Purification, J.A Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, IV Edition, Arnold Weissberger (Editor), 1986.

PREPARACION DE MEZCLAS TERNARIAS DE COMPOSICION GLOBAL CONOCIDAS:

La obtención de los diagramas de equilibrio se llevo a cabo en un único experimento hallándose simultáneamente la curva binodal y las líneas de unión para los sistemas ternarios.

A tal fin, se requiere de la preparación de mezclas de composición global conocidas dentro de la región heterogénea. La preparación y composición de estas mezclas es de suma importancia para lograr una buena generación de datos. Los criterios a seguir son los siguientes: a) que cada composición global genere dos fases de aproximadamente volúmenes iguales (centro de la línea de unión) y b) que los nodos de las líneas de unión se distribuyan de manera tal que la curva binodal pueda ser trazada sin dificultad. Esto se logra con información bibliográfica sobre solubilidades mutuas, con diagramas de fases similares a los trabajo o, en último caso, determinando experimentalmente algunos puntos de la curva o superficie binodal del sistema bajo estudio con el método del punto de niebla.



Figura 6.1. Preparación de la composición global.

Todas las mezclas se prepararon pesando cada componente puro a medida que estos se iban colocando en viales de 16 mL, que en su interior contenían una barra agitadora recubierta con Teflón y provistos de tapa roscada con septa de silicona y Teflón. Para la determinación de las masas se utilizó una balanza analítica marca Mettler Toledo, modelo AG-245, con campo dual de pesada, y una exactitud de $\pm 0,0001$ g. En esta operación se tuvo cuidado de colocar y pesar primero los componentes menos volátiles para disminuir las pérdidas por evaporación.



Figura 6.2. Balanza Mettler Toledo, modelo AG-245, con campo dual de pesada.

OBTENCION DE LAS CONDICIONES PARA ALCANZAR EL EQUILIBRIO LIQUIDO LIQUIDO

Los viales con las mezclas de composición global así obtenidas se introducen en las perforaciones Ad-Hoc de dos cajas construidas en acrílico y conectadas en serie, por las que

circula agua a temperaturas constantes $\{(278,15\pm 0,05), (283,15\pm 0,05), (288,15\pm 0,05), (293,15\pm 0,05), (298,15\pm 0,05), (303,15\pm 0,05)\}$ K provenientes de termostatos marca Haake, modelo ED o D8, con bomba de circulación y con rango de trabajo desde temperatura ambiente hasta 150°C , con una exactitud $\Delta T = \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ (ver figura 6.4) y colocadas cada caja sobre agitadores magnéticos de seis puntos marca S.B.S. Instruments S.A., modelo A-04 (ver figura 6.3). El cierre hermético entre los viales y las cajas está garantizado por el uso de o' rings en cada uno de los orificios. Este dispositivo permitió obtener información de 6 líneas de unión simultáneamente.

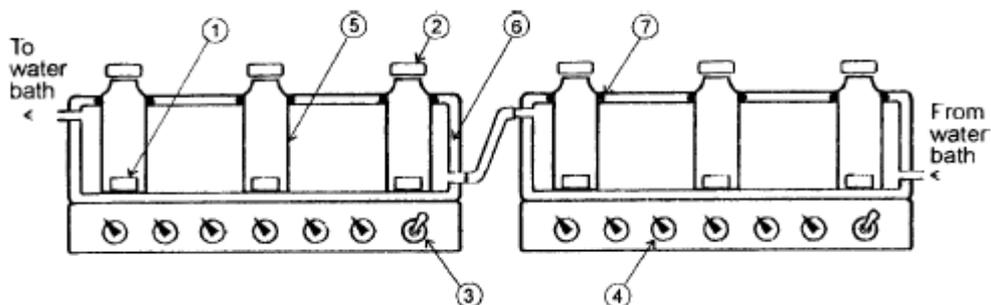


Figura 6.3. Vista esquemática del dispositivo experimental para alcanzar el ELL. 1: barra magnética; 2: tapa roscada con septa de silicona; 3: interruptor general; 4: interruptor de cada punto de agitación; 5: vial cromatográfico de 16 mL; 6: caja acrílica y 7: o'ring de Vitón.



Figura 6.4. Termostato: Haake, modelo K10 con bomba de circulación.

Un punto crítico a tener en cuenta cuando no se dispone de información previa, es el tiempo mínimo de agitación para alcanzar el equilibrio de fases. En el caso de los sistemas estudiados en esta tesis, dicho tiempo fue de un día y medio con intensa agitación en el dispositivo mostrado en la figura 6.3. Sólo después de ese tiempo se lograba la alineación de los nodos de las líneas de unión ternarias con la composición global de la mezcla de partida, prueba de que el equilibrio había sido alcanzado, garantizando el balance de masa.

Al final de cada ensayo se detuvo la agitación dejando reposar los sistemas durante 24 horas para alcanzar una buena separación de fases.

DETERMINACION DE LA COMPOSICION DE LAS FASES CONJUGADAS:

La determinación de la concentración de cada componente en ambas fases conjugadas es un mero problema analítico, en algunos casos muy simples y en otros muy complejos. Se trata de cuantificar todas las especies de interés presentes en una dada mezcla (fase conjugada), o todas menos una. Para ello, se puede emplear métodos químicos clásicos o métodos fisicoquímicos instrumentales. Los métodos clásicos tienen en cuenta las propiedades químicas del análisis e incluyen: gravimetría, volumetría de diversos tipos, etc. Mientras que los métodos instrumentales se basan en la medición de alguna propiedad físico-química y se clasifican según el tipo de propiedad que se mide en: espectroscópicos, electro analíticos, cromatográfico, térmicos, etc.

En esta tesis, dado la naturaleza de los compuestos a analizar, la cantidad de análisis a llevar a cabo y la disponibilidad de un cromatógrafo en fase gaseosa de última generación, esta fue la opción adoptada. En primer término, porque permite determinar las concentraciones de cada especie química involucrada en ambas fases conjugadas en un único experimento, reduciendo de esta manera el tiempo de cada ensayo y, en segundo, porque posee buena repetitividad y exactitud en las determinaciones.

Para llevar a cabo los análisis cromatográfico ternarios se tomaron muestras de ambas fases conjugadas cuando estas estuvieron completamente limpiadas. Para tal cometido se emplearon jeringas hipodérmicas, colocándose las muestras en viales de 2 mL con tapa rosca con septa de silicona y Teflón. La masa de cada fase conjugada colocada en el vial fue determinada con la misma balanza empleada para pesar los componentes de la mezcla de composición global, pero, ahora, con exactitud de $\Delta m = \pm 0,00001$ g. En primer término se retira la fase superior, para luego hacer lo mismo con la inferior. Para prevenir la contaminación de esta última fase con la superior durante su extracción, la aguja de la jeringa hipodérmica se introdujo a través de la fase superior mientras se sopla aire presionando suavemente su pistón. El mismo procedimiento fue adoptado al retirar la aguja. Antes de introducir la muestra de cada fase en los viales de análisis (2mL) se tuvo la precaución de secar la aguja con papel absorbente para retirar el líquido que normalmente la moja externamente (ver figura 6.5).



Figura 6.5. Extracción de las fases conjugadas con jeringas hipodérmicas

CROMATÓGRAFO EN FASE GASEOSA:

Desde que, como se dijera, la determinación de la concentración de cada especie química en ambas fases conjugadas se llevo a cabo mediante cromatografía en fase gaseosa, se presentara a continuación una breve descripción del sistema cromatografico empleado, las características del método desarrollado y las justificaciones de los por qué de cada aspecto involucrados en dichos análisis.

El laboratorio de Fisicoquímica del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología se dispone de un cromatógrafo en fase gaseosa, marca Hewlett Packard, modelo 6890 Plus¹ con dos detectores que pueden utilizarse indistintamente: a) conductividad térmica (TCD) y b) ionización de llama (FID), también posee un sistema de inyección automática marca Agilent Serie 7683 (Agilent G2613A) y una torreta con ocho posiciones para alojar viales de muestra de 2 mL, 2 posiciones para viales de lavado de la jeringa y una posición para alojar un vial de desechos.

A través de un cable GPIB el sistema cromatografico está conectado a una computadora personal que posee incorporado un software cromatografico (G2070AA) para adquisición y procesamiento de datos (ChemStation)². Una vista panorámica del sistema cromatografico empleado puede observarse en la figura 6.6



Figura.6.6. Vista de conjunto del sistema cromatografico, mostrando el cromatógrafo en fase gaseosa HP6890, la torreta del inyector automático y la ChemStation acoplada.

BREVE DESCRIPCION DE LA CROMATOGRAFIA EN FASE GASEOSA:

Como es bien conocido, la cromatografía es una técnica de análisis basada en la separación de los componentes de una mezcla y su posterior detección y cuantificación. En particular, la cromatografía en fase gaseosa está basada en la distribución de los componentes de la mezcla entre dos fases inmiscibles: una fija (o estacionaria) y otra móvil. En esta técnica y en las condiciones de operación empleada en esta tesis, a fase móvil es nitrógeno gaseoso (puede ser también: helio o nitrógeno) que fluye a través de una columna capilar de sílice fundida que soporta a la fase fija sobre su pared en la forma de una película líquida delgada constituida por un líquido orgánico de alta temperatura de ebullición (por ejemplo: polietilenglicol). El proceso que produce la separación de los componentes de la mezcla es la partición de cada uno de ellos entre las fases estacionaria y móvil (gaseosa). Desde que cada especie química interactúa de distinta forma con ambas fases, los componentes de la mezcla a analizar atraviesan la columna a distintas velocidades y se van separando, llegando cada análito al detector a tiempos diferentes y generando una señal cuya intensidad depende del análito censado y de su concentración. El tiempo que demora el análito desde que es inyectado hasta que llega al detector se denomina "tiempo de retención" y es una característica tanto del análito como del método cromatografico empleado en el análisis.

SELECCIÓN DEL TIPO DE INYECCION:

La inyección de la muestra se puede llevar a cabo en forma manual o automática. En esta tesis se utilizó un inyector automático por tres razones esenciales: a) porque la repetitividad y confianza de las inyecciones automáticas es superior a aquellas de las inyecciones manuales, b) porque disminuye sensiblemente los tiempos requeridos en los ensayos, por la posibilidad de analizar simultáneamente hasta 8 muestras y c) porque trabajando con inyección automática es posible utilizar el Macro "Batch" provisto por la ChemStation, que permite transferir un archivo de datos cromatográficos a un archivo Microsoft Excel que facilita y agiliza el procesamiento de la información generada.

SELECCIÓN DEL DETECTOR EMPLEADO:

Entre los detectores disponibles se seleccionó el TCD, utilizando nitrógeno como gas portador o carrier. De esta manera, se obtuvo la concentración de todas las especies químicas en un

único experimento disminuyendo el tiempo de análisis. Esto se hizo a expensas de una menor sensibilidad y un límite de detección más alto en el TCD ($1\mu\text{g}$ en inyecciones de $1\mu\text{l}$) respecto al FID (1ng , equivalente a 1ppm en inyecciones de $1\mu\text{l}$).

SELECCIÓN DE LA COLUMNA CROMATOGRÁFICA

La columna cromatográfica es una de las partes más importantes del cromatógrafo, pues en ella se separan los componentes de la muestra. De la elección de esta dependerá, en buena medida, el éxito del análisis.

En la presente tesis se utilizó para todos los análisis una columna capilar de sílice fundida, marca Hewlett Packard, tipo INNOWax (HP 19091N-233) de las siguientes dimensiones: 30 m de largo x $0,5\mu\text{m}$ de espesor del film. La fase estacionaria de dicha columna es polietilenglicol entrecruzado (crosslinked polyethylene glycol) que puede calificarse como una columna polar y está recomendada por el fabricante para el análisis de alcoholes y compuestos aromáticos, entre otros. Desde que todos los componentes empleados en esta tesis, enumerados en la tabla 6.1, están incluidos en la lista indicada por el fabricante, la elección de esta columna aparece justificada.



Figura 6.7. Representación esquemática de la columna cromatográfica

OBTENCION DEL CROMATOGRAMA:

La señal eléctrica generada en el detector es transportada a la ChemStation a través del cable HPIB, manifestándose como un pico cuya área resulta ser proporcional a la concentración del analito. La figura 6.8 muestra el cromatograma genérico³ en donde puede apreciarse no sólo algún pico cromatográfico sino también toda la información que puede obtenerse del cromatograma, así como los diferentes significados de los términos empleados en cromatografía en fase gaseosa.

SISTEMA DE ADQUISICION DE DATOS (ChemStation):

Sin este módulo, los trabajos no rutinarios y sobre todo los de investigación resultarían de compleja y difícil resolución.

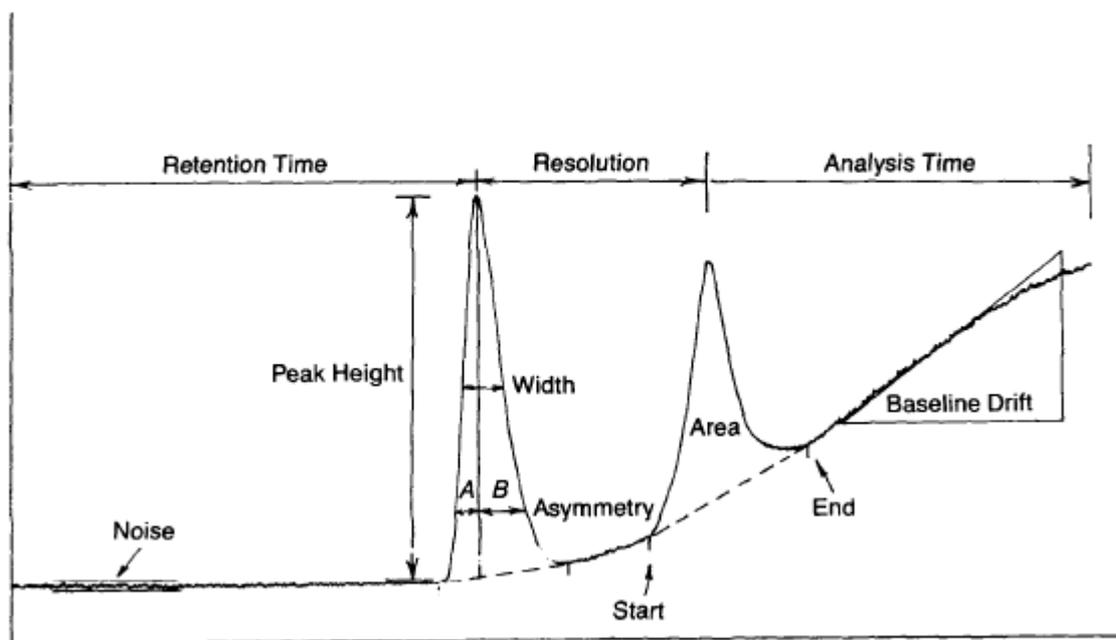


Figura 6.8. Cromatograma genérico, parámetros básicos.

En este trabajo se utilizó un software específico almacenado en la "ChemStation" que realiza el control, adquisición y evaluación de datos del sistema para el cromatógrafo de gases HP 6890. Este software está diseñado para correr en computadoras compatibles con IBM, bajo Microsoft Windows.

Puede trabajar en dos formas: a) "ON LINE", conectada con el cromatógrafo para automatizar todas las operaciones a realizar y b) "OFF LINE", sin establecer conexión con el cromatógrafo. Contiene los parámetros para establecer el método cromatográfico, el control del instrumento, la adquisición y evaluación de datos incluyendo integración, cuantificación, reporte y módulo de control del inyector automático.

El estado de las operaciones programadas y realizadas por el HP 6890 es continuamente controlado, mostrándose en la pantalla de la computadora los datos obtenidos durante el análisis "On line" que se almacena en archivos de datos que el sistema crea automáticamente y que luego puede ser procesados y analizados "Off line" posteriormente.

Básicamente está estructurado en tres pantallas:

- I. "METHOD AND RUN CONTROL": para el control y adquisición de datos del instrumento.
- II. "DATA ANALYSIS": para revisión y reevaluación de datos.
- III. "REPORT LAYOUT": para el diseño específico de reportes.

Cada pantalla consiste de un grupo de elementos de uso estándar que incluyen el menú y barra de herramientas, que se detallarán en oportunidad de la descripción del método específico utilizado en este estudio.

Así, en la figura 6.9 se muestra la pantalla principal "METHOD AND RUN CONTROL".

En su parte superior sobresalen dos recuadros desplegables donde se selecciona el método a utilizar (TCDAECHB.M, en este caso) y la secuencia asociada de inyección (AMBC.S) almacenados en el sistema para realizar una corrida cromatográfica o, en caso de ser necesario, para modificarlos a través de los iconos que representan a los distintos módulos que conforman al cromatógrafo.

En el rectángulo central de la pantalla, estos iconos se disponen mostrando su disposición física en el instrumento. En la figura, el primer icono indica que se trabaja con un inyector automático, el segundo representa al "inlet" (puerto de inyección) para columnas capilares

conectado por una línea a la columna 2 y al detector TCD, todos ellos ubicados en la posición “Back” del cromatógrafo.

Estos iconos permiten, a su vez, abrir pantallas auxiliares en donde se pueden seleccionar o digitar los parámetros que definen a cada modulo en particular. El conjunto de parámetros adoptados conforman el método cromatografico, el cual se almacena en el programa con un nombre adoptado por el operador.

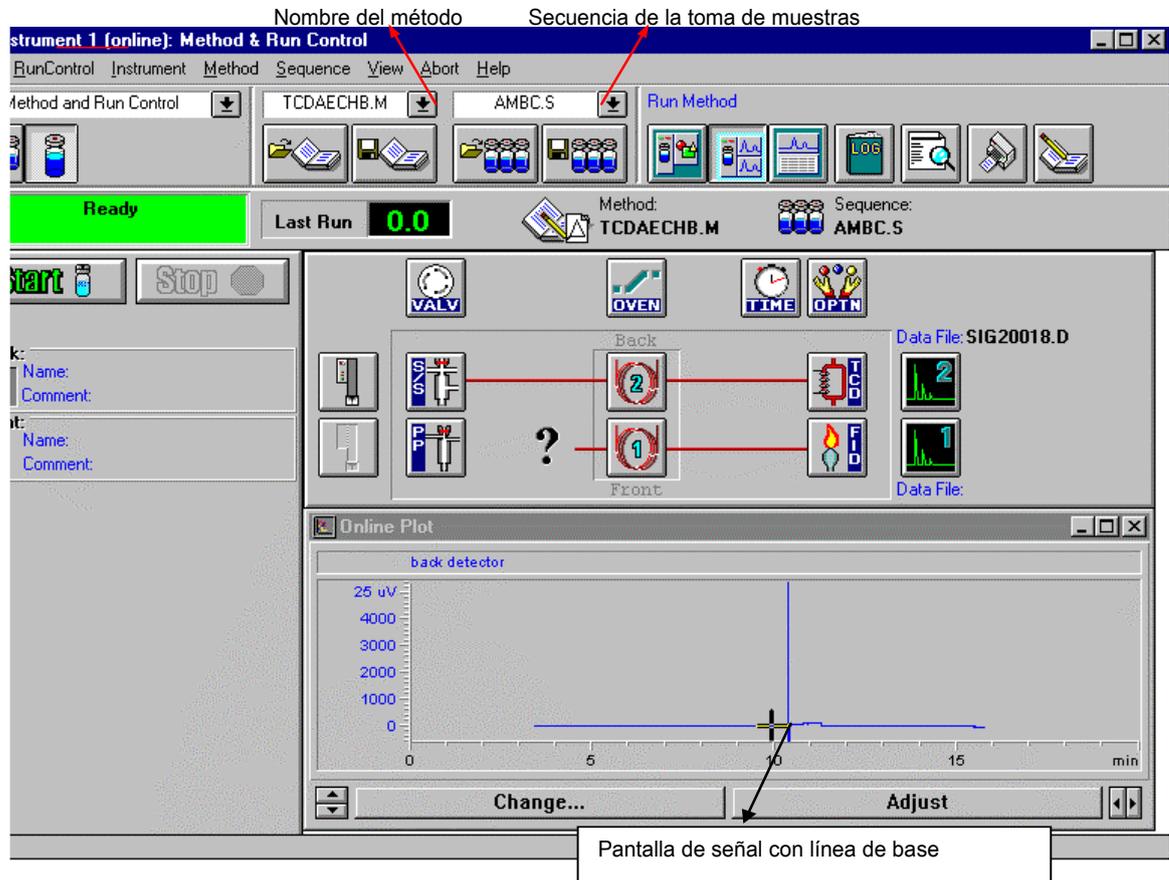


Figura 6.9. Pantalla Principal “RUN AND CONTROL”.

En la zona inferior de la pantalla (online Plot) se grafica el cromatograma a medida que el detector distingue la señal producida por el análisis. Al finalizar la corrida, esta señal puede ser impresa o almacenada digitalmente para un posterior proceso o análisis.

En la figura 6.10 se presenta a modo ilustrativo la pantalla auxiliar del Horno “Oven”, en el cual pueden observarse los principales parámetros elegidos para el método TCDAECHB.M:

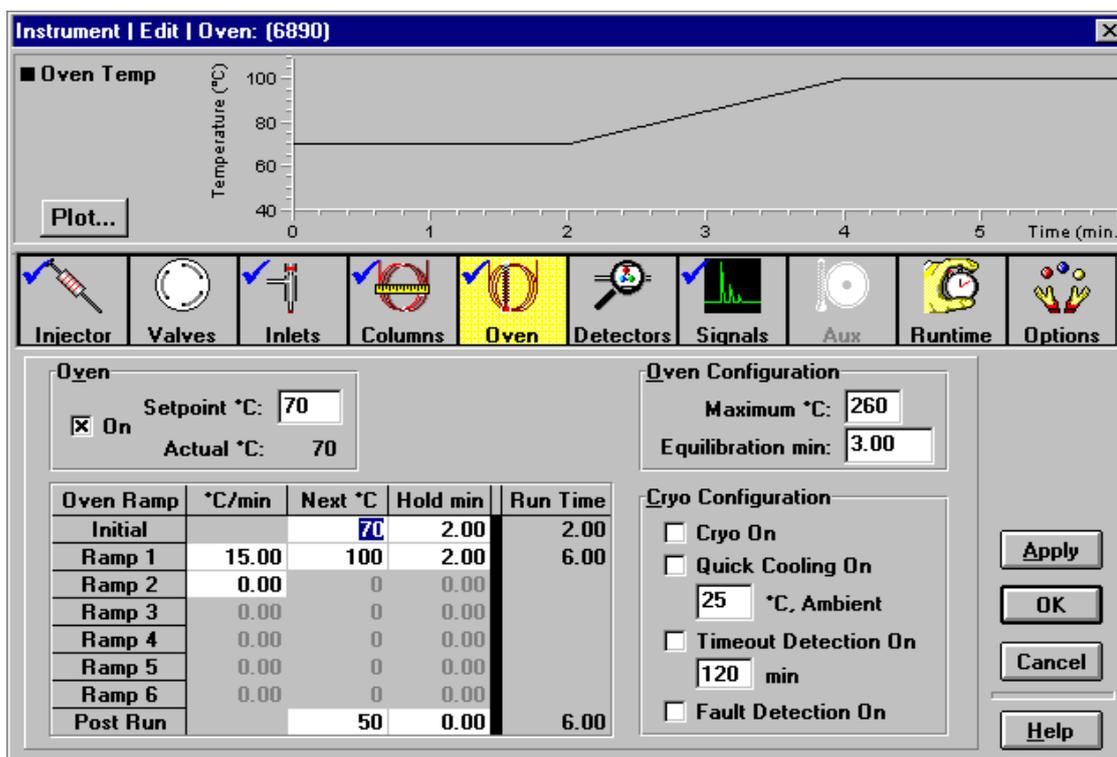


Figura 6.10. Pantalla para seleccionar los parámetros del horno

Todos los parámetros que configuran al módulo del cromatógrafo seleccionado se digitan manualmente en las celdas destinadas a tal fin y/o se presionan los botones que se visualizan en la pantalla.

En este ejemplo se ha seleccionado un "setpoint °C" de 70°C, que indica la temperatura a la cual debe llegar el horno antes de comenzar el análisis de la muestra. Así mismo, muestra la máxima temperatura permitida (260°C) para la columna elegida para correr el método que ingresa el operador según sus características.

La principal ventaja del software frente a las teclas del cromatógrafo, es la facilidad de configurar el instrumento en sus diversos parámetros: rampa de temperatura, caudales de gas, etc.

La figura muestra que el método seleccionado mantendrá la temperatura del horno en 70°C durante 2 minutos, luego crecerá hasta los 100°C con un incremento de 15°C.min⁻¹ y permanecerá constante a 100°C otros 2 minutos. La rampa de temperatura permite modificar los tiempos de retención de los análisis según los requerimientos del cromatograma a obtener. Por último, el equipo permite aplicar un "Post Run" con una temperatura superior a la del análisis con la finalidad de limpiar la columna de otros compuestos presentes en la muestra inyectada (opción no seleccionada en la pantalla de la figura 6.10). La parte superior de la pantalla muestra el perfil de las temperaturas seleccionadas en función del tiempo.

Trabajando de manera similar con todos los módulos cromatográficos; es decir, con los parámetros del inyector, del Detector, de la Señal y de la Secuencia, se configura el Método cromatográfico, que se archiva en el sistema con un nuevo nombre o se lo mantiene, pero ahora trabajara con las modificaciones realizadas.

El correr el método se obtiene una salida por la pantalla "Data Analisis" similar a la mostrada en la figura. Además de mostrar el cromatograma, esta pantalla construye una tabla que indica para cada componente el tiempo de retención, área, altura, ancho y simetría de cada pico cromatografico. También muestra los eventos de integración, que permite seleccionar las áreas y alturas por debajo de las cuales no se cuantificara y otros aspectos más específicos. Esta información permite al investigador decidir si el método cromatografico establecido es adecuado para su trabajo.

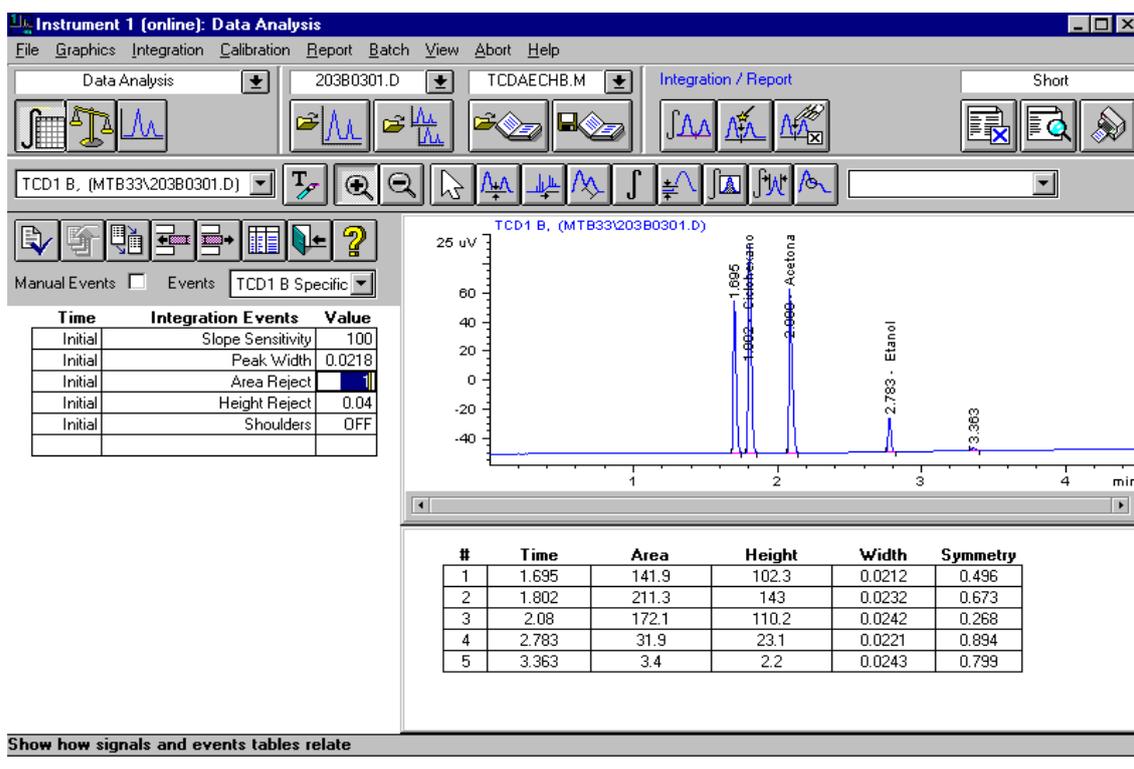


Figura 6.11. Pantalla “Data Análisis”, mostrando el cromatograma y “Manual Events” para modificar los “Integration Events”.

A esta altura del trabajo, el investigador posee la capacidad de establecer el tiempo de retención de cada componente y determinar la pureza de los que participaron en el ELL.

CUANTIFICACION DE LOS COMPONENTES EN LAS FASES CONJUGADAS:

En este trabajo se utilizó la técnica del estándar interno para la cuantificación. Para ello se construye curvas de calibración que permiten determinar las concentraciones de cada uno de los componentes presentes en las fases conjugadas.

Esta técnica consiste, básicamente, en preparar mezclas por pesada de los componentes a estudiar, conociéndose así la masa de cada uno de ellos ($m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$) a la que se agrega una cantidad constante (m_{SI}) de otro componente seleccionado como testigo o estándar interno.

Para lograr una adecuada precisión, es importante la elección de la composición de estas muestras, ya que deben ubicarse dentro de la zona miscible pero lo más cerca posible a la curva binodal. Además, el pico cromatográfico del estándar debe estar bien resuelto, cualidad que no es fácil encontrar cuando se requiere cuantificar mezclas de muchos componentes.

Al obtener los cromatogramas de cada una de estas muestras se conocen las áreas de cada uno de los componentes ($A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$) y la del estándar interno (A_{SI}), con lo que se encuentra la función: $(A_1/A_{SI}) = f(m_1/m_{SI})$ que permitirá determinar la composición de las muestras incógnitas.

Para obtener la curva de calibración, el software cromatográfico, operado “Off line” provee diversas ecuaciones para ajustar los resultados y construir distintas curvas de calibración con la finalidad de verificar la calidad de cada una de ellas.

La comparación entre las concentraciones obtenidas con las masas surgidas del análisis cromatográfico y las obtenidas con la balanza, define las ecuaciones más adecuadas a emplear.

En la figura está desplegada, a modo de ilustración, la pantalla de “Data Analysis” correspondiente a la carga de datos para obtener la curva de calibración con la ChemStation para el sistema ternario: **agua+ etanol+ ciclohexano**, mostrando la curva de calibración

únicamente para el ciclo hexano y los diferentes niveles de calibración que se han seleccionado (equivalente al número de muestras que se prepararon por pesada para obtener las curvas de calibración de cada componente en la mezcla ternaria).

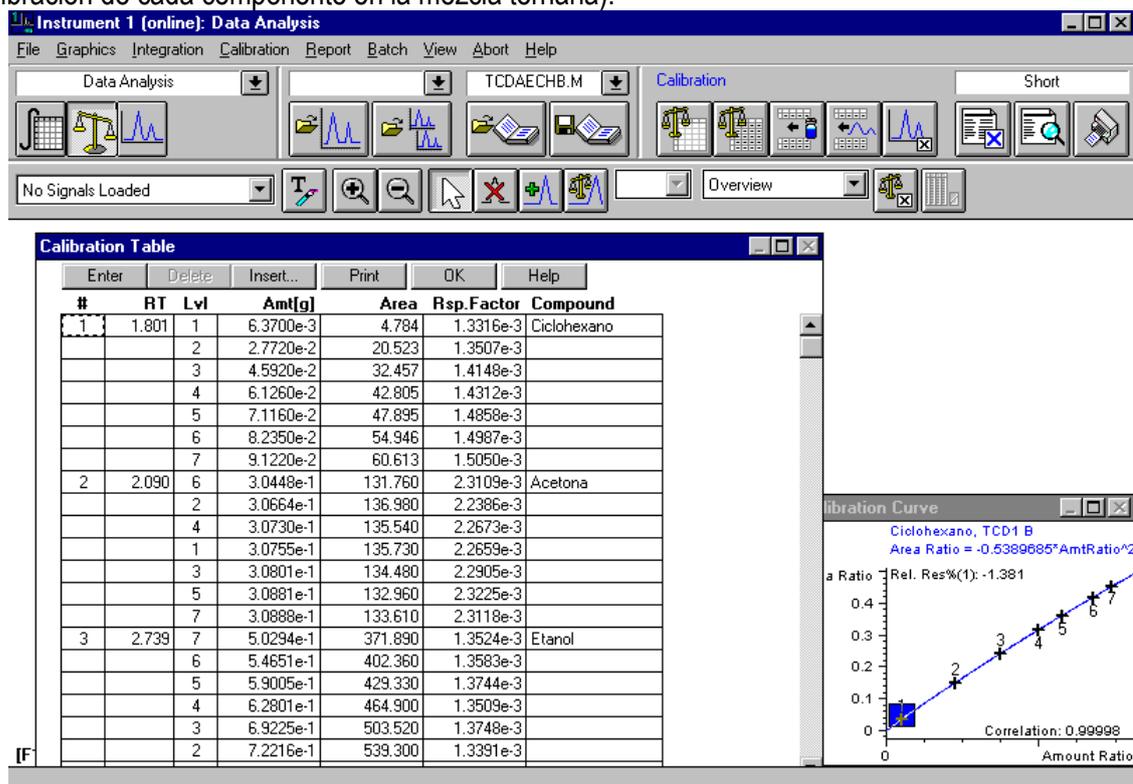


Figura 6.12. Pantalla para obtener las curvas de calibración. Se manifiestan 7 niveles de calibración y la curva correspondiente al ciclohexano.

PROCESAMIENTO E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES:

Una vez que se ha efectuado la corrida de una secuencia cromatográfica, toda la información adquirida por el sistema se almacena automáticamente en la ChemStation, pero, al utilizar la opción "Batch", los datos seleccionados por el investigador son capturados y presentados en una planilla de cálculo Microsoft Excel para un posterior proceso. En este trabajo de tesis interesa obtener los valores de fracciones en masa de cada componente en cada fase conjugada, ya sea para la construcción de los diagramas de ELL o para correr modelos de correlación y predicción.

El Macro "Batch" provisto por la ChemStation tiene la particularidad que sólo puede capturar los datos de aquellos componentes que han sido calibrados y además los toma por lotes (Batch) de todas las muestras que han sido corridas en una misma secuencia, lo cual dependerá de la capacidad de la torreta de alimentación automática (8 viales en el equipo utilizado, aunque es posible instalar una bandeja con capacidad para 100 viales).

Como en este trabajo es necesario conocer las fracciones en masa de cada componente en cada fase " W_{ij} " (i = tres componentes y j = dos fases).

Una vez calculadas las fracciones en masa de cada componente en cada fase se los ordena en una planilla Microsoft Excel. La figura 6.13 muestra la planilla utilizada en este trabajo de tesis. Se observa que las columnas en verde muestran la suma de fracciones en masa de los tres componentes en cada mezcla y que esta es 1 o muy próxima a 1 (0,9999) que muestra la conservación de la masa.

Sistema Ternario metanol(1)-Tolueno(2)-MCicloHexano(3) a 5°C											
Composicion Global			F.Inferior (metanol)				F.Superior (mch)				
Wmetanol	Wto	WMCH	Wmetano	Wto	WMCH	Wmetanol	Wto	WMCH	Wmetanol	Wto	WMCH
0,3881	0,0000	0,6119	1,0000	0,7276	0,0000	0,2724	1,0000	0,0421	0,0000	0,9579	1,0000
0,3549	0,0284	0,6167	1,0000	0,6936	0,0268	0,2795	0,9999	0,0412	0,0299	0,9289	1,0000
0,3460	0,0497	0,6043	1,0000	0,6741	0,0410	0,2849	1,0000	0,0450	0,0578	0,8972	1,0000
0,3432	0,0756	0,5812	1,0000	0,6400	0,0635	0,2964	0,9999	0,0550	0,0874	0,8576	1,0000
0,3180	0,0915	0,5905	1,0000	0,6107	0,0782	0,3111	1,0000	0,0599	0,1033	0,8368	1,0000
0,3284	0,1026	0,5690	1,0000	0,6000	0,0870	0,3130	1,0000	0,0633	0,1182	0,8184	0,9999
0,3099	0,1324	0,5576	1,0000	0,5630	0,1110	0,3260	1,0000	0,0795	0,1523	0,7682	1,0000
0,3108	0,1512	0,5381	1,0000	0,5325	0,1279	0,3396	1,0000	0,0891	0,1744	0,7365	1,0000
0,2667	0,1807	0,5525	1,0000	0,4800	0,1600	0,3600	1,0000	0,1187	0,1950	0,6863	1,0000
0,2623	0,2107	0,5271	1,0000	0,3918	0,1918	0,4164	1,0000	0,1626	0,2252	0,6122	1,0000

Figura 6.13. Planilla Microsoft Excel con datos de las líneas de unión.

Posteriormente, con estos datos, se procede a efectuar un balance global de masa de cada fase con los valores producidos por la balanza y los compara con los calculados por la suma de los promedios determinados cromatográficamente, tanto en forma global como para cada componente.

Posteriormente, con estos datos, se procede a efectuar un balance global de masa de cada fase con los valores producidos por la balanza y los compara con los calculados por la suma de los promedios determinados cromatográficamente, tanto en forma global como para cada componente.

El proceso de cálculo es el siguiente:

1. Se prepara la mezcla global por pesada, para conocer la fracción en masa de cada componente (W_{ij}).

2. Separadas las fases en cada vial de análisis (2 mL) se pesa cada una de ellas ($m.f_{sup}$) y ($m.f_{inf}$).

3. Se analiza con el G.C. la composición de cada fase y se determina la masa de cada componente en la fase respectiva: ($m.i.f_{sup}$) y ($m.i.f_{inf}$).

4. Se calcula la masa de cada componente extraído de la mezcla global determinada con la balanza: ($m.i.Bza$) = (W_{ig}) × [($m.f_{sup}$) + ($m.f_{inf}$)]

5. Se determina la masa de cada componente por el G.C.: ($m.i.G.C.$) = ($m.f_{sup}$) + ($m.f_{inf}$).

6. Se calcula el error relativo porcentual entre el valor suministrado por el G.C. y la balanza digital: $.E_i\% = [(m.i.Bza) - (m.i.G.C.)] / (m.i.Bza)$

Los resultados de este último cálculo se muestran en la siguiente planilla (figura 6.14) de Microsoft Excel.

Brazo de palanca $(W_{i1} - W_{ig}) / (W_{ig} - W_{i2}) = \text{constante}$ $i=1, 2, \dots, n$											
brazo de palanca				error			valores absolutos				
metanol	To	MCH	promedio	metanol	To	MCH	metanol	To	MCH	promedio de LU	
1080	1,095	1,080	1,085	-0,45	0,90	-0,44	0,45	0,90	0,44	0,60	
1090	1,080	1,090	1,087	0,29	-0,63	0,34	0,29	0,63	0,34	0,42	
1030	1,025	1,030	1,028	0,14	-0,34	0,19	0,14	0,34	0,19	0,22	
1,134	1,120	1,134	1,129	0,41	-0,85	0,44	0,41	0,85	0,44	0,57	
1025	1,000	1,026	1,017	0,75	-1,68	0,94	0,75	1,68	0,94	1,12	
1099	1,080	1,100	1,093	0,52	-1,18	0,66	0,52	1,18	0,66	0,79	
1000	1,001	1,000	1,000	-0,04	0,07	-0,03	0,04	0,07	0,03	0,05	
1441	1,449	1,440	1,443	-0,15	0,42	-0,26	0,15	0,42	0,26	0,28	
1300	1,303	1,300	1,301	-0,09	0,17	-0,08	0,09	0,17	0,08	0,11	

Figura 6.14. Análisis con brazo de palanca.

La regla de la palanca, es verificar si el cociente $(W_{i1} - W_{ig}) / (W_{ig} - W_{i2})$ es constante para todos los componentes que pertenecen a una misma línea de unión.

Indudablemente los valores obtenidos por este cálculo presentan dispersiones entre los experimentales y su promedio, como lo indica la Figura 6.14. Si alguno de estos valores difieren en un 5% del promedio la planilla lo señala coloreando la celda que se encuentra fuera de ese rango (queda a criterio del investigador repetir el análisis de ese punto o desechar la línea de unión).

Con los datos así verificados se precede a graficar la curva binodal experimental y con estos datos también se corren los modelos de correlación UNIQUAC y NRTL.

Referencias bibliográficas:

1. Operating Manual, HP 6890 Series Gas Chromatograph, Hewlett-Packard Company **1996**.
Vol 1: General Information, Vol 2: Inlets, Vol 3: Detectors.
2. Understanding Your ChemStation, HP ChemStation, Hewlett-Packard Company **1994**.
3. N. Dyson. Chromatographic Integration Method. Editor R.M. Smith, U. Tech. Loughborough, U.K. **1990**.

CAPITULO VII

MODELOS PREDICTIVOS

CAPITULO 6

PREDICCIÓN DE EQUILIBRIOS DE FASE LIQUIDO-LIQUIDO

Cuando se encara un proceso de extracción en fase líquida no siempre es posible disponer del diagrama de fases correspondiente obtenido en forma experimental.

La determinación experimental de dichos equilibrios es lenta y tediosa y requiere del concurso tanto de un buen laboratorio como personal entrenado para tal fin.

Por ello, en ausencia de datos experimentales, es deseable poder obtener los equilibrios por medio del análisis del menor número de datos posibles que puedan encontrarse en la literatura.

Sin lugar a dudas, cuanto mayor sea el número de datos experimentales sobre los cuales basar las predicciones tanto mejor serán las concordancias entre los equilibrios predichos y los observados. En última instancia, una indicación cualitativa de la dirección de la distribución de un soluto entre dos solventes es de gran valor en ciertas ocasiones.

En el proceso de extracción las soluciones que forman fases líquidas inmiscibles son extremadamente no ideales y el grado en que dichas soluciones se desvían de la idealidad nos permitirá, en cierta medida, predecir su comportamiento en las operaciones de extracción.

La desviación de la idealidad en soluciones líquidas puede analizarse por medio de diversas propiedades tal como la presión de vapor, la fugacidad, la actividad, el coeficiente de actividad, etc. De todas estas propiedades, quizás la más interesante de estudiar sea el coeficiente de actividad el cual está asociado con la energía libre molar de Gibbs de exceso. Prácticamente todos los modelos modernos están basados en este hecho de una u otra manera.

EQUILIBRIO ENTRE DOS O MÁS FASES HOMOGÉNEAS

Para obtener el diagrama de fases de un sistema particular, el problema que se suscita es el de relacionar cuantitativamente las variables que describen el estado de equilibrio de dos o más fases homogéneas que intercambian libremente energía y materia. Es decir, necesitamos describir el estado de equilibrio de dos o más fases que están interactuando libremente y que han llegado a un estado de equilibrio. El próximo paso es: dadas algunas de las propiedades del equilibrio de dos fases se deben predecir las restantes.

La figura 7.1 ilustra esquemáticamente el tipo de problema que se pretende resolver por medio de la termodinámica del equilibrio de fases.

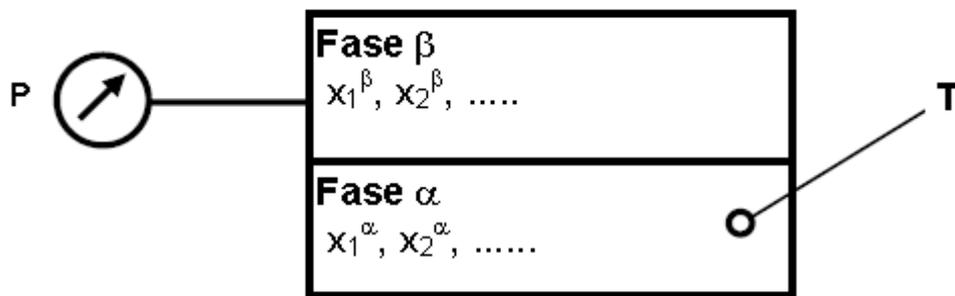


Figura 7.1. Esquema del problema planteado.

Supongamos dos fases multicomponentes α y β que han llegado a un estado de equilibrio, siendo conocidas la temperatura T del sistema y las fracciones molares de las fases α : $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots$

El problema es ahora encontrar la composición de la fase $\beta = x_1^\beta, x_2^\beta, \dots$ y la presión P del sistema.

Alternativamente, se puede conocer la composición de la fase α y la presión P del sistema y pretender conocer la composición de la fase β y la temperatura T del sistema.

La pregunta que surge es: ¿Cómo se resuelve el problema en el equilibrio de fases? Para ello debe hacerse uso de la termodinámica con su matemática asociada.

En ciertos casos es posible obtener soluciones simples en términos de cantidades matemáticas en lugar de hacerlo en término de realidades físicas; estas cantidades matemáticas son sugeridas por la descripción abstracta del problema real.

La introducción del concepto de potencial químico hecho por Gibbs en 1875 que postula que “en el equilibrio, el potencial químico de cada componente debe ser el mismo en todas las fases”.

El problema ahora es ¿Cómo relacionar cuantitativamente el potencial químico con las variables primarias: temperatura, presión y composición?

Para resolver el problema debemos transferir el concepto de potencial químico a información cuantitativa respecto a las variables del sistema (T , P y composición).

A partir de Gibbs, la distribución en equilibrio de algún componente i entre dos fases α y β debe partir de la relación:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (7.1)$$

Donde μ es el potencial químico. Adicionalmente, ¿Cómo es que μ_i^α está relacionado con T , P y $X_1^\alpha, X_2^\alpha, \dots$? Y simultáneamente ¿Cómo μ_i^β está relacionado con T , P y $X_1^\beta, X_2^\beta, \dots$?

Para visualizar convenientemente como se encara la resolución del problema del equilibrio de fases desde un punto de vista termodinámico, se incorporan funciones auxiliares tales como la fugacidad y la actividad.

Lewis introduce dichas funciones al sustituir la presión parcial del gas por la fugacidad en la expresión del potencial químico para un sistema constituido por una mezcla de gases ideales, obteniendo después de integrar la ecuación:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (7.2)$$

En la cual $\frac{f_i}{f_i^0} = a_i$ (actividad del componente i en la mezcla), donde μ_i^0 y f_i^0 son arbitrarios. Sin embargo, si uno de ellos es fijado el otro queda determinado automáticamente.

Aplicando (7.2) a un sistema compuesto por dos fases en equilibrio α y β y teniendo en cuenta (7.1) se obtiene la expresión:

$$\mu_i^{0\alpha} + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} = \mu_i^{0\beta} + RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}}$$

Es posible demostrar que, independientemente de la elección de los estados de referencia en ambas fases, se cumple la relación:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (7.3)$$

en definitiva, es posible reemplazar las condiciones del equilibrio dado por la ecuación (7.1) en termino de potenciales químicos, por otra en termino de fugacidades que resulta más conveniente a los fines perseguidos.

Si se escoge el mismo estado de referencia en ambas fases, las actividades de las respectivas especies químicas en cada fase son iguales en el equilibrio. Para un sistema ternario tendremos:

$$\begin{array}{lll} a_{3\alpha} = a_{3\beta} & a_{1\alpha} = a_{1\beta} & a_{2\alpha} = a_{2\beta} \\ a_{3\alpha} = \gamma_{3\alpha} X_{3\alpha} & a_{1\alpha} = \gamma_{1\alpha} X_{1\alpha} & a_{2\alpha} = \gamma_{2\alpha} X_{2\alpha} \\ a_{3\beta} = \gamma_{3\beta} X_{3\beta} & a_{1\beta} = \gamma_{1\beta} X_{1\beta} & a_{2\beta} = \gamma_{2\beta} X_{2\beta} \end{array}$$

denominadas “condiciones de isoactividad”.

Para establecer valores de los coeficientes de actividad, se deben obtener ecuaciones de la forma:

$$\begin{aligned}\phi_i &= F_\phi(T, P, Y_1, Y_2, \dots) \\ y_i &= F_y(T, P, X_1, X_2, \dots)\end{aligned}$$

Que vinculen los coeficientes de fugacidad (ϕ_i) y actividad (y_i) con las variables físicas del sistema.

Encontrar las funciones F_ϕ y F_y es el problema central de la termodinámica del sistema.

En equilibrio termodinámico en un sistema heterogéneo, teniendo en cuenta (7.3), puede ser descrito por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}T^\alpha &= T^\beta = \dots \text{(equilibrio térmico)} \\ P^\alpha &= P^\beta = \dots \text{(equilibrio mecánico)} \\ f^\alpha &= f^\beta = \dots \text{(equilibrio químico)}\end{aligned}$$

Por lo tanto, es necesario evaluar las fugacidades de cada componente en todas las fases, pudiendo estas estar descritas por una ecuación en función de las variables independientes T y P, o por el contrario por las variables T y V.

Se puede demostrar que adoptando como variables independientes a T y P⁽¹⁾, la expresión que relaciona la fugacidad de cada componente con dichas variables es de la forma:

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{Y_i P} = \int_0^P \left[\bar{V}_i - \left(\frac{RT}{P} \right) \right] dP \quad (7.5)$$

donde

\bar{V}_i = volumen parcial molar del componente i

ϕ_i = coeficiente de fugacidad del componente i $\left(= \frac{f_i}{Y_i P} \right)$

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

La ecuación (7.5) permite obtener la fugacidad del componente i en una mezcla siempre que dispongamos de información sobre el comportamiento volumétrico, expresado por:

$$V = F(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (7.6)$$

Para evaluar la integral de la ecuación (7.5) se precisa conocer el comportamiento volumétrico en todo el rango de presiones; es decir, entre 0 y P. Si estos datos están disponibles la ecuación (7.5) no reviste mayores problemas para el cálculo de las fugacidades. Sin embargo, la ecuación que en general presenta dificultades es la ecuación de estado (7.6) debido a que la función F no necesariamente es una función analítica.

Generalmente lo que se hace es estimar el comportamiento volumétrico a través de datos experimentales limitados. Desafortunadamente no hay ecuaciones de estado validas para un gran número de especies químicas puras y sus mezclas. Por otro lado, las ecuaciones de estado útiles para una clase limitada de especies son siempre explícitas en P, en lugar de serlo en V como lo requiere la ecuación (7.6).

Por los motivos apuntados, sería deseable disponer de una ecuación que permita calcular las fugacidades como función de las variables independientes V y T surge que⁽¹⁾

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{Y_i P} = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \left(\frac{RT}{V} \right) \right] dV - RT \ln Z \quad (7.7)$$

donde $Z = \frac{PV}{RT}$ = coeficiente de compresibilidad generalizada de la mezcla

Para poder calcular la fugacidad del componente i en la mezcla necesitamos disponer ahora de una ecuación de estado de la forma:

$$P = F(T, V, n_1, n_2, \dots)$$

(7.8)

La ecuación (7.7) es similar a la ecuación (7.5); sin embargo, se diferencian no solo en la elección de las variables independientes sino que, además, en esta última ecuación el término clave es \bar{V}_i (el volumen parcial molar del componente i) mientras que en (7.7) lo es $\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)$ que no debe confundirse con una propiedad parcial molar ya que se está derivando una propiedad intensiva como la presión.

En resumen, el problema del equilibrio de fases queda resuelto con cualquiera de estas dos ecuaciones - (7.5) o (7.7) -, el auxilio de una ecuación de estado - (7.6) o (7.8) - y con las ecuaciones del equilibrio de fases.

El cálculo del equilibrio de fases a través de datos volumétricos requiere un gran esfuerzo computacional, lo cual en la actualidad no presenta dificultades insalvables. El mayor problema es encontrar una ecuación de estado satisfactoria para aplicarla a la mezcla en el rango de densidad deseable.

Para determinar los datos volumétricos requeridos con el necesario grado de precisión se requiere de un gran trabajo experimental. Por otro lado, datos volumétricos confiables son escasos para mezclas binarias y muy raras para mezclas conteniendo más de dos componentes. Considerando que hay un número prácticamente infinito de mezclas ternarias para dar una adecuada descripción empírica de las propiedades volumétricas de las mezclas líquidas.

La exactitud de la fugacidad calculada con las ecuaciones (7.5) y/o (7.7) depende directamente de la validez de la ecuación de estado utilizada, con lo cual se debe disponer de una gran cantidad de datos experimentales o de una sólida base teórica para predecir las propiedades volumétricas.

En virtud de las dificultades arriba señaladas, normalmente no se emplea esta metodología para la predicción y/o ajuste de los equilibrios de fases, recurriendo a modelos termodinámicos que hacen uso de la energía libre de Gibbs y/o modelos de contribución de grupos.

MODELOS TERMODINAMICOS PARA LA PREDICCIÓN DE EQUILIBRIOS DE FASE UTILIZANDO LA ENERGÍA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS Y MODELOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS.

Condiciones para el equilibrio líquido-líquido:

Consideremos que tenemos una mezcla líquida constituida por n_T moles totales que posee N componentes a temperatura y presión constante.

La condición de equilibrio necesaria y suficiente es que la energía libre de mezcla de Gibbs sea mínima.

Supongamos que la mezcla ha alcanzado el equilibrio y se ha separado en dos fases. Entonces:

$$n_T \Delta g = n^I \Delta g^I(n_1^I, n_2^I, \dots) + n^{II} \Delta g^{II}(n_1^{II}, n_2^{II}, \dots) \quad (7.9)$$

Siendo n_i^j con $(j=I, II)$ el número de moles del componente i en la fase j; y Δg^j , la energía libre molar de Gibbs de mezcla correspondiente a n^j moles de la fase j.

Puesto que la energía molar de Gibbs de mezcla Δg es mínima, un cambio diferencial de composición producido en el equilibrio a T y P constantes no producirá un cambio de Δg ; y por lo tanto:

$$d(\Delta g)_{P,T} = 0 \quad (7.10)$$

Esta condición es necesaria pero no suficiente ya que (7.10) no nos dice si los puntos sobre la superficie de energía que cumplan esta condición se encuentran en un mínimo, un máximo o en un punto de inflexión.

La condición usual de equilibrio que se deriva de (7.10) es que:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad i=1,2,\dots,N \quad (7.11)$$

Donde μ_i^j es el potencial químico del componente i en la fase j (I o II).

Esta ecuación se escribe normalmente en término de las fugacidades y/o de las actividades:

$$\left. \begin{aligned} f_i^I &= f_i^{II} \\ a_i^I &= a_i^{II} \\ a_i &= X_i \gamma_i \end{aligned} \right\} \quad (7.12)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente i.

Ya que en los equilibrios líquido-líquido no es posible determinar por medios independientes las fugacidades de cada uno de los componentes, no existe un test de consistencia termodinámica como en el caso de los equilibrios líquido-vapor.

En una mezcla, el coeficiente de actividad del componente i está relacionado con la energía de exceso molar de Gibbs g^E por las relaciones:

$$\left. \begin{aligned} n_T g^E &= RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \\ G^E &= RT \sum_i X_i \ln \gamma_i \\ RT \ln \gamma_i &= \left(\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \end{aligned} \right\} \quad (7.13)$$

Siendo G^E y g^E las energías molares de exceso de Gibbs total y por mol, respectivamente. A bajas presiones o presiones moderadas, podemos sustituir la energía libre de Gibbs a temperatura y presión constante por la energía libre de exceso de Helmholtz de la mezcla a la misma temperatura y volumen constante.

Las ecuaciones (7.10) y (7.12) son las más utilizadas en el cálculo de equilibrio líquido-líquido.

En síntesis, para poder realizar la predicción debemos disponer de:

- Un modelo que proporcione g^E o equivalentemente γ_i como función de la composición y temperatura.
- Un método para calcular las composiciones de equilibrio líquido-líquido utilizando el modelo anterior.

Hasta el presente, sin contar con las predicciones a partir de ecuaciones de estado, se han usado dos tipos de modelos para el estudio de los equilibrios líquido-líquido.

1. MODELOS PARA LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD O LAS FUNCIONES DE EXCESO DE GIBBS.

2. MODELOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS.

MODELOS PARA EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD O FUNCIONES DE EXCESO DE GIBBS.

Dentro de este grupo se encuentran los modelos NRTL y UNIQUAC que describiremos con algún detalle.

ECUACION NRTL: NON-RANDOM, TWO -LIQUID.

El modelo NRTL toma la idea básica de la derivación de Wilson del concepto de composición local para representar la energía de exceso de Gibbs de mezclas líquidas, estando basado en el modelo de dos líquidos de Scott⁽²⁾ y sobre la hipótesis de distribución no aleatoria de las moléculas en mezclas líquidas similar a la que utilizó Wilson⁽³⁾.

Esta nueva ecuación contiene un parámetro no aleatorio α_{12} el cual la hace aplicable a una gran variedad de mezclas por una apropiada selección de dicho parámetro. La ventaja de este modelo sobre el de Wilson es que permite predecir los equilibrios ternarios líquidos-líquidos basado solo en datos binarios y es aplicable tanto a sistemas total como parcialmente miscibles.

En 1964 Wilson⁽³⁾ mostro que la energía libre de Gibbs de exceso podía ser convenientemente expresada por una función algebraica en término de composiciones locales y en cuya ecuación final usa la fracción de volumen local.

ECUACION DE WILSON

Para mezclas de moléculas químicamente similares (soluciones atómicas), las cuales difieren solamente en tamaño, Flory-Huggins^(4,5) derivaron una expresión simple para el coeficiente de actividad. Veinte años después, Wilson considera el caso donde los componentes en una mezcla difieren no solamente en el tamaño molecular sino también en fuerzas intermoleculares, sugiriendo una relación entre las fracciones molares locales X_{11} de la molécula de tipo 1 y la X_{21} de la molécula del tipo 2.

El concepto de composición local es analizado en la figura 4.2, donde se tiene un sector de mezcla de dos componentes en el cual hay 15 moléculas del tipo 1 y 15 moléculas del tipo 2; luego, $X_1=X_2=0,5$

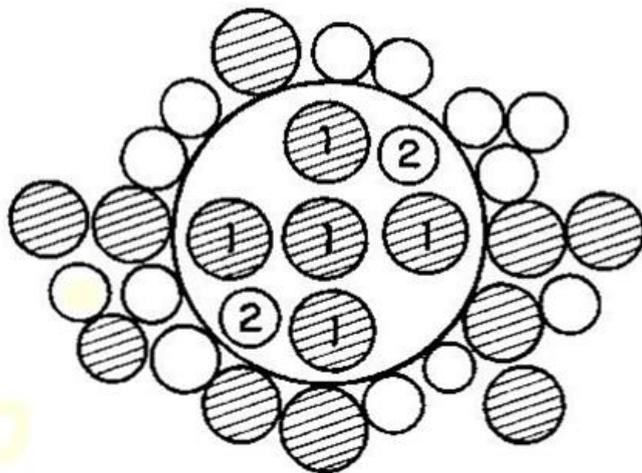


Figura 7.2. Esquematación del concepto de composición local.

Se considera una molécula de tipo 1 central circuncidada por sus próximos vecinos, que queda encerrada dentro del círculo. En el cálculo de la fracción molar local solo se cuentan las moléculas vecinas a la central que en este ejemplo son 6, de las cuales 4 son de tipo 1. Luego:

$$X_{11} = 4/6 \qquad X_{21} = 2/6$$

Debiéndose cumplir que: $X_{11} + X_{21} = 1$

Donde la primera cifra en el subíndice se refiere a la molécula vecina y el segundo a la molécula central.

Para tomar en cuenta el carácter no aleatorio de la distribución de las moléculas del tipo 1 y 2 alrededor de la molécula central de tipo 1 (probabilidad de encontrar una molécula de tipo 1 y 2 próximas vecinas a la molécula de tipo 1) Wilson⁽³⁾ sugiere la siguiente relación:

$$\frac{X_{21}}{X_{11}} = \frac{X_2 e^{\frac{g_{21}}{RT}}}{X_1 e^{\frac{g_{11}}{RT}}}$$

(7.14)

donde g_{21} y g_{11} son, respectivamente, las energías libres de interacción entre el par de moléculas 1-2 y 1-1; y en las cuales:

$$g_{21} = g_{12}$$

Siendo X_1 y X_2 las fracciones molares de los componentes 1 y 2, respectivamente en la solución.

Wilson⁽³⁾ obtiene una expresión para la energía de Gibbs de exceso (para mezclas atómicas) por analogía con la de Flory-Huggins^(4,5), donde reemplaza todas las fracciones de volumen por fracciones de volumen local:

$$g^E/RT = X_1 \ln(\xi_{11}/X_1) + X_2 \ln(\xi_{22}/X_2) \quad (7.15)$$

Donde las fracciones de volúmenes locales ξ_{11} y ξ_{22} son derivadas de la ecuación (7.14):

$$\xi_{11} = \frac{V_1 X_{11}}{V_1 X_{11} + V_2 X_{21}} = \frac{V_1 X_1 e^{\frac{g_{11}}{RT}}}{V_1 X_1 e^{\frac{g_{11}}{RT}} + V_2 X_2 e^{\frac{g_{21}}{RT}}}$$

La que al reordenarla nos proporciona:

$$\xi_{11} = \frac{X_1}{X_1 + X_2 (V_2/V_1) e^{\frac{(g_{21}-g_{11})}{RT}}} \quad (7.16)$$

Y análogamente para ξ_{22} :

$$\xi_{22} = \frac{X_2}{X_2 + X_1 (V_1/V_2) e^{\frac{(g_{12}-g_{22})}{RT}}} \quad (7.17)$$

donde V_1 y V_2 son los volúmenes molares de ambos componentes.

Estas ecuaciones contienen dos parámetros ajustables por binario ($g_{21}-g_{11}$) y ($g_{12}-g_{22}$) y son fácilmente generalizadas para soluciones que contienen cualquier número de componentes.

ECUACION NRTL

Renon y Praunsnitz⁽⁶⁾ introducen una modificación en la ecuación (7.14) al incorporar una constante que caracteriza la distribución no aleatoria de la molécula del tipo 1 alrededor de la molécula del tipo 2, α_{12} , obteniéndose las siguientes expresiones:

$$\frac{X_{12}}{X_{22}} = \frac{X_1 e^{\frac{\alpha_{12} g_{12}}{RT}}}{X_2 e^{\frac{\alpha_{12} g_{22}}{RT}}} \quad (7.18)$$

$$\frac{X_{21}}{X_{11}} = \frac{X_2 e^{\frac{\alpha_{12} g_{21}}{RT}}}{X_1 e^{\frac{\alpha_{12} g_{11}}{RT}}} \quad (7.19)$$

donde las fracciones molares locales están relacionadas por:

$$X_{11} + X_{21} = 1 \quad (7.20)$$

$$X_{12} + X_{22} = 1 \quad (7.21)$$

Para mostrar la similitud de esta suposición con la teoría quiasquímica de Guggenheim tomamos el producto de la ecuación (7.18) y (7.19) notando que $g_{12}=g_{21}$ con lo cual se obtiene:

$$X_{21}X_{12}/X_{11}X_{22}=e^{\frac{\alpha_{12}(2g_{12}-g_{11}-g_{22})}{RT}} \quad (7.22)$$

y, además introduciendo las ecuaciones (7.20) y (7.21) en esta última ecuación, tendremos:

$$X_{21}X_{12}=(1-X_{21})(1-X_{12})e^{\frac{\alpha_{12}(2g_{12}-g_{11}-g_{22})}{RT}} \quad (7.23)$$

Por otro lado la suposición de la no aleatoriedad en la teoría quiasquímica⁽⁷⁾ puede ser escrita de la siguiente manera:

$$X_{21}X_{12}=(1-X_{21})(1-X_{12})\exp\left[-(1/z)(2W_{12}-W_{11}-W_{22})/RT\right] \quad (7.24)$$

donde z es el número de coordinación de la red y W_{12} , W_{11} y W_{22} son, respectivamente las energías potenciales molares de interacción de los pares 1-2, 1-1 y 2-2.

La comparación de las ecuaciones (7.23) y (7.24) muestra la similaridad entre las dos suposiciones, donde α_{12} es sustituido por $1/z$.

Sin embargo, las energías g_{ij} en la ecuación (7.23) son energías de Gibbs, mientras que las energías W_{ij} son energías potenciales.

En particular, la teoría de Guggenheim subestima el efecto de la distribución no aleatoria en las moléculas de la solución.

Aunque la similaridad entre las ecuaciones (7.23) y (7.24) sugiere una base teórica para el modelo NRTL, en realidad las hipótesis de un modelo nada tiene que ver con las del otro, ya que mientras el de Guggenheim utiliza un modelo de red el NRTL considera α_{12} como un parámetro empírico independiente de la temperatura.

Como el número de coordinación, z, es del orden de 6-12 esperaríamos que α_{12} sea del orden de 0,1 a 0,3. Sin embargo, para soluciones asociadas donde el modelo de red no es aplicable, los valores de α_{12} exceden de 0,3 y en estos casos el significado físico de dicho parámetro se hace oscuro.

Retomando la ecuación (7.22) y reemplazando en ella la ecuación (7.23) se halla la fracción molar local:

$$X_{21}=\frac{X_2\exp[-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})/RT]}{X_1+X_2\exp[-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})/RT]} \quad (7.25)$$

y similarmente, tomando la ecuación (7.17) y reemplazando en ella la ecuación (7.20)

$$X_{12}=\frac{X_1\exp[-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})/RT]}{X_2+X_1\exp[-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})/RT]} \quad (7.26)$$

Ahora se introducen las ecuaciones (7.25) y (7.26) en la teoría de dos líquidos de Scott⁽²⁾ el cual asume que hay dos clases de celdas en una mezcla binaria: una para moléculas del tipo 1 y otra para moléculas de tipo 2, como lo muestra la figura 7.3:



Figura 7.3. Dos tipos de celdas acorde a la teoría de Scott de dos líquidos para mezclas binarias.

Para la celda que contiene la molécula del tipo 1 en su centro la energía residual (que se compara con la del gas ideal a la misma temperatura, presión y composición) es la suma de todas las energías de Gibbs residuales para la interacción entre dos cuerpos, experimentada con la molécula central del tipo 1. Por lo tanto, la energía residual para una celda conteniendo moléculas del tipo 1, $[g^{(1)}]$, central vendrá dada por:

$$g^{(1)} = X_{11}g_{11} + X_{21}g_{21} \quad (7.27)$$

Si ahora se considera el líquido 1 puro, $X_{11}=1$ y $X_{21}=0$. en este caso, la energía residual de Gibbs para una celda conteniendo una molécula 1 central, $g_{\text{puro}}^{(1)}$, es:

$$g_{\text{puro}}^{(1)} = g_{11} \quad (7.28)$$

Similarmente, para una celda conteniendo una molécula 2 central:

$$g^{(2)} = X_{12}g_{12} + X_{22}g_{22} \quad (7.29)$$

y

$$g_{\text{puro}}^{(2)} = g_{22} \quad (7.30)$$

La energía molar de exceso de Gibbs para una solución binaria es la suma de dos cambios en la energía de Gibbs residual: 1) aquel resultante de transferir X_1 moléculas desde una celda con el componente 1 central en la solución, $(g^{(1)} - g_{\text{puro}}^{(1)})X_1$, y 2) aquel resultante para igual situación en el componente 2. Por lo tanto:

$$g^E = X_1 [g^{(1)} - g_{\text{puro}}^{(1)}] + X_2 [g^{(2)} - g_{\text{puro}}^{(2)}]$$

que puede ser colocada en una forma más familiar:

$$g^E = g^{\text{real}} - g^{\text{ideal}} = [X_1 g^{(1)} + X_2 g^{(2)}] - [X_1 g_{\text{puro}}^{(1)} + X_2 g_{\text{puro}}^{(2)}] \quad (7.31)$$

Sustituyendo las ecuaciones (7.20), (7.21), (7.27), (7.30) en esta última ecuación se obtiene:

$$g^E = X_1 X_{21} (g_{21} - g_{11}) + X_2 X_{12} (g_{12} - g_{22}) \quad (7.32)$$

donde X_{21} y X_{12} e están dados por las ecuaciones (7.25) y (7.26).

Llamamos a la ecuación (7.32) acoplada con las ecuaciones (7.25) y (7.26) la ecuación NRTL.

Los coeficientes de actividad para la ecuación NRTL son encontrados diferenciando apropiadamente la ecuación (7.32), resultando ser de la forma:

$$\ln \gamma_1 = X_2^2 \left[T_{21} \frac{\exp(-2\alpha_{12}T_{21})}{[X_1 + X_2 \exp(-2\alpha_{12}T_{21})]^2} + T_{12} \frac{\exp(-2\alpha_{12}T_{12})}{[X_2 + X_1 \exp(-2\alpha_{12}T_{12})]^2} \right] \quad (7.33)$$

$$\ln y_2 = X_1^2 \left[\tau_{21} \frac{\exp(-2\alpha_{12}\tau_{21})}{[X_1 + X_2 \exp(-2\alpha_{12}\tau_{21})]^2} + \tau_{12} \frac{\exp(-2\alpha_{12}\tau_{12})}{[X_2 + X_1 \exp(-2\alpha_{12}\tau_{12})]^2} \right] \quad (7.34)$$

donde

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT \quad (7.35)$$

$$\tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT \quad (7.36)$$

con $g_{21} = g_{12}$.

La tarea esencial del cálculo es la determinación de estos dos parámetros τ_{12} y τ_{21} por cada binario, de tal forma que en un sistema ternario es necesario calcular tres pares de parámetros; es decir, seis en total.

Cuando se dispone de datos experimentales de equilibrio de fases en un rango de composiciones, estos parámetros pueden evaluarse por ajuste de cuadrados mínimos como lo indica Praunsnitz⁽⁸⁾.

Por el contrario, si se dispone de datos de coeficientes de actividad a dilución infinita o de datos de solubilidad mutua a una dada temperatura de sistemas parcialmente miscible, Renon y Praunsnitz⁽⁹⁾ los calculan en forma gráfica.

Sin embargo, disponiéndose de datos experimentales de composiciones de equilibrio de fases conjugadas (líneas de unión) es posible calcular los parámetros de interacción para cada binario.

La pregunta que surge en forma inmediata es: ¿cómo podemos utilizar toda la información de los datos ternarios de líneas de unión para realizar el ajuste de los parámetros binarios y reproducir con el mínimo error el diagrama ternario que represente al sistema en estudio?

ESTIMACION DE PARAMETROS BINARIOS EN LOS EQUILIBRIOS LIQUIDOS-LIQUIDOS

Para contestar la pregunta formulada es necesario disponer de una función objetivo y emplear algún procedimiento de minimización adecuado ya que de dicha elección dependerá la rapidez de convergencia y el tiempo empleado en el cálculo.

Existen dos alternativas que se pueden utilizar para la obtención de los parámetros a partir de datos de equilibrio liquido-liquido, $(X_1^I, X_2^I, \dots, X_1^{II}, X_2^{II}, \dots)$, a temperatura y presión constantes empleando cuadrados mínimos. Ellos son:

- a) Minimización de las diferencias de actividad según el criterio de isoactividad.

$$\sum_k \sum_i W_{ik} [X_{ik}^I Y_{ik}^I(X_{ik}^I, \tau) - X_{ik}^{II} Y_{ik}^{II}(X_{ik}^{II}, \tau)]^2 \quad (7.37)$$

donde

$i=1,2,\dots,N$ (componentes)

$k=1,2,\dots,M$ (líneas de unión)

W_{ik} es el peso asociado con el componente i en la línea de unión k .

- b) Minimización de la distancia entre las fracciones molares experimentales y las fracciones molares calculadas \hat{x}_{ijk} .

$$\sum_k \sum_i \sum_j W_{ijk} [x_{ijk} - \hat{x}_{ijk}(\tau)]^2 \quad (7.38)$$

donde

$i=1,2,\dots,N$ (componentes)

$j=I,II$ (fases)

$k=1,2,\dots,M$ (líneas de unión)

W_{ijk} es el peso asociado con el componente i en la fase j y la línea de unión k .

El programa de cálculo fue desarrollado por Sørensen⁽¹⁰⁾ en Fortran IV y permite obtener los valores de los parámetros utilizando dos funciones objetivos.

a) Función objetivo en termino de actividades:

$$F_a(\tau) = \sum_k \sum_i [(a_{ik}^I - a_{ik}^{II}) / (a_{ik}^I + a_{ik}^{II})]^2 + Q \sum_n P_n^2 \quad (7.39)$$

con $a_{ik} = v_{ijk} X_{ik}$, donde: a = actividad obtenida directamente del modelo utilizado a partir de las concentraciones experimentales.

$i=1,2,3$ (componentes)

$j=I,II$ (fases)

$k=1,2,\dots,M$ (líneas de unión)

b) Función objetivo en termino de fracciones molares:

$$F_x(\tau) = \sum_k \min \sum_i \sum_j [X_{ijk} - \hat{X}_{ijk}]^2 + Q \sum_n P_n^2 \quad (7.40)$$

donde:

X = fracción molar experimental.

\hat{X} = fracción molar de la línea de unión calculada más próxima a la línea de unión experimental considerada.

Q = contante.

P_n = valor del parámetro.

$n=1,2,\dots,NP$ (parámetros).

No se pretende aquí hacer una descripción detallada y rigurosa del programa desarrollado por Sørensen para la obtención de los mejores valores de los parámetros de interacción binaria, sino más bien, un enfoque general del procedimiento llevado a cabo para obtener tanto la curva binodal como las composiciones de las líneas de unión y los parámetros asociados.

Observando las ecuaciones (7.35) y (7.36), llamaremos:

$$A(ij) = (g_{ij} - g_{jj}) / R$$

a los parámetros binarios a calcular, expresados en k .

El primer paso consiste en utilizar la función objetivo en término de actividades asignándole el valor cero a todos los parámetros $A(ij)$ minimizando dicha función [ec(7.39)]. La ventaja de utilizar esta función objetivo para iniciar el cálculo reside en que no requiere de una elección acertada de los parámetros. Una vez lograda la convergencia, los valores de los parámetros obtenidos se utilizan para iniciar el cálculo con la función objetivo en termino de concentraciones [ec(7.40)]. En ambos casos se utiliza el procedimiento de Marquardt⁽¹¹⁾ para el ajuste de los parámetros.

El termino $Q \sum_n P_n^2$ que aparece en las ecuaciones (7.39) y (7.40) se denomina función de penalización y el objetivo de su introducción es disminuir el valor numérico de los parámetros para evitar soluciones múltiples. Según Sørensen⁽¹⁰⁾, el riesgo de que aparezcan soluciones múltiples surge cuando los valores numéricos de los parámetros del modelo son elevados.

Los valores empleados son $Q=10^{-6}$ y $Q=10^{-10}$ para las funciones objetivos en términos de actividades y concentraciones, respectivamente.

La calidad de las correlaciones realizadas con el programa empleando se cuantifica mediante el residual F, en moles %, (que en alguna manera mide la bondad del ajuste sobre la curva de solubilidad) y el error medio sobre el coeficiente de distribución del soluto, Δm :

$$F=100 \left[\sum_k \min \sum_i \sum_j (X_{ijk} - \hat{X}_{ijk})^2 / 6M \right]^{1/2} \quad (7.41)$$

$$\Delta m=100 \left[\sum_k [(\hat{m}_k - m_k) / m_k]^2 / M \right]^{1/2} \quad (7.42)$$

donde: \hat{m}_k y m_k son los coeficientes de distribución calculados y experimental, respectivamente.

ECUACION UNIQUAC-UNIVERSAL QUASI-CHEMICAL EQUATION.

Abrams y Prausnitz⁽¹²⁾ han demostrado para algunos sistemas que el modelo UNIQUAC funciona razonablemente bien en la predicción de diagrama ternarios a partir de información exclusivamente binaria.

Anderson y Prausnitz⁽¹³⁾ demostraron que este modelo predice muy bien los diagramas ternarios a partir de información binaria cuando están correlacionados los datos de equilibrio liquido-liquido y liquido-vapor con unas pocas líneas de unión.

Para obtener la expresión analítica asociada al modelo UNIQUAC es necesario recurrir a la termodinámica estadística. Para ello, nuestro problema esencial será encontrar la expresión para la función de partición que relacione la energía libre de Helmholtz y/o la de Gibbs, para luego obtener las expresiones de los coeficientes de actividad de cada componente.

Este modelo es aplicable a soluciones no electrolíticas exclusivamente.

FUNCION DE PARTICION DEL MODELO.

Consideraremos el líquido como representado por un enrejado tridimensional de sitios igualmente espaciados; y llamaremos celda al volumen en la vecindad de un sitio.

Además supondremos que cada molécula se divide en segmentos unidos de manera tal que cada segmento ocupa una celda, las cuales están todas ocupadas.

La función de partición configuracional $Q^{(14)}$ es:

$$Q=Q_{\text{enrejado}} Q_{\text{celda}} \quad (7.43)$$

donde Q_{enrejado} se refiere al caso donde coincide el centro de cada segmento con un sitio del enrejado y Q_{celda} a aquellas contribuciones a la función de partición que están producidas por los movimientos de un segmento alrededor de su posición de equilibrio.

Para una mezcla binaria constituida por N_1 moléculas del componente 1 y N_2 moléculas del componente 2, la expresión para la energía libre de Helmholtz de la mezcla tiene la forma:

$$\Delta F=-kT \ln \left[\frac{Q_{\text{enr}}(N_1, N_2)}{Q_{\text{enr}}(N_1, 0) Q_{\text{enr}}(0, N_2)} \right] \quad (7.44)$$

Por lo tanto, asumiendo que para fases condensadas la diferencia entre las energías libres de Gibbs y de Helmholtz no son importantes, podemos escribir que:

$$g^E \cong f^E = [\Delta F / (n_1 - n_2)] - RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (7.45)$$

donde n_i y X_i son el número de moles y la fracción molar del componente i , respectivamente.

De acuerdo con Guggenheim⁽⁷⁾, la función de partición del enrejado está dada por:

$$Q_{\text{ent}} = \sum W(\theta) \exp[-U_o(\theta)/kT] \quad (7.46)$$

donde $W(\theta)$ es el factor combinatorio que tiene en cuenta el número de formas en que pueden ordenarse las moléculas en el espacio (formas de ocupar los sitios del enrejado).

U_o es la energía potencial del enrejado, o sea, la energía necesaria para extraer todas las moléculas del enrejado. Por lo tanto, está relacionada con la energía de vaporización isotérmica desde el estado líquido al de gas ideal.

$W(\theta)$ y U_o dependen de la configuración de la mezcla designada por la variable θ .

FRACCION DE AREA LOCAL

Sea r_i el número de segmentos para la molécula del componente i ($i=1,2$).

Si bien los segmentos tienen por definición el mismo tamaño, ellos difieren en su área externa de contacto.

Para una molécula del componente i , el número de próximos vecinos está dado por Zq_i , siendo z el número de coordinación del enrejado y q_i es un parámetro proporcional al área de la superficie al área de la superficie externa de la molécula.

La fracción de área local θ_{ij} es la fracción de sitios externos alrededor de la molécula j que está ocupada por segmentos de la molécula i , donde $i,j=1,2$.

Para un sistema binario se verifican las relaciones:

$$\theta_{11} + \theta_{21} = 1 \quad (7.47)$$

$$\theta_{12} + \theta_{22} = 1 \quad (7.48)$$

La energía de interacción del enrejado U_o es la suma de las energías de interacción entre pares de segmentos no enlazados:

$$-U_o = (Z/2)q_1N_1(\theta_{11}U_{11} + \theta_{21}U_{21}) + (Z/2)q_2N_2(\theta_{22}U_{22} + \theta_{12}U_{12}) \quad (7.49)$$

siendo U_{ij} la energía de interacción entre los sitios i y j .

Hagamos ahora:

$$u_{ij} = (Z/2)U_{ij}$$

luego

$$-U_o = q_1N_1(\theta_{11}u_{11} + \theta_{21}u_{21}) + q_2N_2(\theta_{22}u_{22} + \theta_{12}u_{12}) \quad (7.50)$$

donde el signo negativo surge de la conveniencia de que la energía potencial cero corresponde al estado de gas ideal.

FACTOR COMBINATORIO, $W(\theta)$

El problema es calcular el número de configuraciones posibles que corresponden a un dado conjunto de fracciones de área local, para una mezcla binaria constituida por N_1 moléculas del tipo 1 y N_2 moléculas de tipo 2.

Debido a que no hay un método exacto para resolver el problema se utiliza la aproximación de Guggenheim⁽⁷⁾.

Suponemos que:

$$W(\theta) = W_1W_2h(N_1, N_2) \quad (7.51)$$

donde W_i se refiere al número de configuraciones distinguibles asociadas con un sitio ocupado por un segmento de la molécula i ($i=1,2$).

$h(N_1, N_2)$ es un factor de normalización para asegurar que $W(\theta)$ satisfaga una condición de frontera razonable.

Utilizando como condición de borde el factor combinatorio de Staverman⁽¹⁵⁾ para mezclas de moléculas de tamaño y forma arbitraria sin fuerzas de atracción, que es similar a la de Flory-Huggins:

$$W_1 = \frac{(q_1 N_1 \theta_{11} + q_2 N_2 \theta_{12})!}{(q_1 N_1 \theta_{11})! (q_1 N_1 \theta_{21})!} \quad (7.52)$$

$$W_2 = \frac{(q_2 N_2 \theta_{22} + q_1 N_1 \theta_{21})!}{(q_2 N_2 \theta_{22})! (q_2 N_2 \theta_{12})!} \quad (7.53)$$

Para encontrar $h(N_1, N_2)$ minimizamos el termino máximo de la suma (7.46) con respecto a $\theta_{11} \theta_{22}$ considerando el caso atómico donde todos los $u_{ij}=0$ y por lo tanto $U_0=0$.

Por lo tanto las fracciones de área local para una mezcla atómica son:

$$\theta_{11}^{(0)} = \frac{q_1 N_1}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \quad (7.54)$$

$$\theta_{22}^{(0)} = \frac{q_2 N_2}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \quad (7.55)$$

donde el exponente (0) indica la aproximación cero o atómica.

Sustituyendo las ecuaciones (7.52) a (7.55) en la ecuación (7.51) obtenemos:

$$h(N_1, N_2) = \frac{W^{(0)} (q_1 N_1 \theta_{11}^{(0)})! (q_1 N_1 \theta_{21}^{(0)})! (q_2 N_2 \theta_{22}^{(0)})! (q_2 N_2 \theta_{12}^{(0)})!}{(q_1 N_1 \theta_{11}^{(0)} + q_2 N_2 \theta_{12}^{(0)})! (q_2 N_2 \theta_{22}^{(0)} + q_1 N_1 \theta_{21}^{(0)})!} \quad (7.56)$$

donde $W^{(0)}$ es el factor combinatorio dado por Staverman.

PROMEDIO DE LAS FRACCIONES DE AREA LOCAL EN MEZCLAS TERMICAS

En este caso consideraremos que los $u_{ij} \neq 0$ y por lo tanto $U_0 \neq 0$.

De manera análoga a la realización anteriormente, minimizando el término máximo de (7.46) para θ_{11} y θ_{22} obteniendo las siguientes expresiones:

$$\theta_{11}^{(1)} = \frac{\theta_1}{\theta_1 + \theta_2 \exp[-(u_{21} - u_{11})/RT]} \quad (7.57)$$

$$\theta_{22}^{(1)} = \frac{\theta_2}{\theta_2 + \theta_1 \exp[-(u_{12} - u_{22})/RT]} \quad (7.58)$$

donde el exponente (1) indica la primera aproximación y $\theta_i (i=1,2)$ es la fracción de área promedio definida en las ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} \theta_1 &= \frac{q_1 N_1}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \\ \theta_2 &= \frac{q_2 N_2}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \end{aligned} \right\} \quad (7.59)$$

reemplazando las ecuaciones (7.44), (7.46), (7.50), (7.51) a (7.53) y (7.56) a (7.58) en la ecuación (7.45) obtenemos:

$$g^E = g_{\text{combinatorio}}^E + g_{\text{residual}}^E$$

(7.60)

donde:

$$\frac{g_{\text{combinatorio}}^E}{RT} = X_1 \ln(\phi_1/X_1) + X_2 \ln(\phi_2/X_2) + (Z/2) [q_1 X_1 \ln(\theta_1/\phi_1) + q_2 X_2 \ln(\theta_2/\phi_2)] \quad (7.61)$$

$$\frac{g_{\text{residual}}^E}{RT} = -q_1 X_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 X_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad (7.62)$$

donde:

$$\left. \begin{aligned} \tau_{21} &= \exp[-(u_{21} - u_{11})/RT] \\ \tau_{12} &= \exp[-(u_{12} - u_{22})/RT] \end{aligned} \right\} \quad (7.63)$$

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= \frac{X_1 r_1}{X_1 r_1 + X_2 r_2} \\ \phi_2 &= \frac{X_2 r_2}{X_1 r_1 + X_2 r_2} \end{aligned} \right\} \quad (7.64)$$

Las ecuaciones (7.60) a (7.64) contienen los parámetros estructurales r_i y q_i , los cuales se calculan a partir de los ángulos y distancias de enlace.

Hasta aquí hemos obtenido una expresión para la energía libre de Gibbs (g^E) haciendo uso de la termodinámica estadística, la cual permite relacionar las características moleculares de sistemas binarios a través de los parámetros estructurales r_i y q_i , apareciendo dos parámetros ajustables en el modelo:

$$(u_{21} - u_{11}) \quad \text{y} \quad (u_{12} - u_{22})$$

Para algunas especies químicas, los valores de los parámetros estructurales están tabulados. En caso de no hallarse en la bibliografía dichos valores podrán ser calculados por medio de los parámetros (UNIFAC).

EXPRESION PARA EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

Utilizando la ecuación (7.13) es posible encontrar las expresiones para los coeficientes de actividad de un sistema binario. Así tenemos:

$$\ln \gamma_1 = \ln(\phi_1/X_1) + (Z/2) q_1 \ln(\theta_1/\phi_1) + \phi_2 [l_1 - (r_1/r_2) l_2] - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left[\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right] \quad (7.65)$$

donde:

$$l_1 = (Z/2)(r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (7.66)$$

siendo que para obtener la expresión para el coeficiente de actividad del otro componente se hacen rotar los subíndices: $1 \rightarrow 2$.

Los resultados numéricos de $\ln \gamma_i$ no son sensibles a la elección del número de coordinación z , siempre y cuando se elija un valor comprendido entre 6 y 12. Por el contrario, los parámetros τ_{12} y τ_{21} si dependen de esta elección.

Para el caso de sistemas multicomponentes, las ecuaciones (7.61) y (7.62) toman la forma:

$$\frac{g_{\text{comb.}}^E}{RT} = \sum_i X_i \ln(\phi_i/X_i) + (Z/2) \sum_i q_i X_i \ln(\theta_i/\phi_i) \quad (7.67)$$

$$g_{res}^E/RT = - \sum_i q_i X_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (7.68)$$

donde:

$$\tau_{ji} = \exp \left[-(u_{ji} - u_{ii}) / RT \right] \quad (7.69)$$

con:

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$$

Consecuentemente, la expresión para el coeficiente de actividad del componente i será:

$$\ln \gamma_i = \ln(\phi_i / X_i) + (Z/2) q_i \ln(\theta_i / \phi_i) + l_i - (\phi_i / X_i) \sum_j X_j l_j - q_i \ln \left[\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right] + q_i - q_i \sum_j \left[\theta_j \tau_{ij} / \sum_k \theta_k \tau_{kj} \right] \quad (7.70)$$

donde:

$$l_j = (Z/2) (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (7.71)$$

y donde las fracciones de área y de segmento promedio están definidas por las ecuaciones (7.72) y (7.73), respectivamente:

$$\theta_i = \frac{q_i N_i}{\sum_j q_j N_j} = \frac{q_i X_i}{\sum_j q_j X_j} \quad (7.72)$$

$$\phi_i = \frac{r_i N_i}{\sum_j r_j N_j} = \frac{r_i X_i}{\sum_j r_j X_j} \quad (7.73)$$

La ventaja del uso de la ecuación UNQUAC, al igual que la NRTL, es que se trata de un modelo aplicable a sistemas parcialmente miscibles utilizando dos parámetros ajustables por binario, siendo válido para sistemas no electrolíticos.

Esto significa que la predicción del equilibrio puede hacerse con pocos datos experimentales, pudiendo utilizar para tal fin la solubilidad mutua de cada binario parcialmente miscible y obtener así los dos parámetros del modelo, ya que los resultados no son sensibles a los valores de los parámetros del binario completamente miscible. Esto es una gran ventaja para sistemas del tipo II y III; sin embargo, para sistemas del tipo I los resultados dependen de la elección de los parámetros de los dos binarios completamente miscibles.

Es posible obtener los valores de los parámetros de interacción del modelo a través de resultados experimentales de equilibrio líquido-vapor. Sin embargo, la predicción de equilibrios líquidos - líquidos ternarios del tipo I con estos parámetros ha resultado en ajustes pobres.

Consecuentemente, es menester disponer de datos de equilibrio líquido-líquido para hallar valores de los parámetros de interacción que ajusten razonablemente a los resultados experimentales. Para ello se recurre a la misma metodología analizada en ocasión del estudio del modelo NRTL a través de la minimización de las funciones objetiva en término de las actividades y de las fracciones molares utilizando el criterio de isoactividad.

MODELO UNIFAC- (UNQUAC FUNCTIONAL-GROUP ACTIVITY COEFFICIENTS)⁽¹⁶⁾

Es un método de predicción de coeficientes de actividad para mezclas líquidas no electrolíticas. Combina el concepto de solución por grupos funcionales con el modelo UNQUAC para los coeficientes de actividad. El resultado UNIFAC provee un procedimiento simple para calcular los coeficientes de actividad en término de constantes que reflejan el tamaño y el área

superficial de cada grupo funcional y parámetros que representan las energías de interacción entre grupos.

El tamaño y el área de los grupos fueron evaluados para los componentes puros con datos de estructuras moleculares, en tanto los parámetros de interacción de grupos fueron evaluados con datos de equilibrio de fases para mezclas conteniendo parafinas, olefinas, hidrocarburos aromáticos, etc.

La utilidad de este método radica en que provee de una herramienta eficaz para el cálculo de las composiciones de equilibrio líquido-vapor donde la información experimental no es evaluable, dado que el UNIFAC es aplicable a un gran rango de mezclas tanto con desviaciones positivas como negativas de la ley de Raoult. Se encuentran tabulados alrededor de 83 grupos diferentes en un rango de temperatura de 275 a 400K.

En los casos más típicos el coeficiente de actividad predicha a dilución infinita se desvía a menos del 20% de los valores experimentales lo cual es altamente satisfactorio.

La predicción del coeficiente de actividad de fase líquida fue demostrado para una gran variedad de mezclas binarias y ternarias, aun aquellas que contenían alcohol, agua u otros componentes polares.

El concepto de contribución de grupos ha sido usado satisfactoriamente para estimar propiedades tales como: densidad, capacidad calorífica y constante crítica de una gran variedad de componentes puros.

La idea básica es que hay cientos de compuestos químicos de interés tecnológico pero el número de grupos funcionales que los constituyen es mucho menor; por lo tanto, si asumimos que las propiedades físicas de un fluido es la sumatoria de las contribuciones hechas por los grupos funcionales de la molécula, obtendremos una posible técnica para correlacionar las propiedades de un gran número de compuestos en termino de un número más pequeño de parámetros que caracterizan la contribución de cada grupo en forma individual.

Todos los métodos de contribución de grupos son necesariamente aproximados ya que la contribución de grupo en una molécula no es necesariamente la misma que en otra molécula. Al asumir que el método es aditivo estamos asumiendo que la contribución hecha por cada grupo es independiente de la hecha por otros grupos, lo cual es válido sólo cuando su influencia en la molécula no es afectada por la naturaleza de los otros grupos dentro de ella.

Por ejemplo, no podemos esperar que la contribución de un grupo carbonilo en una cetona (supongamos la acetona) sea la misma que en un ácido orgánico (digamos ácido acético). La experiencia sugiere que la contribución de un grupo carbonilo en la acetona es similar (no idéntica) a la del mismo grupo en otra cetona (por ejemplo, la butanona).

La precisión en la correlación crece con el aumento en la distribución de grupos. Así por ejemplo, con los alcoholes alifáticos, en una primera aproximación no se hace distinción sobre la posición del grupo oxhidrilo; sin embargo, en un posterior análisis, esta disquisición es deseable. En el límite, cuantas más y más distinciones sean hechas podríamos llegar a la molécula en si misma pero en este caso la ventaja del método se perdería. En la práctica se asume una actitud de compromiso entre el número de distinciones, que debe ser mantenido teniendo en cuenta los efectos significativos de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de la molécula.

Extender la idea de la contribución de grupos a mezclas es extremadamente atractivo porque mientras el número de componentes puros de interés tecnológico es muy grande, el número de mezclas diferentes es aun mayor todavía y un gran número de mezclas multicomponentes de interés pueden ser constituidas a partir de unos 100 grupos funcionales como máximo.

El método implica una adecuada reducción de los datos de coeficientes de actividad obtenidos experimentalmente para obtener parámetros que caractericen las interacciones entre pares de grupos estructurales en sistemas no- electrolíticos y el uso de estos parámetros para predecir los coeficientes de actividad en otros sistemas que no fueron estudiados experimentalmente, pero que contienen los mismos grupos funcionales.

Derr y Deal⁽¹⁷⁾ factorizan el coeficiente de actividad molecular en dos partes: a) una parte provee la contribución debida a la diferencia de tamaño molecular y b) la otra provee la contribución debido a la interacción molecular. La primera parte es arbitraria estimada utilizando la ecuación de Flory-Huggins^(4,5) y la segunda parte con la ecuación de Wilson⁽³⁾ aplicando a los grupos funcionales.

Abrams y Prausnitz⁽¹²⁾ mostraron que la ecuaciones UNIQUAC brindan una buena representación tanto de los equilibrios liquido-vapor como de los equilibrios liquido-liquido para mezclas binarias y multicomponentes para una gran variedad de no-electrolitos.

El modelo UNIQUAC contiene una parte combinatorial debida esencialmente a la diferencia de tamaño y de forma de la molécula y otra parte residual debida a la energía de interacción.

Consecuentemente, podemos escribir para el UNIQUAC:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^r \quad (7.73)$$

donde:

$$\ln \gamma_i^C = \ln(\phi_i/X_i) + (Z/2)q_i \ln(\theta_i/\phi_i) + l_i - (\phi_i/X_i) \sum_j X_j l_j \quad (7.74)$$

$$\ln \gamma_i^r = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j r_{ji} \right) - \sum_j \left(\theta_j r_{ij} / \sum_k \theta_k r_{kj} \right) \right] \quad (7.75)$$

$$l_i = (Z/2)(r_i - q_i) - (r_i - 1); \text{ con } Z = 10 \quad (7.76)$$

$$\theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j q_j X_j} \quad (7.77)$$

$$\phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_j r_j X_j} \quad (7.78)$$

$$r_{ij} = \exp[-(u_{ij} - u_{ii})/RT] \quad (7.79)$$

donde:

X_i = fracción molar de i

θ_i = fracción de área.

ϕ_i = fracción de segmento, equivalente a fracción en volumen.

Las sumatorias de las ecuaciones (7.74) y (7.75) se toman sobre todos los componentes, incluido "i". Los parámetros r_i y q_i de los componentes puros son medidas del volumen moleculares de Van del Waals y del área superficial molecular, respectivamente.

Los parámetros binarios r_{ij} y r_{ji} deben ser evaluados a partir de datos experimentales de equilibrio de fase.

Aun cuando la mezcla contenga tres o más componentes, la ventaja del método es que no se requiere parámetros ternarios o de orden superior.

En el UNIFAC, la parte combinatorial del UNIQUAC {ec (7.74)} se usa sin modificaciones ya que incluye propiedades de los componentes puros y dependen solo del tamaño y forma de las moléculas presentes.

Los parámetros r_i y q_i son calculados como la sumatoria de los volúmenes de grupo y los parámetros de área r_k y q_k que están tabulados.

$$r_i = \sum_k V_k^{(i)} r_k \quad \text{y} \quad q_i = \sum_k V_k^{(i)} q_k$$

donde:

$V_k^{(i)}$ es el número de grupos de tipo k en la molécula i.

Para un gran número de moléculas la relación $q_i/r_i \rightarrow 1$.

La ecuación (7.75) es reemplazada en el método UNIFAC por el concepto de solución de grupos, quedando de la forma:

$$\ln v_i^f = \sum_k V_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (7.80)$$

donde Γ_k es el coeficiente de actividad residual del grupo y $\Gamma_k^{(i)}$ es el coeficiente de actividad residual del grupo k en una solución de referencia que contiene solo moléculas del tipo i.

El coeficiente de actividad Γ_k se encuentra a partir de una ecuación similar a la (7.75):

$$\ln \Gamma_k = q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\theta_m \psi_{km} / \sum_n \theta_n \psi_{nm} \right) \right] \quad (7.81)$$

esta ecuación también es válida para $\Gamma_k^{(i)}$.

donde:

θ_m = fracción de área del grupo m:

$$\theta_m = q_m X_m / \sum_n q_n X_n$$

X_m = fracción molar del grupo m en la mezcla.

ψ_{mn} = parametro de interacción de grupo:

$$\psi_{mn} = \exp[-(u_{mn} - u_{nn})/RT] = \exp[-a_{mn}/T] \quad (7.82)$$

u_{mn} = medida de la energía de interacción entre grupos m y n.

Los parámetros de interacción de grupos son los que deben ser evaluados mediante datos experimentales de equilibrio de fases.

Los parámetros de interacción cumplen con la condición que $a_{mn} \neq a_{nm}$, los que han sido obtenidos de una base de datos usando un amplio rango de resultados experimentales, sus unidades son grados Kelvin (K).

Los grupos funcionales están tabulados teniendo cada grupo sus propios valores de r y q. Cada grupo funcional principal está dividido en sub-grupos y los valores de los parámetros de interacción de estos sub-grupos son idénticos con aquel que corresponde al del grupo principal. Así por ejemplo, Grupo Principal CH_2 (alcano) posee los siguientes sub-grupos: CH_3 ; CH_2 ; CH y C , teniendo cada uno un dado valor de r y q, pero sus respectivos parámetros de interacción son todos iguales al CH_2

PARAMETROS DE INTERACCIÓN DE GRUPOS:

Para que el UNIFAC sea un método útil para el diseño de procesos, es necesario evaluar un gran número de parámetros de interacción de grupos, ampliando la base de datos con respecto a la temperatura y a las especies moleculares, con lo cual se aumenta la confiabilidad de los parámetros de interacción de grupos y se mejora la predicción de los coeficientes de actividad.

Para obtener los parámetros de interacción se calcula primero los coeficientes de actividad para la base de datos. Solo a bajas presiones los datos de equilibrio de fases fueron usados, no habiendo sido tenida en cuenta la no idealidad de la fase vapor. Los parámetros de interacción de grupos a_{mn} fueron calculados, en lo posible, usando un esquema de reducción de datos no lineales de mínima desviación.

En muchos casos uno de los dos parámetros que describen la interacción en un par de grupos tiende a ser muy grande. Por razones de programación se fija el límite superior de a_{mn} en

3000 K, ψ_{mn} es próxima a $\exp(-10)$, o sea próximo a cero. En la mayoría de estos casos, el método UNIFAC representante bastante bien los valores experimentales, habiendo pocos casos en los que el método UNIFAC no representa adecuadamente estos valores.

Las operaciones numéricas llevadas a cabo por el computador consisten directamente en adiciones y multiplicaciones. No se requiere de iteraciones y el tiempo de cálculo es bastante pequeño. Se puede hacer la discusión del modelo dividiendo su análisis en tres partes: a) coeficiente de actividad a dilución infinita, b) sistemas binarios y c) sistemas ternarios.

a) el coeficiente de actividad a dilución infinita provee un test especialmente severo al método UNIFAC, dado que el correspondiente cálculo de este es muy sensitivo a los parámetros de interacción.

Teniendo en cuenta que en esta región el coeficiente de actividad está sujeto a errores experimentales relativamente grandes, el coeficiente de actividad a dilución infinita calculado y experimental concuerdan satisfactoriamente.

b) sistemas binarios: al aplicar el método a alcoholes primarios, incluido el metanol, los resultados no son buenos. Se piensa que el problema puede radicar en que se asume que los parámetros de interacción de grupos para MCOH (alcohol primario) son considerados idénticos a aquellos de COH. Para el metanol pareciera que r_{MCOH} y q_{MCOH} deberían ser cambiados o bien ser tratados como un grupo separado con sus propios parámetros. Tanto en alcanos como en alcoholes secundarios los resultados son bastantes satisfactorios.

Los datos experimentales son escasos para sistemas que contienen muchos grupos diferentes. Una de las principales ventajas del UNIFAC es su capacidad para predecir coeficientes de actividad de sistemas de este tipo a partir de información de sistemas normales, esto es, aquellos con solo unos pocos grupos distintos.

En el cálculo cuantitativo de equilibrio liquido-liquido son necesario datos de coeficientes de actividad altamente confiables, proporcionando el UNIFAC para este tipo de sistemas resultados aproximados, lo cual ya es satisfactorio dado la escasez de datos experimentales.

Por la naturaleza semi teórica del UNIFAC y el amplio rango de temperatura de la base de datos, el UNIFAC generalmente predice la dependencia correcta con la temperatura del coeficiente de actividad.

c) Sistemas ternarios: UNIFAC es directamente aplicable a sistemas multicomponentes con una excelente aproximación entre los valores calculados y los valores experimentales en la mayoría de los sistemas estudiados hasta ahora, excepto cuando la curva binodal penetra poco en el diagrama de fases⁽¹⁸⁾.

Un dado sistemas multicomponentes contiene un número de sistemas binarios que lo constituyen. En la mayoría de los casos los coeficientes de actividad experimentales para alguno de estos sistemas son evaluables pero no para todos. En este caso UNIFAC será usado para predecir coeficientes de actividad de cada uno de los componentes en los binarios desconocidos, estos coeficientes de actividad pueden ser usados para generar parámetros binarios en cualquier modelo de energía de exceso de Gibbs. El equilibrio liquido-vapor de sistemas multicomponentes puede ser rápidamente estimado cuando todos los binarios que los constituyen están caracterizados.

Para efectuar la predicción de los equilibrios liquido-liquido por el método UNIFAC se utiliza un programa de computación que funciona de la siguiente manera:

1) se arma un archivo de entrada con los datos de los grupos principales y secundarios que las diversas especies posean, indicando la cantidad de cada uno de ellos.

2) se arma otro archivo de entrada con los datos de los parámetros de interacción de todos y cada uno de los grupos intervinientes.

3) se introduce para iniciar el cálculo, la composición (en número de moles) de una mezcla dentro de la zona de miscibilidad parcial.

4) el programa divide estos moles en dos partes en forma arbitraria, de tal forma de constituir dos fases de una dada composición.

5) con estas composiciones y las ecuaciones UNIFAC se calculan los coeficientes de actividad de los diversos componentes, con los cuales se podrán calcular las actividades de cada componente en ambas fases.

6) ahora se compara las actividades de cada componente en las fases conjugadas. Si resultan ser iguales (todos y cada uno de los pares) se dice que el sistema está en equilibrio y se imprimen los resultados.

7) en caso contrario, el programa cambia las concentraciones y vuelve a hacer la comparación anterior hasta que se cumpla el test de isoactividad, con lo cual el cálculo queda concluido.

8) también es posible hacer que el programa vaya realizando en forma automática el cálculo de las líneas de unión, iniciando el cálculo desde la base del triangulo y asignándole "un paso" determinando para incrementar el número de moles del componente superior.

Se indica, a modo de ejemplo, la configuración de una planilla de ingreso y salida de datos para una línea de unión corrida con este programa para el sistema (metanol + tolueno + metilciclohexano), con acetona como estándar interno.

PLANILLA DE ENTRADA y SALIDA UNIFAC CUATERNARIO

ENTRADA

Metanol(1) –Tolueno(2) – Metilciclohexano(3)

1 0 0 1 0 Esta línea de programa indica: (0) programa "Flash", (0) Modelo a emplear, en este caso UNIFAC,(0) imprime sólo los resultados, (1) salida por pantalla e impresora, (0) no incluye fase vapor en el cálculo. "Flash" significa que el programa solo corre una línea de unión por vez y hay que repetirlo tanta veces como líneas de unión existan.

3 Esta línea de programa indica: Cantidad de componentes.

0 0 Esta línea de programa indica: 1er (0), que utiliza el modelo UNIFAC; 2do. (0), el programa emplea los parámetros de su base de datos.

A	B	B'	B	B'	B	B'	B	B'	SUBGRUPOS DE LAS ESPECIES QUÍMICAS INVOLUCRADAS
2	1	1	14	1					CH ₃ OH (metanol)
2	9	5	11	1					5AnilloCH CH ₃ (tolueno)
3	1	1	2	5	3	1			5CH ₃ CH ₂ CH C (metilciclohexano)
303.15									Temperatura de trabajo en K.
0	0	2							Esta línea de programa indica: Fracción molar porcentual de la composición global experimental, para la cual el programa calcula los nodos de una línea de unión en el ELL

La columna A indica la cantidad de subgrupos diferentes que forman la molécula. La columna B indica el subgrupo presente en la molécula y permite que el programa busque y seleccione los valores de los parámetros estructurales (r y q) y los de interacción (a_{mn} y a_{nm}) en su base de datos. La columna B' indica la cantidad de subgrupos del tipo B presentes en la molécula.

Nota: el texto en cursiva se da a los efectos de aclarar lo que representa cada campo de datos (negrita), pero no forman parte de la planilla.

Este cálculo por ser "Flash" se realiza para cada línea de unión.

SALIDA

SISTEMA TERNARIO METANOL + TOLUENO + METILCICLOHEXANO.

**** FLASH CALCULATION ****

MODEL USED FOR LIQUID PHASE NON-IDEALITY: UNIFAC

COMPONENTS: metanol -tolueno - metilciclohexano

SUB GROUPS 1 2 3 9 11 14

MAIN GROUPS: 1 1 1 3 4 5

COMPONENT

1	1	0	0	0	0	1
2	0	0	0	5	1	0
3	1	5	1	0	0	0

a) la primera columna indica el n° del compuesto en el orden en que fueron escritos. b) las columnas de la matriz 4 x 8 indican la cantidad de subgrupos presentes en la molécula. Su tipo, lo identifica por la posición en la fila.

GROUP R- AND Q-VALUES (valores almacenados dentro del mismo programa)

	r	q
1	0.9011	0.8480
2	0.6744	0.5400
3	0.4469	0.2280
9	0.5313	0.4000
11	1.2663	0.9680
14	1.0000	1.2000

INTERACTION PARAMETERS

0	-114.8	-115.7	644.6
156.5	0	167.0	703.9
104.4	-146.8	0	4000.0
328.2	-9.210	1.270	0

Valores que el programa toma de su base de datos en función de la información del tipo de grupos principales que participan en el sistema, especificados en la entrada del programa.

UNIFAC MOLECULAR R AND Q

	r	q
1	1.9011	2.048
2	3.9228	2.968
3	4.7200	3.7760

(Valores calculados por el programa como $\sum r_i$ y $\sum q_i$)

TEMPERATURE = 303.15 K

** BINODAL CURVE, CONCENTRATIONS IN MOLE PERCENT **

COMP. 1 COMP. 2 COMP. 3

1	6	90.1114	19.9350	00.0000	00.0000	9.8886	80.0650
2	2	89.4434	19.9943	0.6277	2.0000	9.9289	78.0057

3	1	88.7487	20.0617	1.2799	4.0000	9.9714	75.9383
4	1	88.0250	20.1380	1.9587	6.0000	10.0163	73.8620
5	1	87.2700	20.2241	2.6661	8.0000	10.0640	71.7759
6	1	86.4807	20.3213	3.4047	10.0000	10.1146	69.6787
7	1	85.6540	20.4306	4.1773	12.0000	10.1687	67.5694
8	1	84.7862	20.5537	4.9872	14.0000	10.2266	65.4463
9	1	83.8729	20.6923	5.8382	16.0000	10.2888	63.3077
10	1	82.9091	20.8484	6.7348	18.0000	10.3560	61.1516
11	1	81.8888	21.0247	7.6823	20.0000	10.4290	58.9753
12	1	80.8046	21.2242	8.6868	22.0000	10.5086	56.7758
13	1	79.6477	21.4510	9.7562	24.0000	10.5961	54.5490
14	1	78.4072	21.7101	10.8998	26.0000	10.6931	52.2899
15	2	77.0690	22.0079	12.1296	28.0000	10.8015	49.9921
16	2	75.6150	22.3533	13.4609	30.0000	10.9241	47.6467
17	2	74.0207	22.7582	14.9146	32.0000	11.0647	45.2418
18	2	72.2517	23.2403	16.5192	34.0000	11.2291	42.7597
19	2	70.2568	23.8263	18.3174	36.0000	11.4258	40.1737
20	1	68.0000	24.5456	20.3353	37.9623	11.6647	37.4921
21	1	66.0000	25.2357	22.1074	39.4552	11.8926	35.3091
22	1	64.0000	25.9781	23.8623	40.7328	12.1377	33.2890
23	1	62.0000	26.7766	25.5978	41.8075	12.4022	31.4159
24	1	60.0000	27.6352	27.3111	42.6892	12.6889	29.6755
25	1	58.0000	28.5592	28.9993	43.3853	13.0007	28.0555
26	2	56.0000	29.5544	30.6584	43.9008	13.3416	26.5448
27	1	54.0000	30.6279	32.2839	44.2385	13.7161	25.1336
28	2	52.0000	31.7881	33.8701	44.3988	14.1299	23.8131
29	1	50.0000	33.0447	35.4100	44.3797	14.5900	22.5757
30	2	48.0000	34.4092	36.8951	44.1765	15.1049	21.4142
31	1	46.0000	35.8956	38.3143	43.7818	15.6857	20.3225
32	2	44.0000	37.5202	39.6537	43.1848	16.3463	19.2950
33	2	42.0000	39.3027	40.8951	42.3709	17.1049	18.3263
34	0	40.6290	40.6290	41.6780	41.6777	17.6930	17.6933

(La tabla obtenida se debe entender del siguiente modo: la primera columna es la fracción en peso del componente 1 en la fase 1; la segunda columna es la fracción en peso del componente 1 en la fase 2; la tercera columna es la fracción en peso del componente 2 en la fase 1, y así sucesivamente)

Nota: el texto en cursiva se da a los efectos de aclarar lo que representa cada campo de datos (negrita), pero no forma parte de la planilla.

También se predijeron datos del equilibrio líquido-líquido de los sistemas ternarios estudiados utilizando el modelo UNIQUAC.

Se indica, a modo de ejemplo, una planilla de ingreso y salida de datos para una línea de unión corrida con este programa para el sistema (metanol + tolueno + metilciclohexano), con acetona como estándar interno.

PLANILLA DE ENTRADA y SALIDA UNIQUAC PREDICTIVO TERNARIO

ENTRADA

Metanol(1) –Tolueno(2) – Metilciclohexano(3)

0 1 0 1 0

Esta línea de programa indica: (0) programa "Flash", (1) Modelo empleado, en este caso UNIQUAC, (0) muestra los resultados finales, (1) salida por pantalla e impresora, (0) no

incluye fase vapor en el cálculo. "Flash" significa que el programa solo corre una línea de unión por vez y hay que repetirlo tanta veces como líneas de unión existan.

3 Esta línea de programa indica: Cantidad de componentes.

PARÁMETROS ESTRUCTURALES: VALORES DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIOS. DE BIBLIOGRAFÍA (DECHEMA)

R	Q		1	2	3	4
1.4311	1.432	1	0.0	3.609	-30.557	92.09
3.9228	2.968	2	136.63	0.0	-215.406	887.93
4.7200	3.776	3	738.15	-27.655	0.0	978.76

303.15 Temperatura de trabajo en K.

82.240	0.3700	25.380	1.4600	<i>Fración molar porcentual de la composición global experimental, para la cual el programa calcula los nodos de las líneas de unión en el ELL</i>
78.200	1.9100	32.090	3.6400	
70.19	3.9900	38.530	6.3000	

Nota: el texto en cursiva se da a los efectos datos (negrita), pero no forman parte de la planilla.

Este cálculo por ser "Flash" se realiza para cada línea de unión.

SALIDA

SISTEMA TERNARIO UNIQAC

****FLASH CALCULATION****

MODEL USED FOR LIQUID PHASE NON-IDEALITY: UNIQAC

COMPONENTS: metanol -tolueno - metilciclohexano

INTERACTION PARAMETERS (muestra los valores de los parámetros de interacción con los que ha efectuado el cálculo)

0.000	3.609	-30.557	192.09
136.63	0.000	-215.406	887.93
738.15	-27.655	0.000	978.76
-613.5	605.24	-42.248	0.000

SPECIFIED UNIQAC R AND Q (muestra los valores de los parámetros estructurales con los que ha efectuado el cálculo)

	r	q
1	1.4311	1.432
2	3.2280	2.968
3	4.7200	3.776

TEMPERATURE = 303.15 K

FEED COMPOSITION (MOLE PERCENT):

82.240	0.3700	25.380	1.4600
78.200	1.9100	32.090	3.6400
70.19	3.9900	38.530	6.3000

(Muestra los valores de la composición globales con los que efectúa el cálculo)

EXPERIMENTAL DATA FOR DATA SET NUMBER 2000 :

LEFT COMPONENT = metanol
 UPPER COMPONENT = tolueno
 RIGHT COMPONENT = metilciclohexano

TEMPERATURE = 30.00 DEG C TYPE OF SYSTEM = 1

EXPERIMENTAL TIE LINES IN MOLE PCT

EXP TIE LINE NUMBER	LEFT COMPONENT		UPPER COMPONENT		RIGHT COMPONENT	
	PHASE 1	PHASE 2	PHASE 1	PHASE 2	PHASE 1	PHASE 2
1	82.2400	25.3800	0.3700	1.4600	17.3900	73.1600
2	78.2000	32.0900	1.9100	3.6400	19.8900	64.2700
3	70.1900	38.5300	3.9900	6.3000	25.8200	55.1700

Las columnas 1 y 2 indican la composición de la fase orgánica y acuosa en fracción molar para cada componente, respectivamente.

Nota: el texto en cursiva se da a los efectos de aclarar lo que representa cada campo de datos (negrita), pero no forma parte de la planilla.

Con las composiciones en equilibrio obtenidas por los modelos se calculan los residuales F% y Δm% que indican la bondad del ajuste del modelo respecto a los resultados experimentales.

El residual F% representa la desviación cuadrática media entre los valores de las concentraciones experimentales de cada una de las líneas de unión expresadas en fracción molar frente a las calculadas por el modelo. Este valor representa la desviación entre la curva binodal experimental y la calculada por el modelo.

El valor Δm% representa la desviación cuadrática media entre los valores del coeficiente de distribución experimental (m) y los calculados por el modelo, definiéndose el coeficiente de distribución como el cociente entre las fracciones en masa del componente 2 en la fase orgánica y en la fase acuosa ($m = w_{23}/w_{21}$). Este valor representa la desviación de las pendientes de las líneas de unión experimentales frente a las calculadas por el modelo.

Los cálculos de estos residuales se llevaron a cabo en planilla Microsoft Excel utilizando las siguientes ecuaciones:

$$F=100 \left[\sum_k \sum_i \sum_j \frac{(x_{ijk}-\hat{x}_{ijk})^2}{zM} \right]^{1/2} \quad (7.83)$$

con z = 6 para los sistemas ternarios y z = 8 para los cuaternarios.

$$\Delta m=100 \sum_k \left\{ \frac{[(m_k-\hat{m}_k)/m_k]^2}{M} \right\}^{1/2} \quad (7.84)$$

el subíndice k indica una línea de unión particular, i indica el componente y j indica la fase,

mientras que M es el número de líneas de unión analizadas.

Los residuales $F\%$ y $\Delta m\%$ de los sistemas ternarios y cuaternarios, como así también los parámetros de interacción binarios a_{ij} a_{ji} , se informan en tablas que se presentan en cada sistema estudiado en capítulos posteriores.

REPRESENTACION DE COMPOSICIONES EN DIAGRAMAS TERNARIOS:

La metodología descrita permite obtener datos experimentales para cada sistema en equilibrio líquido-líquido estudiado en este trabajo de tesis, con los cuales se han confeccionado tablas expresadas en fracciones en masa de las composiciones globales de partida y las correspondientes a sus fases conjugadas.

Con dicha información se confeccionaron los diagramas ternarios con el "software" Origin.8.0⁽¹⁹⁾ como se muestra a modo de ejemplo en Figura 7.4, donde también se incluyen los resultados obtenidos con los modelos UNIQUAC, NRTL y UNIFAC.

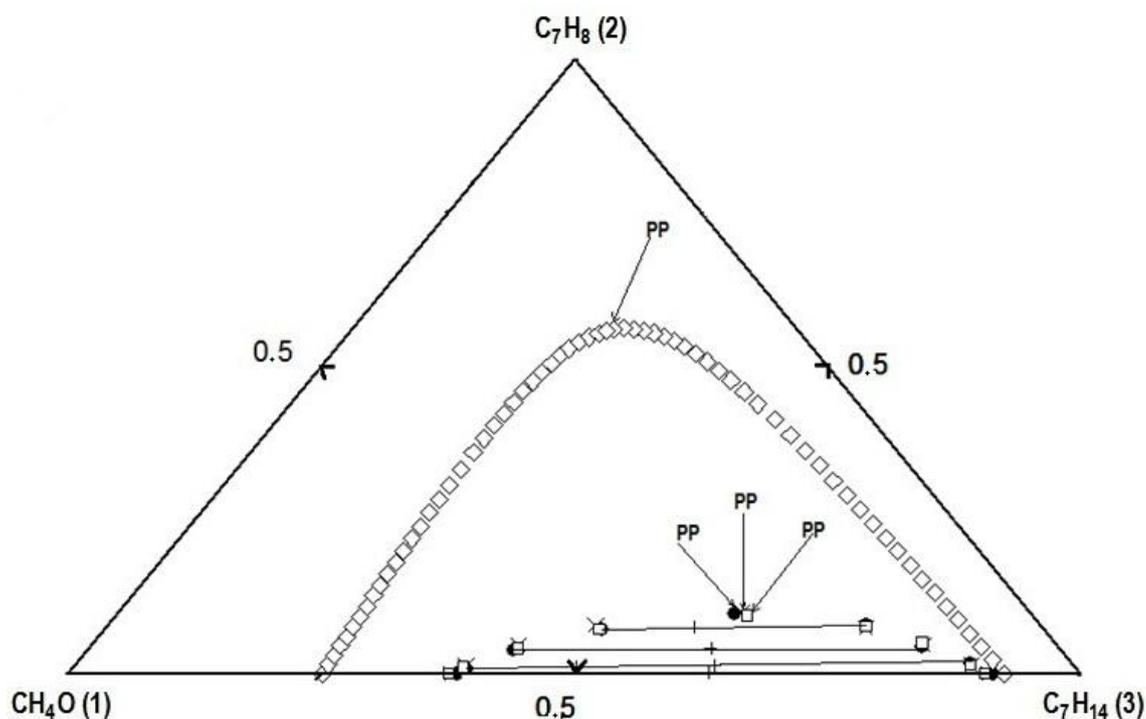


Figura 7.4 Equilibrio (ELL) del sistema ternario (w_1 CH₄O + w_2 C₇H₈ + w_3 C₇H₁₄) a T = 303.15 K ●—●, Experimental; ×, NRTL; □, UNIQUAC; ◇, UNIFAC; +, composición global. PP, punto de pliegue.

Referencias bibliográficas:

1. Beattie, J.A.; Chem.Phys., 44, 141 (1949).
2. Scott, R.L.; J.Chem.Phys., 25, 193 (1956).
3. Wilson, G.M.; J. Am.Chem.Soc., 86, 127 (1964).
4. Flory, P.J.; J.Chem.Phys., 9, 660 (1941); 10, 51 (1942).
5. Huggins, M.L.; J.Phys.Chem., 9, 440 (1941).
6. Renon.H y J. M. Prausnitz, AIChE J., 14, 135-144 (1968).
7. Guggenheim.E.A.; Mixtures. Oxford University Press, (1952).
8. Prausnitz, J.M.; Eckert, C.A., Orye, R.V. y O'Connell, J.P.; " Computers Calculations of Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1967).
9. Renon.H y J. M. Prausnitz, ; Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 8, 413 (1969)
10. Sørensen, J.M.; Ph.D. Tesis, The Technical University of Denmark (1979); MAN 8106 „ESTM: Estimation of UNIQUAC and NRTL Parameters from Ternary LLE Data“ (1980).
11. Marquardt, D.W.; Soc.Ind.Appl.Math., 11, 431 (1963).
12. Abrams, D.S. y J.M. Prausnitz; AlchE Journal, 21, 116 (1975).

13. Anderson, T.F. y J.M. Prausnitz; Ing.Eng.Chem.Process Des.Dev., 17, 561 (1978).
14. Prausnitz, J.M, R.N. Lichtenthaler y E. Gomez de Azevedo; "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 2da. Edicion (1986). Apendice II, pag 504. Hill, T.L. "Introduccion a la termodinámica Estadística", Paraninfo (1979), pag. 28 a 35.
15. Staverman, A.J.; Rec.Trav.Chim.Pays.Bas., 69, 163 (1959).
16. Fredenslund Aa., J. Gmehling y P. Rasmussen; "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam (1977).
17. Dee, E.L. y C.H. Deal; Ind.Eng.Chem.Symp.Ser., N° 32, 3, 40 (1969).
18. Solimo, H.N. y J.L. Zurita ; Phys.Chem.Liq., 22, 65 (1990).
19. Origin Version 8.0, User's Manual, Microcal Software, Inc., G73S4-9478-7065314, (2006)

CAPITULO VIII:

**EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO DEL SISTEMA
TERNARIO:
METANOL+TOLUENO+METILCICLOHEXANO
A**

$$\left\{ \begin{array}{l} (278,15 \pm 0,05), (283,15 \pm 0,05), (288,15 \pm 0,05), \\ (293,15 \pm 0,05), (298,15 \pm 0,05), \end{array} \right\} \text{K}$$

Los resultados reportados en este capítulo se basan en la siguiente publicación:

J.H. Veliz, M.C. Lucena, D.A. González y M. B. Gramajo. "LIQUID - LIQUID EQUILIBRIA OF METHANOL + TOLUENE + METHYLCYCLOHEXANE TERNARY SYSTEM AT 278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15 and 303.15 K" en prensa.-

CAPITULO 8

RESUMEN

El equilibrio liquido-liquido del sistema ternario metanol+ tolueno+ metilciclohexano fue estudiado a 278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15 y 303.15 K. El efecto de la temperatura sobre el sistema se discute. Todos los productos químicos fueron cuantificados por cromatografía usando un detector de conductividad térmica. Los datos de la línea de unión se correlacionaron satisfactoriamente por el método Othmer y Tobias, y los puntos de pliegue para las seis temperaturas se estimaron. Los datos experimentales para el sistema ternario se comparan con los valores calculados por las ecuaciones NRTL y UNIQUAC, y por el modelo predictivo, UNIFAC por medio del método de contribución de grupos. Se encuentra que los datos obtenidos por los modelos NRTL y UNIQUAC proporcionan una buena correlación de la curva de solubilidad a estas seis temperaturas. Finalmente, se encuentra que el modelo UNIFAC predice una región de inmiscibilidad mayor que el observado experimental. Los coeficientes de distribución también se analizaron a través de las curvas de distribución.

Palabras claves: Equilibrio, liquido liquido, metanol, tolueno, metilciclohexano

ABSTRACT

Liquid-liquid equilibria of methanol + toluene + methylcyclohexane ternary system at 278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15 and 303.15 K are reported. The effect of the temperature on liquid-liquid equilibrium is discussed. All chemicals were quantified by gas chromatography using a thermal conductivity detector. The tie line data were satisfactorily correlated by the Othmer and Tobias method, and the plait point coordinates for the six temperatures were estimated. Experimental data for the ternary system are compared with values calculated by the NRTL and UNIQUAC equations, and predicted by means of the UNIFAC group contribution method. It is found that the UNIQUAC and NRTL models provide similar good correlations of the solubility curve at these six temperatures. Finally, the UNIFAC model predicts an immiscibility region larger than the experimental observed. Distribution coefficients were also analysed through distribution curves.

Keywords Liquid- Liquid, methanol, toluene, methylcyclohexane, Equilibria.

SELECCIÓN Y PUREZA DE LOS REACTIVOS

Los reactivos metanol, tolueno y metilciclohexano fueron provistos por Merck en calidad p.a.. Sus respectivas purezas fueron verificadas cromatográficamente utilizando un cromatógrafo HP 6890 con un detector TCD con el mismo método cromatografico utilizado para el estudio de los sistemas ternarios. Esto posibilito determinar simultáneamente los tiempos de retención de cada uno de ellos. Desde que la pureza de cada especie fue superior a 99,9% en masa, estas fueron utilizadas sin ulterior tratamiento. Acetona fue empleado como estándar interno a los fines de cuantificación cromatográfica, la acetona fue provista por Merck, también en calidad p.a

INTRUMENTAL EMPLEADO

- I. Balanza: Mettler Toledo, modelo AG-245, con campo dual de pesada.
Campo grueso. Rango: 0-210g. $\Delta m = \pm 0,0001g$.
Campo fino. Rango: 0-41g. $\Delta m = \pm 0,00001g$.
- II. Termostatos: Haake, modelos ED, D8 y K10 con bomba de circulación.
Rango de temperaturas: ambiente hasta 150°C, con exactitud de $\pm 0,02^\circ C$.
- III. Agitadores: magnéticos de seis puntos de agitación independientes, S.B.S. Intruments S.A., modelo A-04.

IV. Cromatógrafo en fase gaseosa: Hewlett Packard 6890, operado desde una ChemStation Hewlett Packard modelo HP G2070AA e inyector automático (Agilent G2613A) de muestras con torreta de 8 posiciones para viales de 2 mL.

EXPERIMENTACION.

La metodología utilizada en el estudio de los equilibrios líquidos - líquidos fue la siguiente:

“Estudio de los equilibrios liquido-liquido de los sistemas parcialmente miscibles correspondientes a cada temperatura.”

Los datos de equilibrio ternarios fueron obtenidos preparando mezclas de composición global conocidas por pesada dentro de la región heterogénea. La preparación y composición de estas mezclas es de suma importancia para lograr una buena generación de datos. Los criterios a seguir son los siguientes: a) que cada composición global genere dos fases de aproximadamente volúmenes iguales (centro de las líneas de unión); b) que los nodos de las líneas de unión se distribuyan de manera tal que la curva binodal pueda ser trazada sin dificultad. Esto se logra con información bibliográfica sobre solubilidades mutuas o, en último caso, determinando experimentalmente la curva binodal del sistema ternario empleando el método de punto de niebla.

Todas las mezclas se prepararon en viales de 16mL (HP 5183-4535) cuya tapa es roscada en el vial y posee septa de silicona y teflón. En el interior de cada vial se coloca una barra agitadora magnética recubierta de Teflón. En esta operación se tuvo cuidado de colocar primero los componentes menos volátiles para disminuir las pérdidas por evaporación.

Los viales con las mezclas de composición global así obtenidas se colocaron en las perforaciones Ad-Hoc de dos cajas construidas con acrílico transparente por las que circula agua a temperatura constante provenientes de un termostato a $\{(278,15\pm 0,05), (283,15\pm 0,05), (288,15\pm 0,05), (293,15\pm 0,05), (298,15\pm 0,05), (303,15\pm 0,05)\}$ K, tal como se indica en el capítulo VI, figura 6.3. Este dispositivo permitió obtener información de 12 líneas de unión simultáneamente, que alcanzaron el equilibrio al cabo de 3 días y medio de intensa agitación en el baño térmico. Este tiempo fue seleccionado según lo expresado en el capítulo VI, para garantizar el balance de masa.

Al final de cada ensayo se dejó reposar las muestras durante 24 horas en el baño térmico hasta alcanzar una buena separación de fases. Luego se tomaron muestras de ambas fases conjugadas con la ayuda de jeringas hipodérmicas, extrayendo en primer término la fase superior y a continuación la inferior, con las precauciones previamente establecidas en el capítulo anterior. Cada fase es colocada en viales de 2 mL (HP 5182-0714) que contiene 0,5 mL del estándar interno para determinar su composición por medio de cromatografía gaseosa.

METODO CROMATOGRAFICO ADOPTADO.

Columna: Capilar de 30 m x 0,25 mm x 0,5 μm (INNOWax, crosslinked polyethyleneglycol, HP 19091N-233). Máxima temperatura de trabajo: 533K.

Programa de temperatura del horno: Temperatura inicial: 343K durante 2 minutos; Rampa de Temperatura: 50°C/minuto; Temperatura final: 473K durante 1 minuto.

Detector: TCD (Detector de Conductividad Térmica). Temperatura: 523 K, efectuando 3 inyecciones por muestra.

Gas de transporte: Nitrógeno a flujo constante.

Inyector: Temperatura: 453K; Presión del gas de transporte: 12,25 psi.

Relación de splits: 20:1.

Flujo total: 23,2 mL/min.

CURVA DE CALIBRACION:

Para la cuantificación de las especies intervinientes en el equilibrio, se utilizó el método del estándar interno (acetona). Se construyeron curvas de calibración para cada componente que permitieron determinar sus concentraciones, tanto en la fase orgánica como en la acuosa del sistema estudiado.

Este método consiste, básicamente, en preparar mezclas por pesada de los componentes a estudiar, conociéndose así la masa de cada uno de ellos ($m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$) a la que se agrega una cantidad constante (m_{SI}) de otro componente seleccionado como testigo o estándar interno.

La elección de la composición de estas muestras es importante ya que deben ubicarse dentro de la zona miscible pero lo más cerca posible a la curva binodal para lograr una adecuada precisión y exactitud en los resultados obtenidos.

Al obtener los cromatogramas de cada una de estas muestras se conocen las áreas de cada uno de los componentes ($A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$) y la del estándar interno (A_{SI}), con lo que se encuentra la función: $\left(\frac{A_1}{A_{SI}}\right) = f\left(\frac{m_1}{m_{SI}}\right)$ que permitirá determinar la composición de las muestras incógnitas.

ADQUISICION Y PROCESAMIENTO DE DATOS

La señal eléctrica generada en el detector es transportada a través de un cable HPIB a una computadora personal (ChemStation) que dispone de un software cromatográfico (G2070AA) que permite establecer los parámetros del método cromatográfico, el control del instrumento, la adquisición y la evaluación de datos que incluye integración, cuantificación y reporte.

Durante el análisis "on line", el software continuamente controla el estado de las operaciones programadas y realizadas por el HP 6890, mostrándose en la pantalla de la computadora la información del proceso y los datos obtenidos.

Una vez que se ha efectuado la corrida de una secuencia cromatográfica, toda la información adquirida por el sistema se almacena automáticamente en la ChemStation, pero, al utilizar la opción "Batch" prevista en el software, los datos de interés para la construcción de los diagramas de ELL o para correr los modelos de correlación y predicción (fracciones en masa de cada componente en cada fase conjugada), son capturados para un posterior proceso "off line". Los datos generados en esta planilla del software, son transportados a otra planilla de cálculo *ad-hoc*, diseñada en esta tesis, para procesar la información automáticamente y, de esta manera, agilizar el trabajo (ver Cap. VI).

La exactitud de los valores de las fracciones en masa en las composiciones globales ($\pm 0,0001$) es proporcionada por la balanza utilizada, mientras que para las fases conjugadas viene dada por la exactitud del método cromatográfico ($\pm 0,001$). Adicionalmente, en las tablas donde se reportan los resultados ternarios y cuaternarios experimentales, puede notarse que la suma de las fracciones en masa de los componentes en cada fase conjugada no necesariamente es igual a 1, en razón que la concentración de cada componente ha sido determinada individualmente.

RESULTADOS Y DISCUSION

La Tabla 8.1 muestra el equilibrio líquido-líquido (LLE), expresado en fracción en masa, del sistema ternario ($w_1 \text{ CH}_4\text{O} + w_2 \text{ C}_7\text{H}_8 + w_3 \text{ C}_7\text{H}_{14}$) a (278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15 y 303.15 K ± 0.05) K. La Figura 8.1 muestra los datos experimentales de equilibrio y los puntos de pliegue (PP), calculados con el método de Othmer y Tobías, para todas las temperaturas estudiadas aquí. Como se puede apreciar, este sistema ternario muestra que la solubilidad aumenta cuando la temperatura aumenta. Por consiguiente, la región heterogénea se reduce cuando la temperatura aumenta. En esta gráfica la curva binodal y las líneas de unión fueron omitidas para evitar confusión.

TABLA 8.1. DATOS EXPERIMENTALES DEL (W_1 CH₄O + W_2 C₇H₈ + W_3 C₇H₁₄) SISTEMA TERNARIO A 278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15 Y 303.15 K; W_i DENOTA FRACCIÓN EN MASA.

T/K	composición global			fase rica en metanol			fase rica en metilciclohexano			
	W1	W2	W3	W1	W2	W3	W1	W2	W3	
278.15	0.3881	0.0000	0.6119	0.735	0.000	0.265	0.038	0.000	0.962	
	0.3549	0.0284	0.6167	0.694	0.027	0.280	0.041	0.030	0.929	
	0.3460	0.0497	0.6043	0.674	0.041	0.285	0.045	0.058	0.897	
	0.3432	0.0756	0.5812	0.640	0.064	0.296	0.055	0.087	0.858	
	0.3180	0.0915	0.5905	0.611	0.078	0.311	0.060	0.103	0.837	
	0.3284	0.1026	0.5690	0.600	0.087	0.313	0.063	0.118	0.818	
	0.3099	0.1324	0.5576	0.563	0.111	0.326	0.080	0.152	0.768	
	0.3108	0.1512	0.5381	0.533	0.128	0.340	0.089	0.174	0.737	
	0.2667	0.1807	0.5525	0.480	0.160	0.360	0.119	0.195	0.686	
	0.2623	0.2107	0.5271	0.392	0.192	0.416	0.163	0.225	0.612	
PPa				0.296	0.224	0.480	0.296	0.224	0.480	
PPb				0.264	0.240	0.496	0.264	0.240	0.496	
PPc				0.269	0.231	0.500	0.269	0.231	0.500	
PPd				0.153	0.650	0.197	0.153	0.650	0.197	
283.15	0.4502	0.0000	0.5498	0.722	0.000	0.278	0.040	0.000	0.960	
	0.4300	0.0135	0.5565	0.705	0.012	0.283	0.044	0.016	0.940	
	0.3984	0.0362	0.5654	0.675	0.031	0.295	0.050	0.044	0.907	
	0.3799	0.0473	0.5728	0.650	0.044	0.306	0.048	0.051	0.900	
	0.2911	0.0584	0.6505	0.636	0.049	0.315	0.061	0.065	0.874	
	0.3682	0.0807	0.5511	0.605	0.068	0.328	0.071	0.097	0.832	
	0.3552	0.1116	0.5332	0.556	0.099	0.345	0.087	0.128	0.785	
	0.3116	0.1490	0.5394	0.480	0.134	0.386	0.120	0.166	0.714	
	PPa				0.305	0.193	0.501	0.305	0.193	0.501
	PPb				0.267	0.207	0.526	0.267	0.207	0.526
PPc				0.279	0.196	0.524	0.279	0.196	0.524	
PPd				0.160	0.632	0.207	0.160	0.632	0.207	
288.15	0.3816	0.0000	0.6184	0.704	0.000	0.296	0.047	0.000	0.953	
	0.3480	0.0403	0.6117	0.637	0.035	0.328	0.058	0.046	0.896	
	0.3549	0.0591	0.5860	0.622	0.051	0.328	0.067	0.068	0.865	
	0.3590	0.0794	0.5616	0.590	0.069	0.342	0.074	0.092	0.833	
	0.3961	0.1056	0.4983	0.532	0.098	0.370	0.102	0.123	0.776	
	0.3221	0.1412	0.5367	0.430	0.131	0.439	0.155	0.157	0.688	
	PPa				0.296	0.174	0.530	0.296	0.174	0.530
	PPb				0.275	0.176	0.550	0.275	0.176	0.550
	PPc				0.279	0.169	0.552	0.279	0.169	0.552
	PPd				0.167	0.614	0.218	0.167	0.614	0.218
293.15	0.3812	0.0000	0.6188	0.678	0.000	0.322	0.055	0.000	0.946	
	0.3483	0.0384	0.6133	0.633	0.033	0.334	0.066	0.044	0.890	
	0.3504	0.0633	0.5863	0.591	0.053	0.357	0.088	0.075	0.837	
	0.3469	0.0785	0.5746	0.544	0.069	0.386	0.096	0.090	0.814	
	0.3221	0.1093	0.5686	0.469	0.101	0.430	0.129	0.121	0.750	
	0.3113	0.1297	0.5590	0.387	0.124	0.489	0.188	0.139	0.674	
	PPa				0.284	0.148	0.568	0.284	0.148	0.568
	PPb				0.274	0.147	0.579	0.274	0.147	0.579
	PPc				0.278	0.141	0.5803	0.278	0.141	0.583
	PPd				0.175	0.596	0.230	0.175	0.596	0.230
298.15	0.4096	0.0000	0.5904	0.663	0.000	0.337	0.065	0.000	0.935	
	0.3533	0.0366	0.6101	0.601	0.034	0.365	0.086	0.039	0.875	
	0.3656	0.0544	0.5800	0.575	0.048	0.378	0.102	0.063	0.835	
	0.3495	0.0767	0.5738	0.503	0.069	0.428	0.128	0.088	0.785	
	PPa				0.290	0.127	0.585	0.290	0.127	0.585
	PPb				0.263	0.130	0.608	0.263	0.130	0.608
	PPc				0.280	0.115	0.605	0.280	0.115	0.605
	PPd				0.182	0.577	0.241	0.182	0.577	0.241

(continuación Tabla 8.1)

303.15.	0.3660	0.0000	0.6340	0.615	0.000	0.385	0.086	0.000	0.914
	0.3542	0.0121	0.6337	0.602	0.008	0.390	0.100	0.017	0.883
	0.3438	0.0408	0.6154	0.541	0.038	0.421	0.134	0.044	0.822
	0.3436	0.0745	0.5819	0.437	0.071	0.492	0.171	0.080	0.749
PP ^a				0.293	0.097	0.610	0.293	0.097	0.610
PP ^b				0.281	0.094	0.625	0.281	0.094	0.625
PP ^c				0.285	0.099	0.616	0.285	0.099	0.616
PP ^d				0.189	0.558	0.252	0.189	0.558	0.252

“cero” significa que el componente está ausente.

^a Punto de pliegue estimado por el método de Othmer y Tobias.

^b Punto de pliegue estimado por UNIQUAC.

^c Punto de pliegue estimado por NRTL.

^d Punto de pliegue estimado por UNIFAC.

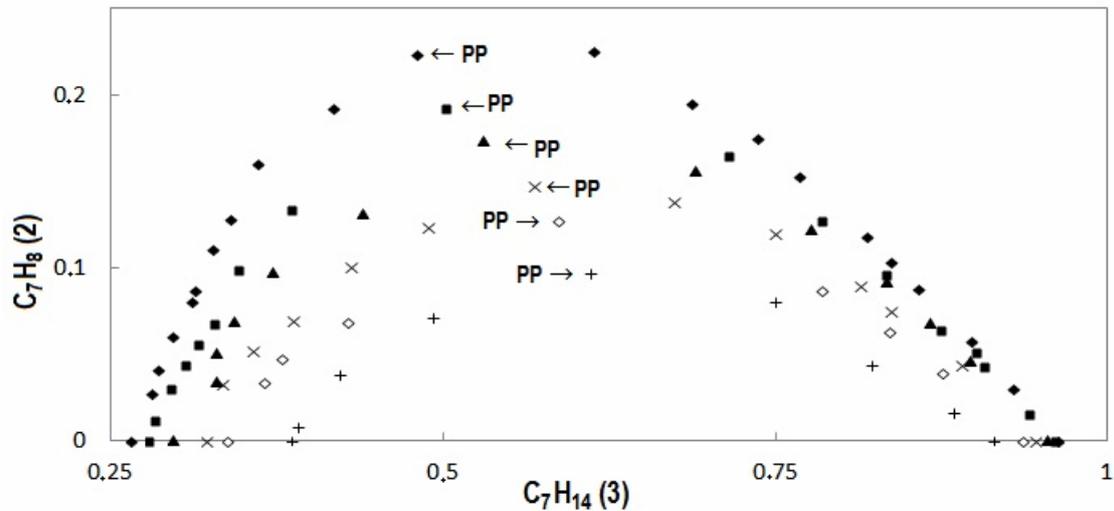


FIGURA 8.1. DATOS EXPERIMENTALES LLE DEL SISTEMA TERNARIO (W_1 CH₄O + W_2 C₇H₈ + W_3 C₇H₁₄) . , ◆, 278.15 K; ■, 283.15 K; ▲, 288.15 K; ×, 293.15K; ◇, 298.15K; +, 303.15K. PP, PUNTO DE PLIEGUE. PARA EVITAR CONFUSIÓN, LA CURVA BINODAL, LAS LÍNEAS DE UNIÓN Y LAS COMPOSICIONES GLOBALES FUERON OMITIDAS.

Los resultados experimentales y correlacionados a 278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15 y 303.15 K son mostrados en las **Figuras 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6 y 8.7**, respectivamente.

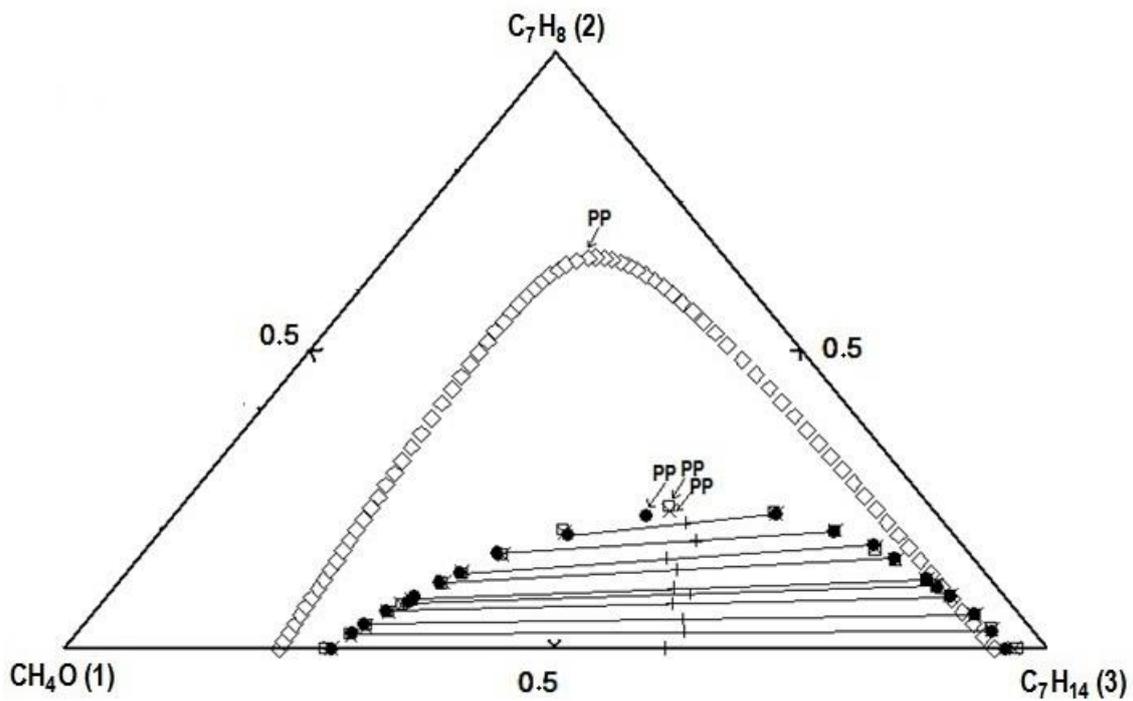


Figura 8.2. Equilibrio (ELL) del sistema ternario (w_1 CH₄O + w_2 C₇H₈ + w_3 C₇H₁₄) a $T = 278.15$ K ●—●, Experimental; ×, NRTL; □, UNIQAC; ◇, UNIFAC; +, composición global. PP, punto de pliegue.

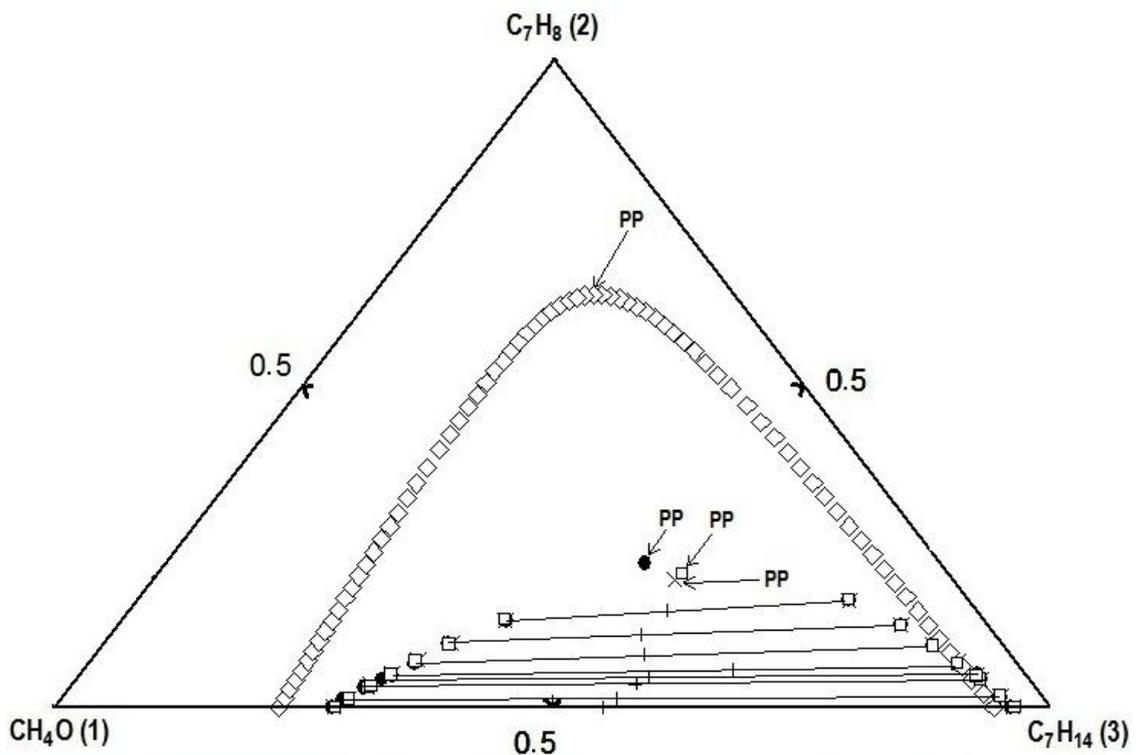


Figura 8.3. Equilibrio (ELL) del sistema ternario (w_1 CH₄O + w_2 C₇H₈ + w_3 C₇H₁₄) a $T = 283.15$ K ●—●, Experimental; ×, NRTL; □, UNIQAC; ◇, UNIFAC; +, composición global. PP, punto de pliegue.

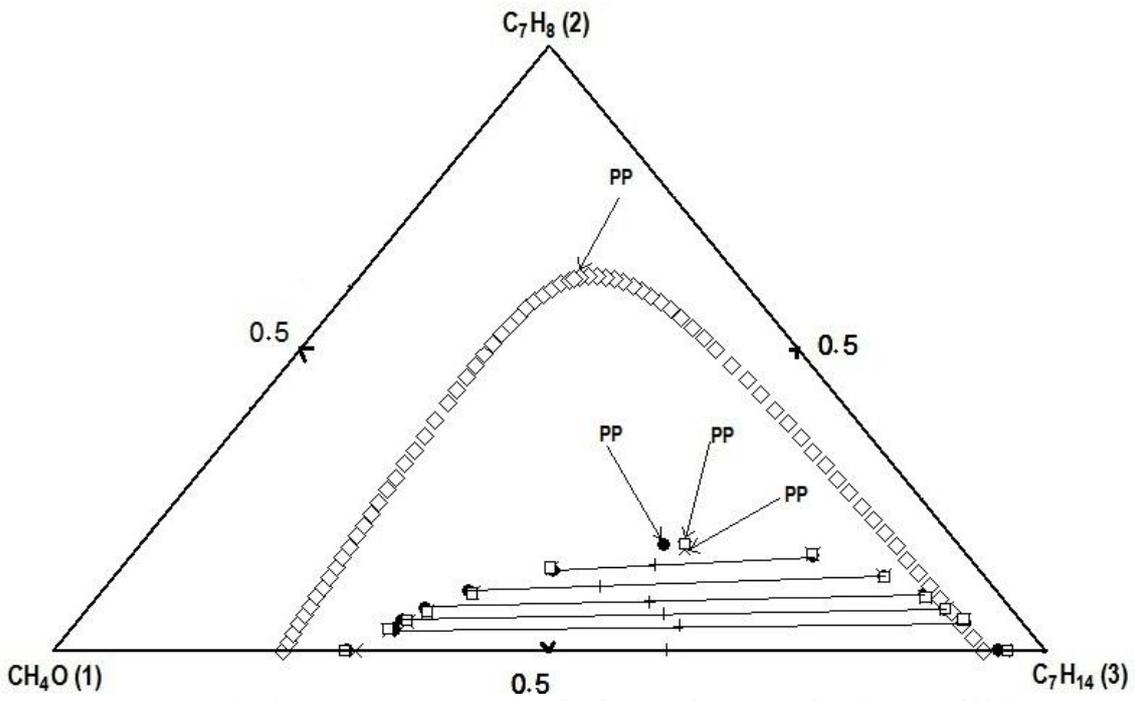


Figura 8.4. Equilibrio (ELL) del sistema ternario (w_1 CH₄O + w_2 C₇H₈ + w_3 C₇H₁₄) a $T = 288.15$ K ●—●, Experimental; ×, NRTL; □, UNIQUAC; ◇, UNIFAC; +, composición global. PP, punto de pliegue.

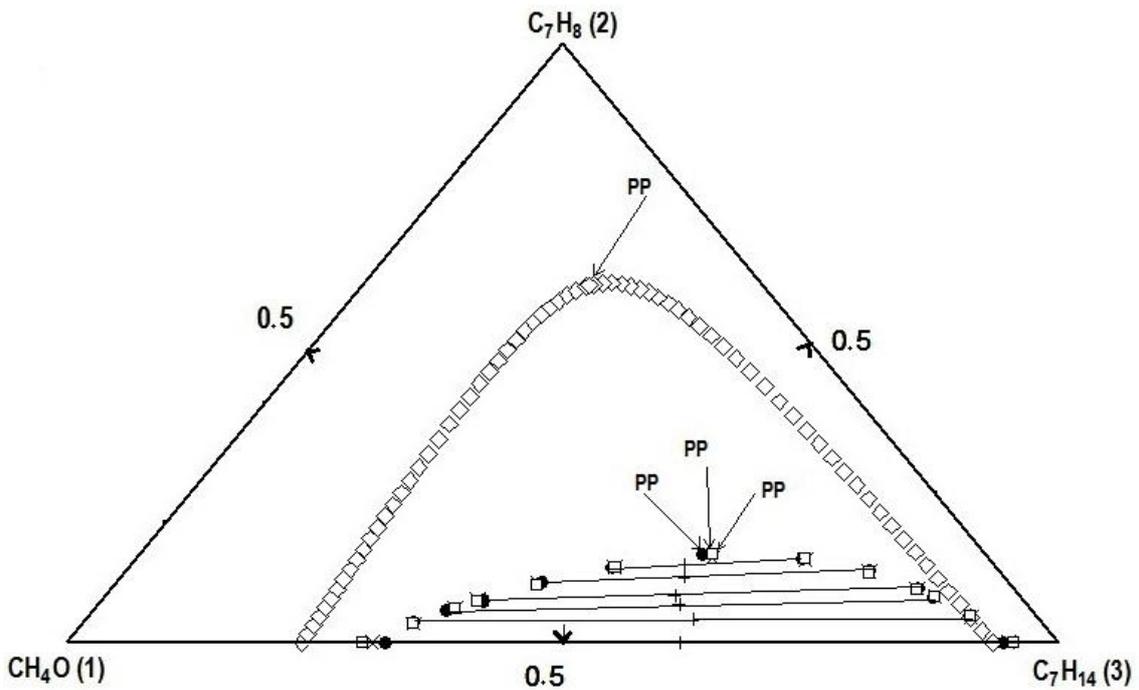


Figura 8.5. Equilibrio (ELL) del sistema ternario (w_1 CH₄O + w_2 C₇H₈ + w_3 C₇H₁₄) a $T = 293.15$ K ●—●, Experimental; ×, NRTL; □, UNIQUAC; ◇, UNIFAC; +, composición global. PP, punto de pliegue.

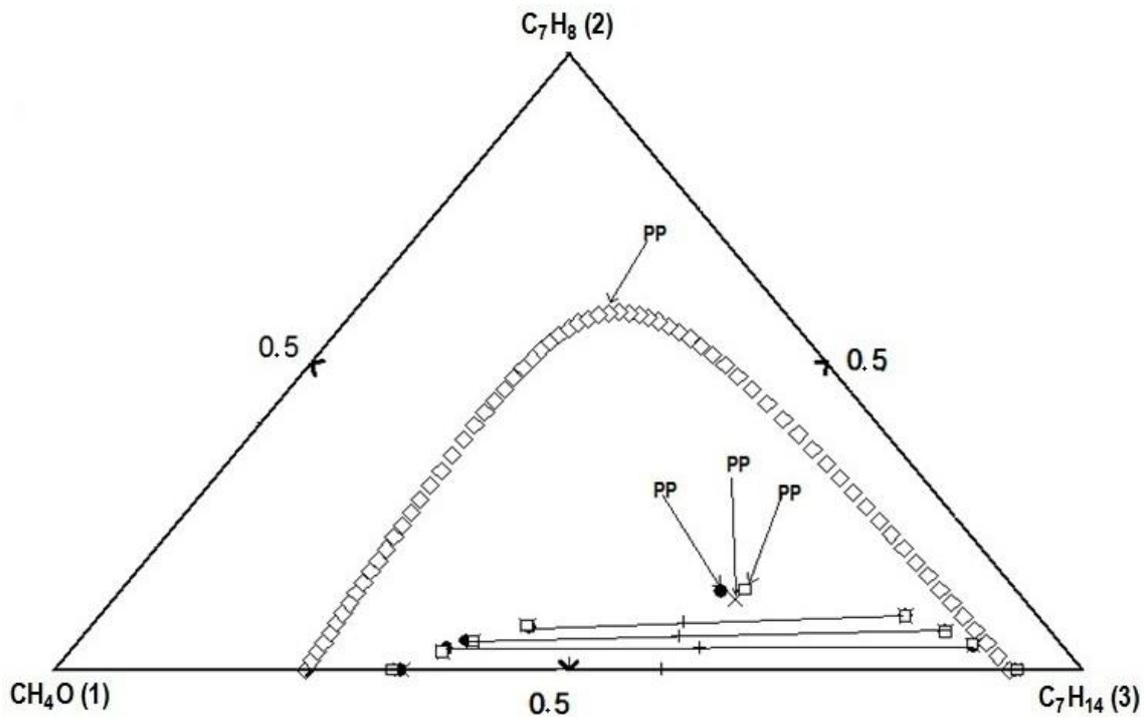


Figura 8.6. Equilibrio (ELL) del sistema ternario (w_1 CH₄O + w_2 C₇H₈ + w_3 C₇H₁₄) a $T = 298.15$ K ●●, Experimental; ×, NRTL; □, UNIQUAC; ◇, UNIFAC; +, composición global. PP, punto de pliegue.

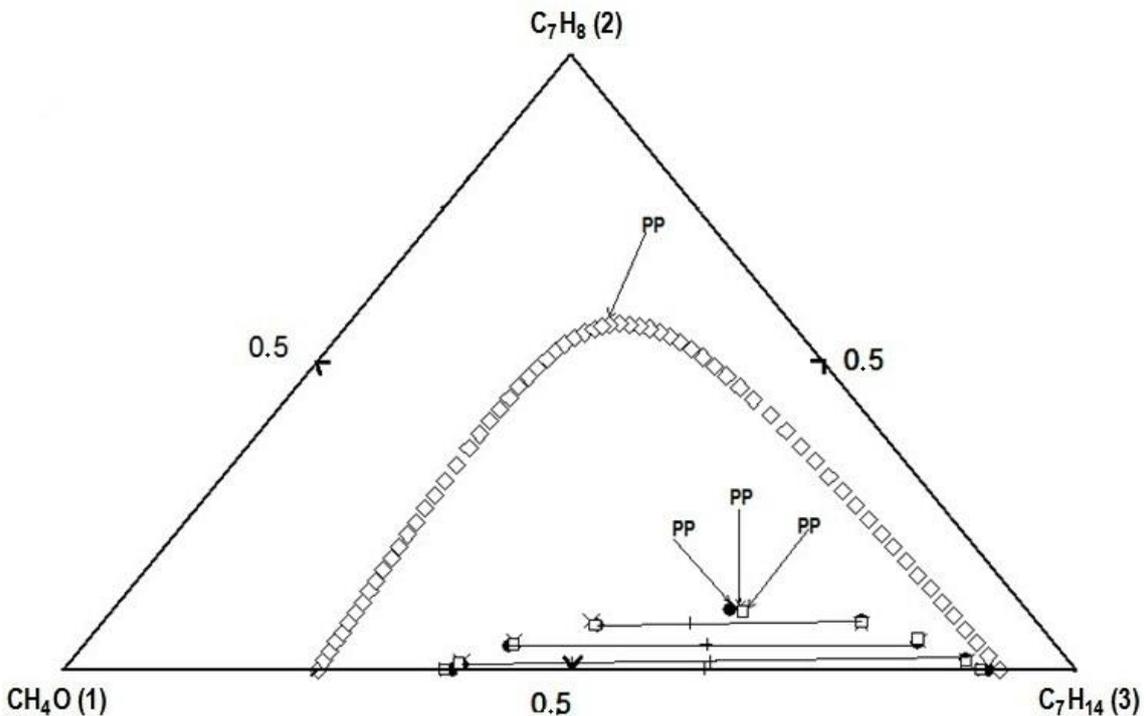


Figura 8.7. Equilibrio (ELL) del sistema ternario (w_1 CH₄O + w_2 C₇H₈ + w_3 C₇H₁₄) a $T = 303.15$ K ●●, Experimental; ×, NRTL; □, UNIQUAC; ◇, UNIFAC; +, composición global. PP, punto de pliegue.

La figura 8.1 muestra que este sistema ternario puede ser clasificado como de tipo 1 en la clasificación de Treybal⁽¹⁾.

Desde que la concentración de los tres componentes fuera determinada individualmente, la suma de las fracciones en masa para cada fase en la Tabla 8.1 puede diferir ligeramente de la unidad. Los balances de masa⁽²⁾ se realizaron para cada línea de unión a cada temperatura

para verificar la consistencia de los datos experimentales de equilibrio mostrados en la **Tabla 8.1**. Estos cálculos demuestran que nuestros datos satisfacen el balance de masa dentro de una desviación media absoluta de 0.5, 0.2, 0.1, 0.3, 0.4 y 0.1 por ciento a (278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15 and 303.15) K con una desviación máxima de 1.1, 0.5, 0.2, 0.5, 0.5 y 0.2 por ciento, respectivamente.

Los datos del ELL para el sistema ternario estudiado aquí se correlacionaron por los modelos UNIQUAC y NRTL, usando un programa de computadora iterativo desarrollado por Sørensen⁽³⁾ que minimiza los valores de las siguientes funciones objetivos:

$$F_a = \sum_k \sum_i \left\{ \frac{(a_{ik}^I - a_{ik}^{II})}{(a_{ik}^I + a_{ik}^{II})} \right\}^2 + Q \sum_n P_n^2 \quad (8.1)$$

$$F_x = \sum_k \min \sum_i \sum_j (x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2 + Q \sum_n P_n^2 \quad (8.2)$$

Aquí, $a_{ik}^{I,II}$ son las actividades obtenidas a partir de las concentraciones experimentales, I y II son las fases, x_{ijk} y \hat{x}_{ijk} son los valores de las fracciones molares de la fase líquida y de la línea de unión situada cerca de la línea experimental que se considera, respectivamente, donde i representa los componentes, j las fases, y k las líneas de unión. P_n y Q son los valores del parámetro y la constante en el término de penalidad, respectivamente.

Este término de penalidad fue establecido para reducir el peligro de soluciones múltiples asociado con valores altos de los parámetros. Los valores del término de penalidad fueron elegidos tomando en cuenta las recomendaciones de Sørensen⁽³⁾. La **Tabla 8.2** muestra los parámetros de estructura de los componentes puros tomados de literatura⁽⁴⁾ y los parámetros binarios de interacción optimizados de los modelos UNIQUAC y NRTL, para el sistema ternario. El parámetro de no aleatoriedad para la ecuación NRTL es también dado.

La bondad del ajuste, es medida por la desviación cuadrática media F en fracción molar, la cual está dada por

$$F = 100 \left\{ \sum_k \sum_i \sum_j (x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2 / 2nM \right\}^{1/2} \quad (8.3)$$

donde n es el número de componentes en el sistema. La raíz del error cuadrático relativo en la relación de distribución de soluto, Δm , está dada por

$$\Delta m = 100 \sum_k \left[\left\{ \frac{(m_k - \hat{m}_k / M)^2}{M} \right\} / M \right]^{1/2} \quad (8.4)$$

Estos residuales son mostrados en la **Tabla 8.2** para estos dos modelos. Aquí, x_{ijk} es la fracción molar experimental del i -ésimo componente en la j -ésima fase en la k -ésima línea de unión, \hat{x}_{ijk} es el correspondiente valor calculado, y m_k y \hat{m}_k son las proporciones de soluto experimentales y calculados de la distribución, respectivamente, dadas por w_{23}^{23} / w_{21} , donde w_{23} y w_{21} son la fracción en masa del tolueno en la fase rica en metilciclohexano y en la fase rica en metanol, respectivamente.

TABLA 8.2. RESIDUALES F Y ΔM PARA LOS MODELOS UNIQUAC Y NRTL, PARÁMETROS OPTIMIZADOS DE LAS ECUACIONES UNIQUAC Y NRTL, Y EL PARÁMETRO DE NO ALEATORIEDAD (α_{ij}), DEL SISTEMA

TERNARIO W_1 CH₄O + W_2 C₇H₈ + W_3 C₇H₁₄ A T = (278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15 Y 303.15) K^A.

$F\%$	$\Delta m\%$	i,j	a_{ij}^b/K	a_{ij}^b/K	α_{ij}
278.15 K					
0.3	11.0	1,2	UNIQUAC		
			-27.702	307.44	
		1,3	6.9133	658.79	
		2,3	-207.19	273.83	
283.15 K					
0.3	9.1	1,2	-146.77	209.60	
		1,3	6.6078	645.50	
		2,3	379.50	-406.95	
288.15 K					
0.2	4.9	1,2	41.156	166.37	
		1,3	3.7999	657.20	
		2,3	339.04	-244.58	
293.15 K					
0.3	3.3	1,2	-285.10	148.61	
		1,3	6.4520	641.42	
		2,3	502.56	-642.87	
298.15 K					
0.2	12.7	1,2	391.77	163.19	
		1,3	7.3864	606.31	
		2,3	522.45	15.858	
303.15 K					
0.3	21.7	1,2	-688.24	639.04	
		1,3	8.4033	556.02	
		2,3	-262.42	-284.94	
278.15 K					
0.2	12.5	1,2	NRTL		
			286.01	277.02	0.4
		1,3	623.84	646.13	
		2,3	-82.173	20.768	
283.15 K					
0.3	7.9	1,2	340.65	260.17	0.4
		1,3	628.01	632.30	
		2,3	-104.68	128.59	
288.15 K					
0.2	7.7	1,2	74.769	229.72	0.4
		1,3	619.43	629.54	
		2,3	-152.64	-174.63	
293.15 K					
0.3	3.9	1,2	183.64	255.37	0.4
		1,3	627.63	610.31	
		2,3	-203.43	36.121	
298.15 K					
0.2	11.6	1,2	-215.26	308.84	0.4
		1,3	619.88	575.47	
		2,3	-282.98	-314.40	
303.15 K					
0.4	29.7	1,2	-718.95	-1023.5	0.1
		1,3	587.86	173.09	
		2,3	-1400.4	483.59	
(continuacion Tabla 8.2)					
278.15 K					
7.2	15.7		UNIFAC		
283.15 K					
6.2	48.4				
288.15 K					

8.0	13.3
293.15 K	
10.0	16.3
298.15 K	
8.3	11.8
303.15 K	
10.6	27.9

^a Los siguientes parámetros de estructura UNIQUAC fueron usados en [4]; para el metanol, $r = 1.4311$ y $q = 1.4320$; para el tolueno, $r = 3.9228$ y $q = 2.9680$; para el metilciclohexano, $r = 4.7200$ y $q = 3.7760$.

^b $a_{ij} = (u_{ij} - u_{ji})/R$ para la ecuación UNIQUAC, donde u_{ij} es el parámetro de interacción binaria UNIQUAC ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$). $R = 8.31451 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. $a_{ij} = (g_{ij} - g_{ji})/R$ para la ecuación NRTL, donde g_{ij} es la energía de interacción entre el par molecular $i-j$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La bondad del ajuste para los residuales F y Δm fueron satisfactorios para los modelos UNIQUAC y NRTL, aunque en este último muestra un valor relativamente alto de los residuales para altas temperaturas debido al error relativo grande asociado con las bajas concentraciones de algunos compuestos en ambas fases (comparar los valores w_{23} y w_{21} reportados en la **Tabla 8.1** a 303.15 K con las demás temperaturas). Se encuentra que ambas ecuaciones ajustan con los datos experimentales en el mismo orden de magnitud, como se puede observar en la **Tabla 8.2**.

Por otra parte, los datos ajustados por los modelos NRTL y UNIQUAC son considerablemente más preciso que los predichos por el modelo UNIFAC teniendo en cuenta los errores de los residuales, F y Δm (ver **Tabla 8.2**), como sucede por lo general.

Bibliografía

1. Treybal, R. E.: Liquid Extraction, 2nd edition. McGraw-Hill, New York, 1963.
2. V. Gomis, F. Ruíz, J. C. Asensi, M. D. Saquete. Fluid Phase Equilibria. 129 (1997) 15.
3. J. M. Sørensen. ESTM. Phase Equilibria and Separation Processes. MAN 8106. ESTM: Estimation of UNIQUAC and NRTL Parameters from Ternary LLE Data. Institutet for Kemiteknik, Lyngby, Denmark, 1980.
4. J. M. Sørensen, W. Arlt. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Ternary and Quaternary systems. Vol. V, Part 3. Dechema Chemistry Data Series, Frankfurt, 1980.

CAPITULO IX
CONCLUSIONES

CAPITULO 9

CONCLUSIONES

Desde los resultados del LLE, se concluye que la solubilidad mutua del metanol en metilciclohexano es más grande que la del metilciclohexano en el metanol para todas las temperaturas. Este sistema ternario también muestra que la solubilidad aumenta conforme aumenta la temperatura como se muestra en la **Figura 8.1**. Consecuentemente, esta mezcla podría ser utilizada como una gasolina reformulada de verano ya que no muestran una separación de fases.

Como se puede ver, la solubilidad en este sistema ternario es sensible al cambio en un rango pequeño de temperatura.

Los modelos UNIQUAC y NRTL muestran bajos valores para ambos residuales, particularmente para el residual F, aunque Δm es alto a 303.15 K (ver **Tabla 8.1**) debido a las bajas concentraciones en algunos compuestos en ambas fases. Además, teniendo en cuenta ambos residuales, las ecuaciones NRTL y UNIQUAC son precisas, excepto a 303.15 K.

Además, los datos de regresión usando el modelo de contribución de grupos UNIFAC muestra una desviación considerable con respecto a los resultados experimentales, desde que predice una región de inmiscibilidad mucho más grande que la observada experimentalmente para todas las temperaturas estudiadas aquí (ver **Figura 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6 y 8.7**)