



---

Universidad de Valladolid

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ENERGÉTICA Y FLUIDOMECÁNICA

TESIS DOCTORAL:

**CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DE  
COMBUSTIBLES AMBIENTALMENTE SOSTENIBLES:  
DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL EQUILIBRIO  
LÍQUIDO-VAPOR Y ENTALPÍAS DE EXCESO DE MEZCLAS  
DE INTERÉS PARA LA FORMULACIÓN DE BIOGASOLINAS**

Presentada por  
ALEJANDRO MOREAU ORTEGA  
para optar al grado de doctor/ra por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:  
DRA. MARÍA DEL CARMEN MARTÍN GONZÁLEZ  
DR. JOSÉ JUAN SEGOVIA PURAS

Valladolid, Noviembre 2014



Valladolid, 2014

Deseo manifestar mi más sincero agradecimiento:

En primer lugar a los profesores Dra. Dña. María del Carmen Martín González y Dr. D. José Juan Segovia Puras, bajo cuya dirección se ha realizado este trabajo de investigación, brindándome todo su apoyo, ayuda, motivación y dedicación.

A los profesores Dr. D. Miguel Ángel Villamañán Olfos, Dr. D. César Chamorro Camazón y a la profesora Dra. Dña. Rosa María Villamañán Olfos, por toda su colaboración y consejos aportados.

A la profesora Dra. Dña. Karine Ballerat-Busserolles por brindarme la oportunidad de realizar una estancia en el Instituto de Química de Clermont-Ferrand (Francia) en la Universidad Blaise Pascal y al profesor Dr. D. Jean-Yves Coxam por su ayuda a lo largo de la estancia.

Al profesor Dr. D. Fernando Aguilar Romero de la Universidad de Burgos por su ayuda y total cooperación.

A mis compañeros y amigos del Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica y el grupo de investigación TERMOCAL, por su apoyo y todos los momentos que pasamos juntos, en especial a Fernando, Manuel y Johnny.

Y, en especial, a mis padres, Adolfo y Julia y mi hermano Héctor.

También agradecer por la financiación de esta tesis, al Ministerio de Ciencia e Innovación por el proyecto ENE2009-14644-C02-01 y a la Junta de Castilla y León por el proyecto VA391A12-1 y la beca concedida ORDEN EDU/289/2011.



# Índice

<b>Capítulo 1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción	3
1.2. Legislación aplicable a los biocombustibles	6
1.3. Biomasa y biocombustibles	8
1.3.1. Biocombustibles de primera generación	10
1.3.2. Biocombustibles de segunda generación	11
1.3.3. Producción de pentanol	13
1.3.3.1. Producción mediante cloración de pentano	14
1.3.3.2. Producción por hidroformilación	14
1.3.3.3. Producción metabólica de pentanol a partir de azúcares	14
1.4. Motivación y objetivos de la tesis doctoral	15
1.5. Estructura de la memoria	18
1.6. Referencias	19
<b>Capítulo 2. Determinación experimental del equilibrio líquido-vapor</b>	<b>21</b>
2.1. Introducción	23
2.2. Descripción de la técnica experimental utilizada para la determinación del equilibrio líquido-vapor	24
2.2.1. Sistema de inyección	25
2.2.2. Celda de equilibrio	27
2.2.3. Sistema de medida de presión	27
2.2.3.1. Medidor de presión	29
2.2.3.2. Celda de presión diferencial e indicador de cero	30
2.2.3.3. Controlador manual de presión	30
2.2.4. Sistema de control y medida de la temperatura	30
2.2.5. Sistema de vacío	31
2.3. Mejoras realizadas en el equipo	31
2.4. Desgasificación de los compuestos puros	33
2.5. Procedimiento de medida del equilibrio líquido-vapor isoterma	36
2.6. Reducción termodinámica de los datos de equilibrio líquido-vapor	38
2.6.1. Cálculo de los coeficientes de actividad	40

2.6.2. Cálculo de la energía de Gibbs de exceso.....	41
2.6.2.1. Ecuación de Margules.....	42
2.6.2.2. Modelo de Wilson.....	42
2.6.2.3. Modelo NRTL.....	44
2.6.2.4. Modelo UNIQUAC.....	45
2.6.3. Método de Barker.....	47
2.7. Referencias.....	50

### **Capítulo 3. Resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor isoterma..... 53**

3.1. Introducción.....	55
3.2. Relación de productos utilizados.....	56
3.3. Presentación de los resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor.....	58
3.3.1. Binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2).....	59
3.3.2. Binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2).....	62
3.3.3. Binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2).....	65
3.3.4. Binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2).....	68
3.3.5. Binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2).....	71
3.3.6. Binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2).....	74
3.3.7. Binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2).....	77
3.3.8. Binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2).....	80
3.3.9. Binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2).....	83
3.3.10. Binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2).....	86
3.3.11. Binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2).....	89
3.3.12. Binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2).....	92
3.3.13. Binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2).....	95
3.3.14. Binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2).....	98
3.3.15. Binario B15: Isoctano (1) + Heptano (2).....	101
3.3.16. Ternario T01: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + Heptano (3).....	104
3.4. Discusión de los resultados.....	116
3.5. Referencias.....	118

### **Capítulo 4. Determinación experimental de la entalpía de exceso..... 121**

4.1. Introducción.....	123
4.2. Descripción de la técnica experimental utilizada para la determinación de las entalpías de exceso.....	124

4.3. Procedimiento de la medida experimental de la entalpía de exceso.....	129
4.4. Ajuste de los datos experimentales.....	132
4.4.1. Ecuación de Redlich-Kister.....	132
4.4.2. Modelo NRTL.....	133
4.5. Validación de la técnica experimental para la medida de la entalpía de exceso.....	134
4.6. Incertidumbre en la medida de la entalpía de excesos mediante el calorímetro cuasi-isoterma.....	135
4.7. Referencias.....	136

## **Capítulo 5. Resultados experimentales de la entalpía molar..... 139**

5.1. Introducción.....	141
5.2. Relación de productos utilizados.....	142
5.3. Medidas del sistema test.....	143
5.4. Representación de los resultados experimentales de entalpías de exceso.....	146
5.4.1. Binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	146
5.4.2. Binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	150
5.4.3. Binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	154
5.4.4. Binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	158
5.4.5. Binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	162
5.4.6. Binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	166
5.4.7. Binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	170
5.4.8. Binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	174
5.4.9. Binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	178
5.4.10. Binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	182
5.4.11. Binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	186
5.4.12. Binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	190
5.4.13. Binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	194
5.4.14. Binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	198
5.5. Discusión de los resultados.....	202
5.6. Referencias.....	204

## **Capítulo 6. Resultados de las tres funciones de exceso: $H^E$ , $G^E$ Y $TS^E$ ..... 207**

6.1. Introducción.....	209
6.2. Representación de las tres funciones de exceso $H^E$ , $G^E$ y $TS^E$ .....	209

6.2.1. Binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2)	210
6.2.2. Binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2)	212
6.2.3. Binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2)	214
6.2.4. Binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2)	216
6.2.5. Binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2)	218
6.2.6. Binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2)	220
6.2.7. Binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2)	222
6.2.8. Binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2)	224
6.2.9. Binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2)	226
6.2.10. Binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2)	228
6.2.11. Binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2)	230
6.2.12. Binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2)	232
6.2.13. Binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2)	234
6.2.14. Binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2)	236
6.3. Discusión de los resultados	237
<b>Capítulo 7. Determinación experimental de la entalpía de mezcla de soluciones acuosas de monoetanolamina + CO<sub>2</sub> mediante un calorímetro de flujo</b>	<b>239</b>
7.1. Introducción	241
7.2. Relación de productos utilizados	241
7.3. Descripción de la técnica calorimétrica	242
7.3.1. Puesta en marcha y calibración del equipo	244
7.4. Resultados experimentales obtenidos con el calorímetro de flujo	248
7.5. Discusión de los resultados	260
7.6. Referencias	261
<b>Capítulo 8. Conclusiones</b>	<b>263</b>
8.1. Conclusiones	265
<b>Summary</b>	<b>267</b>



## Notación

A	Parámetro de la ecuación de Margules. Parámetro de la ecuación de Redlich-Kister.
a	Energía de interacción entre pares de moléculas, modelo de Wilson.
B	Segundo coeficiente del Virial.
C	Parámetro de la ecuación de Wohl. Parámetro de la ecuación de Redlich-Kister.
E	Coeficiente de sensibilidad.
F	Grados de libertad (regla de las fases).
f	Fugacidad.
G	Energía de Gibbs molar.
g	Energía de interacción entre pares de moléculas, modelo NRTL. Función adimensional de la energía de Gibbs molar de exceso, $G^E/RT$ .
H	Entalpía molar.
$\Delta H_S$	Entalpía de mezcla.
$I_c$	Incertidumbre asociada a la calibración.
M	Propiedad molar genérica.
N	Número de componentes.
n	Número de moles. Número de puntos experimentales.
P	Presión absoluta.
$P_c$	Presión crítica.
$\delta P, \Delta P$	Residuo diferencial de presión.
$P_{mol}$	Peso molecular.
p	Número de parámetros de la ecuación de ajuste.
Q	Parámetro de grupo funcional, modelo UNIQUAC. Calor.
q	Parámetro del modelo UNIQUAC, área de la superficie molecular.
R	Constante universal de los gases. Parámetro del grupo funcional, modelo UNIQUAC.
r	Parámetro del modelo UNIQUAC, volumen molecular de van der Waals.

S	Entropía molar.
$S_M$	Señal de la termopila durante el proceso de mezcla.
$S_{BL}$	Línea base de la termopila.
T	Temperatura absoluta.
$T_c$	Temperatura crítica.
U	Energía interna molar.
u	Energía de interacción entre pares de moléculas, modelo UNIQUAC.
V	Volumen molar
w	Factor acéntrico.
x	Fracción molar de la fase líquida. Fracción molar local modelo NRTL.
y	Fracción molar de la fase vapor.
Z	Factor de compresibilidad

### Letras griegas

$\alpha$	Parámetro de no distribución al azar, modelo NRTL. Volatilidad relativa. Índice de carga
$\varepsilon$	Valor de tolerancia.
$\Phi$	Coefficiente de fugacidad.
$\gamma$	Coefficiente de actividad.
$\zeta$	Fracción local en volumen. Modelo de Wilson.
$\eta$	Parámetro de la ecuación de Margules.
$\varphi$	Fracción volúmica modelo UNIQUAC.
$\lambda$	Parámetro de la ecuación de Margules. Parámetro en la ecuación de Wilson.
$\mu$	Potencial químico, energía de Gibbs molar parcial.
v	Número de grupos funcionales en la molécula.
$\pi$	Número de fases (regla de las fases).
$\rho$	Densidad molar.
$\tau$	Parámetro del modelo NRTL. Parámetro del modelo UNIQUAC.

$\Delta$	Diferencia.
$\Lambda$	Parámetro ajustable del modelo de Wilson.
$\vartheta$	Fracción superficial modelo UNIQUAC.

### Subíndices

añad	Cantidad añadida.
az	Azeótropo.
base	Valor base.
Biblio	Datos obtenidos de la bibliografía.
cal	Valor calculado.
calibracion	Datos de la calibración.
control	Valor de control.
consigna	Valor utilizado como valor de referencia.
evac	Cantidad evacuada.
exp	Valor experimental.
i	Componente i-ésimo en una mezcla.
j	Componente j-ésimo en una mezcla.
k	Componente k-ésimo en una mezcla.
l	Componente l-ésimo en una mezcla.
L	Fase líquida.
lit	Datos obtenidos de la bibliografía.
med	Valor medio.
mezcla	Mezcla.
rescontrol	Resistencia de control.
total	Valor total.

### Superíndices

c	Parte combinatorial.
E	Propiedad de exceso

L, l	Fase líquida.
M	Propiedad de mezcla.
R	Propiedad residual.
sat	Propiedad de saturación.
V, v	Vapor
–	Propiedad parcial.
^	Propiedad de un componente en una mezcla
•	Flujo.

### **Abreviaturas**

CAC	Captura y almacenamiento de CO <sub>2</sub>
ELV	Equilibrio líquido-vapor.
ETBE	Etil-tercbutil-éter.
F.O.	Función objetivo.
G.C	Cromatografía de gases.
ITS	International Temperature Scale.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
MEA	Monoetanolamina.
MON	Número de octano motor
Max	Máximo.
NPL	National Physical Laboratory
PCI	Poder calorífico inferior.
PCS	Poder calorífico superior.
rms	Desviación cuadrática media.
RON	Research Octane Number. Número de octano investigación
TRC	Thermodynamics Research Center, College Station, Texas, EE.UU.
UE	Unión Europea.

## INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción.....	3
1.2. Legislación aplicable a los biocombustibles.....	6
1.3. Biomasa y biocombustibles.....	8
1.3.1. Biocombustibles de primera generación.....	10
1.3.2. Biocombustibles de segunda generación.....	11
1.3.3. Producción de pentanol.....	13
1.3.3.1. Producción mediante cloración de pentano.....	14
1.3.3.2. Producción por hidroformilación.....	14
1.3.3.3. Producción metabólica de pentanol a partir de azúcares.....	14
1.4. Motivación y objetivos de la tesis doctoral.....	15
1.5. Estructura de la memoria.....	18
1.6. Referencias.....	19

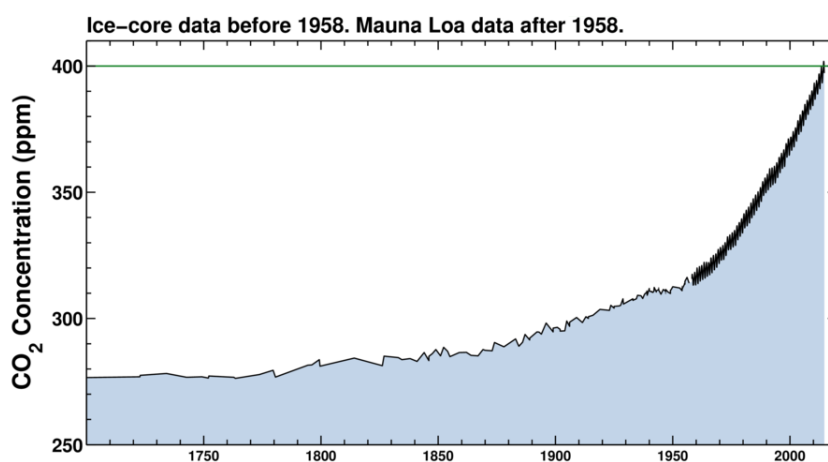


## 1.1. Introducción

Uno de los principales retos que acontecen a la sociedad actual es la lucha contra el incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente del CO<sub>2</sub>, derivado de la quema de combustibles fósiles, bien para la generación de electricidad, la producción industrial o las debidas al transporte. Este incremento en las emisiones de gases de efecto invernadero está provocando un aumento de las temperaturas a nivel global (efecto invernadero), desencadenando una serie de cambios en el clima de la Tierra. Entre los más destacados están:

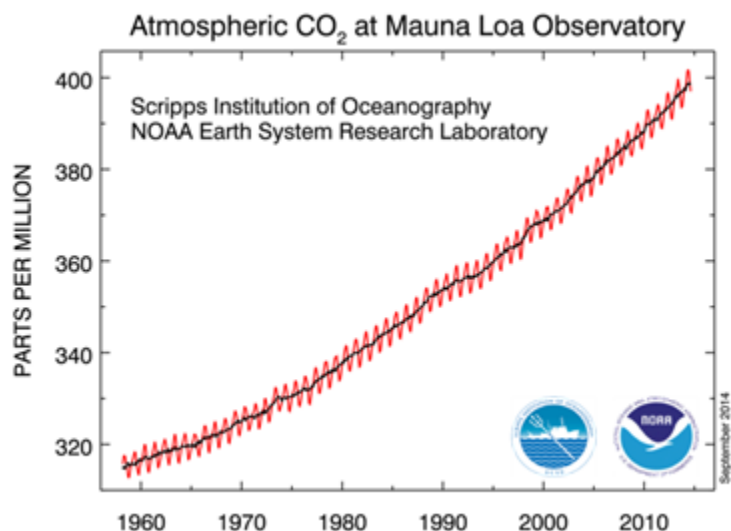
- Aumento del nivel del mar por el deshielo de los polos y los glaciares.
- Reducción de las precipitaciones y recrudescimiento de las sequías.
- Acidificación de los océanos por el aumento de la concentración de CO<sub>2</sub>.
- Desplazamiento del hábitat de diversas especies vegetales y animales.

La concentración actual de CO<sub>2</sub> en la atmósfera es de 397.01 ppm, obtenida en el mes de agosto de 2014, medidas en el observatorio de Mauna Loa (Hawaii) de la NOAA [1]. Esta concentración no ha dejado de incrementarse desde los inicios de la revolución industrial, pudiendo comprobar esta evolución en la figura 1.1. Como se puede apreciar en la gráfica, la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera ha aumentado de manera casi exponencial en los últimos 60 años.



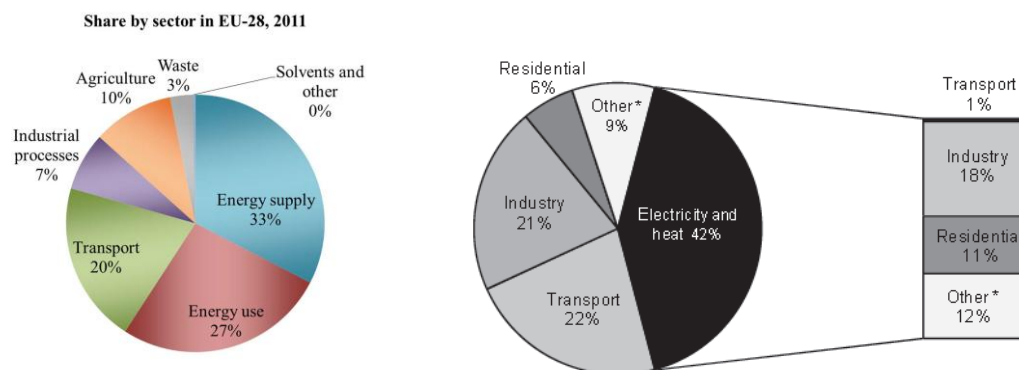
**Figura 1.1.** Evolución histórica de la concentración de CO<sub>2</sub> [1].

Haciendo un zoom en la gráfica de los últimos 60 años (figura 1.2) podemos ver este cambio en la tendencia, con un incremento de más de 80 ppm en la concentración de CO<sub>2</sub>. Siendo este gas uno de los mayores causantes del calentamiento global o efecto invernadero.



**Figura 1.2.** Concentración de CO<sub>2</sub> en los últimos 56 años. (—) Datos estacionales corregidos. (—) Medidas directas en la atmosfera [1].

Una de las mayores contribuciones a las emisiones de gases de efecto invernadero son las debidas al transporte, con una aportación nivel mundial del 22% [2] sobre el total de CO<sub>2</sub> emitido y de un 20% [3] sobre el total para la UE-28. A pesar de que en el resto de sectores se ha conseguido disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> en un alto porcentaje, para el caso concreto del sector transporte, no se ha producido disminución alguna, sino que ha ido aumentando año a año a pesar del incremento en la eficiencia de los motores de combustión interna y de las nuevas normativas que regulan las emisiones de los vehículos nuevos. De hecho, según datos la IEA (International Energy Agency) la demanda de combustibles para el transporte crecerá un 40% para el año 2035.



**Figura 1.3.** Emisiones de CO<sub>2</sub> por sector en año 2011. Izquierda: emisiones de CO<sub>2</sub> por sector en la Unión Europea [3]. Derecha: emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> por sector [2].

Debido a esta problemática y a la gran dependencia de los combustibles fósiles que posee este sector, nace la necesidad de buscar combustibles alternativos, provenientes de fuentes renovables, sostenibles y de baja huella de carbono. En este sentido, los biocombustibles son una de las alternativas que se ofrecen como solución potencial a estos problemas, presentando las siguientes ventajas:



- Disminuyen el consumo y la dependencia de los combustibles fósiles, especialmente de los productos derivados del petróleo, asegurando el abastecimiento y suministro energético mediante una diversificación de las fuentes de combustible.
- Disminuyen las emisiones de gases de efecto invernadero, ya que estos se producen a través de cultivos energéticos sostenibles o biomasa residual.
- Fomentan el desarrollo económico regional debido a la producción y tratamiento de materias primas para su posterior conversión en combustible de origen renovable.
- Fomentan la innovación y desarrollo tecnológico para la producción de estos biocombustibles.

Uno de los aspectos más importante a tener en cuenta sobre el uso de biocombustibles es que el aumento de su producción tenga un efecto negativo en el medio ambiente. Esto podría traducirse en un cambio en el uso de la tierra, la introducción de especies potencialmente invasivas, el uso excesivo de agua, la disminución en la producción de alimentos y también el traslado de la producción agrícola a áreas de conservación. Es por ello que se hace necesario la aplicación de un marco regulatorio que defina los criterios de sostenibilidad para considerar los biocombustibles como una fuente renovable de energía.

El término “sostenibilidad” [4] en el contexto de los recursos hace referencia a la capacidad de la raza humana para preservar su existencia en el planeta Tierra. Esto supone satisfacer las necesidades y demandas de la sociedad actual garantizando, al mismo tiempo y de forma continua, que no se dañen los ecosistemas ni el medioambiente. En los años ochenta, cuando se percibió por vez primera la importancia del desarrollo sostenible, la Comisión Bruntland lo describió como sigue: “Un desarrollo que satisface las necesidades del presente sin poner en peligro la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades”[5].

Existen muchas definiciones de sostenibilidad, pero esta es la más relevante y útil a la hora de plantearse energías renovables como los biocombustibles, que ahora se contemplan como fuentes de energía críticas en la lucha por disminuir nuestra dependencia de los combustibles fósiles y las emisiones de CO<sub>2</sub>, protegiendo al mismo tiempo, el medioambiente.

Para poder decir que un biocombustible procede de una fuente sostenible, es necesario que pueda garantizarse la sostenibilidad de toda la cadena de valor. Eso significa que ningún aspecto de la producción, la manipulación o el transporte del biocombustible pueda considerarse destructivo en términos ecológicos.

En la práctica, esto significa que cada eslabón de la cadena de producción debe ser capaz de proporcionar pruebas que demuestren la sostenibilidad del uso de la tierra y los procesos. Desde el agricultor hasta el proveedor de combustibles que lo suministra a una estación de servicio, pasando por las empresas de transporte o de procesado del producto. En definitiva, cada etapa del proceso productivo, tiene que ofrecer una trazabilidad total de la sostenibilidad.

## 1.2. Legislación aplicable a los biocombustibles

El primer acuerdo vinculante a nivel mundial que se alcanzó para la reducción y control de las emisiones de gases de efecto invernadero fue el Protocolo de Kioto [6] en 1997, que no entró en vigor hasta 2005. Mediante este acuerdo los países firmantes se comprometieron a bajar las emisiones de gases de efecto invernadero un 5% con respecto a las emisiones de 1990 en el periodo de 2008 a 2012.

En el año 2012 se produjo la conferencia de Doha [7] (COP 18) en la cual se ratificó la continuación del Protocolo de Kioto más allá de 2012, teniendo un periodo de validez de 8 años más, hasta finales de 2020.

Los países que ratificaron la ampliación del Protocolo de Kioto se han comprometido a reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero entre un 25% y un 40% con respecto a las emisiones de 1990.

Concerniente a la Unión Europea, existen varias directivas comunitarias que regulan las emisiones de gases de efecto invernadero, la eficiencia energética y las energías renovables. Una de las directivas más importantes a este respecto es la directiva "20-20-20" [8] (COM 2008/772, Eficiencia Energética: alcanzar el objetivo del 20%), por la que las autoridades europeas se comprometieron a reducir para el año 2020 el consumo de energía primaria un 20% con respecto a las proyecciones previstas.

El ahorro de energía es una de las formas más inmediatas y rentables que tiene la UE de tratar las cuestiones energéticas clave de la sostenibilidad, la seguridad en el abastecimiento y la competitividad. Los responsables de la UE han insistido en la necesidad de aumentar la eficiencia energética como parte de los objetivos «20-20-20» para 2020 de la siguiente manera:

- Reducción de un 20% en el consumo de energía primaria.
- Reducción vinculante del 20% de las emisiones de gases de efecto invernadero.
- Presencia de un 20% de energías renovables para 2020.

Si se alcanza el objetivo de ahorro del 20%, la UE no sólo utilizaría unos 400 Mtep menos de energía primaria sino que también evitaría la construcción de unas mil unidades de centrales de carbón o medio millón de turbinas eólicas. La reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> sería de unas 860 Mt.

Con respecto al fomento de los biocombustibles, la UE (COM 2006/34, Estrategia Europea para los biocarburantes) [9] define el papel que podrían desempeñar en el futuro los biocarburantes, obtenidos a partir de un recurso renovable como la biomasa, representando una alternativa a las fuentes de energía fósil utilizadas por el sector del transporte. Por otra parte, la Comisión propone una serie de medidas que permitan fomentar la producción y uso de los biocarburantes. Entre ellas está:

- Estimular la demanda de biocarburantes mediante el establecimiento de objetivos nacionales, obligaciones de utilización y la producción sostenible de los mismos.
- Actuar en provecho del medio ambiente, viendo los beneficios de los biocarburantes en términos de reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. También se ha de garantizar la producción sostenible de las materias primas en la UE y en

terceros países. Otro elemento a tener en cuenta es la compatibilidad de las normas técnicas con las medioambientales, especialmente en lo relativo a las cantidades máximas de biocarburantes presentes en la gasolina y el gasóleo.

- Desarrollar la producción y distribución de biocarburantes en los Estados miembros.
- Ampliar el suministro de materias primas con el fin de garantizar la producción sostenible de los biocarburantes.
- Potenciar las oportunidades comerciales de los biocarburantes, estudiando la posibilidad de establecer códigos arancelarios distintos para los biocarburantes.
- Apoyar a los países en desarrollo que disponen de potencial para la producción de biocarburantes.
- Fomentar la investigación e innovación con el fin de mejorar los procedimientos de producción y reducción de costes.

Un paso más dado por la Unión Europea en lo relativo a la importancia de los biocombustibles es la Directiva 2009/28/CE [10], relativa al fomento del uso de fuentes renovables y por la que se modifican y derogan las Directivas 2001/77/CE y la Directiva 2003/30/CE, en ella se establece:

- Un marco común para el fomento de la energía procedente de fuentes renovables.
- Objetivos nacionales obligatorios en relación con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía y con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el transporte.
- Normas relativas a las transferencias estadísticas entre Estados miembros, los proyectos conjuntos entre Estados miembros y con terceros países, las garantías de origen, los procedimientos administrativos, la información y la formación, y el acceso a la red eléctrica para la energía procedente de fuentes renovables.
- Criterios de sostenibilidad para los biocarburantes y biolíquidos.

La Directiva 2009/28/EC impulsa encarecidamente los criterios de sostenibilidad aplicables a los biocarburantes, el desarrollo de los biocarburantes de segunda y tercera generación en la Unión Europea y en el mundo, así como el progreso de la investigación agrícola y la creación de conocimientos en esos campos.

En coherencia con ello, y dada la creciente demanda mundial de biocarburantes y biolíquidos y los incentivos para su uso, se considera que estos incentivos no deben tener como efecto alentar la destrucción de suelos ricos en biodiversidad. Deben preservarse estos recursos agotables, cuyo valor para toda la humanidad se reconoce en diversos instrumentos internacionales.

Los consumidores, además, considerarían moralmente inaceptable que el aumento en la uso de biocarburantes y biolíquidos pueda provocar la destrucción de áreas biodiversas o modificar los precios de los productos de uso alimentario. Por estos motivos, es necesario establecer criterios de sostenibilidad que garanticen que los biocarburantes y biolíquidos solo puedan beneficiarse de incentivos cuando se pueda asegurar que no proceden de zonas con una rica biodiversidad o, en el caso de las zonas designadas con fines de protección de la naturaleza o para la protección de las especies o los ecosistemas raros, amenazados o en peligro, que la autoridad competente pertinente demuestre que la producción de la materia prima no interfiera con esos fines.

Con la creciente adición de productos biológicos a la gasolina y al gasóleo, la salvaguarda en la calidad de estos productos y la adaptación a su uso en automoción y sistemas de transformación energética se hace cada vez más importante.

### 1.3. Biomasa y biocombustibles

La biomasa, desde el punto de vista energético, es toda la materia orgánica presente en la tierra, bien procedente del crecimiento de las plantas, incluidas las algas, los árboles y los cultivos. Las fuentes de biomasa son toda materia orgánica en la cual la energía solar ha sido almacenada en forma de energía química. Concretamente, el proceso utilizado por la naturaleza para convertir el CO<sub>2</sub> de la atmósfera y el agua en carbohidratos a partir de la energía solar es la fotosíntesis.

La lignocelulosa es el recurso biomásico más abundante. Este compuesto lo forman tres componentes principales: celulosa, hemicelulosa y lignina con una composición típica del 75 al 90% en peso de polisacáridos y entre el 10 y el 25% en peso de lignina.

La celulosa es la principal componente de las paredes celulares de los árboles y otras plantas. Desde el punto de vista bioquímico, la celulosa ((C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>) es un polímero natural constituido por una larga cadena de carbohidratos polisacáridos que constituye más del 50% en peso de las plantas.

La hemicelulosa, el segundo componente más abundante de la biomasa, es un compuesto difícil de clasificar desde el punto de vista químico, pero se puede definir como una familia de polisacáridos compuestos por entre 5 y 6 monosacáridos. La función principal es su interacción con la celulosa y lignina para proporcionar rigidez a la pared celular.

Finalmente, la lignina es un polímero aromático tridimensional que sirve a la planta como pegamento celular, aumentando de esta manera la rigidez y resistencia de los tejidos de la planta.

El uso de la biomasa presenta una serie de ventajas:

- Recurso de origen renovable.
- Recurso muy versátil, pudiendo utilizarse para la producción de biocombustibles, aprovechamiento energético directo o la producción de otros compuestos.
- Recurso con una alta disponibilidad local.

Sin embargo, la utilización de la biomasa tiene una serie de desventajas:

- Bajo poder calorífico en comparación con el carbón, derivados del petróleo o gas natural.
- Alto contenido en agua, haciendo que disminuya aun más su poder calorífico si no se realizan tratamientos de secado.

En la tabla 1.1 se puede ver el poder calorífico de los combustibles más utilizados en comparación con la biomasa.

**Tabla 1.1.** *Comparación del poder calorífico superior de diferentes combustibles*

<b>Combustible</b>	<b>PCS / kJ·kg<sup>-1</sup></b>
Biomasa	4600 a 20900
Carbón	22500 a 36500
Gasolina	46900
Etanol	29700
Pentanol	37700
Gasóleo	43100
Gas natural	44000
Hidrógeno	141800

---

Debido a que la biomasa no puede utilizarse directamente como combustible para el transporte y a su baja densidad energética, se hace necesario aplicar métodos de conversión de la biomasa en biocarburantes a través de diferentes procesos de transformación, con el fin de obtener biolíquidos con una alta densidad energética y unas propiedades similares a los combustibles convencionales.

En general, existen dos vías para la producción de líquidos a partir de biomasa:

- Procesos termoquímicos, en los cuales se convierte la biomasa en productos intermedios (gas de síntesis) mediante la pirólisis o gasificación. Estos productos pueden utilizarse directamente como combustible o pueden servir como materia prima para la producción de combustibles líquidos a través del proceso Fischer-Tropsch [11].
- Procesos bioquímicos, basados en la descomposición de la biomasa en azúcares, utilizando tratamientos químicos y biológicos. Estos azúcares se convierten en combustibles líquidos por medio de un proceso de fermentación microbiana.

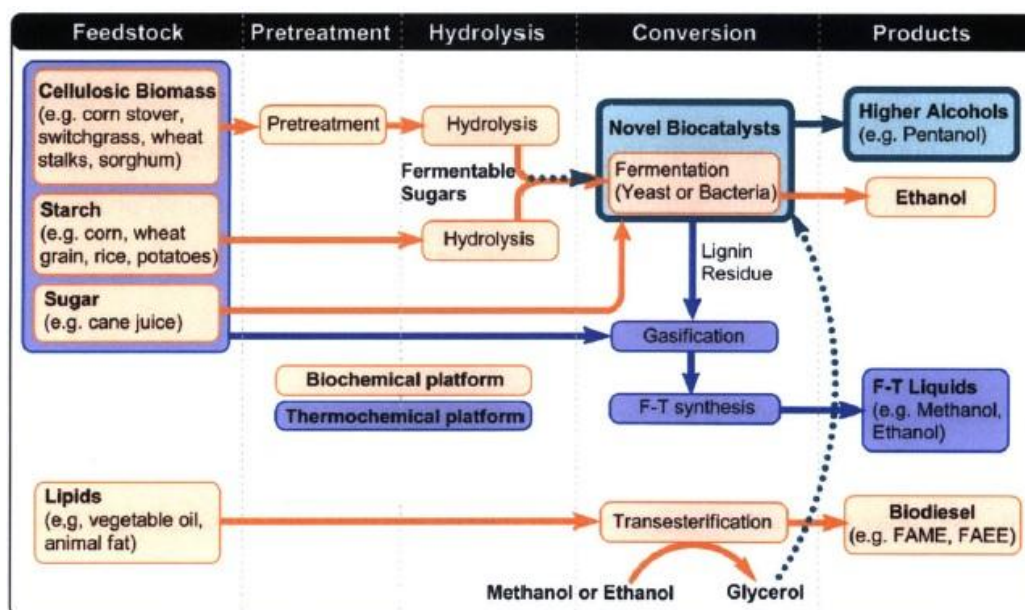


Figura 1.4. Esquema del proceso de producción de biocombustibles [12].

Además de los diferentes procesos para la producción de de biolíquidos, también hay que tener en cuenta las materias primas a partir de las cuales se producen estos biocombustibles, pudiendo de esta manera clasificar los biolíquidos en dos:

- Biocombustibles de primera generación.
- Biocombustibles de segunda generación.

### 1.3.1. Biocombustibles de primera generación

Los combustibles líquidos (gasolina y gasóleo) son los más empleados para el transporte, siendo la mayoría de ellos procedentes de productos derivados del petróleo, y estando formados por una mezcla homogénea de hidrocarburos.

Con la problemática actual del incremento en el precio del petróleo, la dependencia de los países productores y al aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero; la producción de combustibles líquidos a partir de biomasa mediante procesos biológicos de fermentación se erige como una alternativa viable.

Los biocombustibles de primera generación son aquéllos cuya materia prima procede de cultivos agrícolas destinados a la alimentación humana. Para el caso de las biogasolinas, se utilizan plantas y semillas con alto contenido en almidón y azúcares, estos cultivos son generalmente caña de azúcar, remolacha, patata y cereales, especialmente el maíz. Sin embargo para obtener biodiesel se emplean plantas y semillas con un alto contenido en aceite, como pueden ser semillas de girasol, soja, colza o palma y también grasas animales y aceites vegetales usados.

Para producir estas biogasolinas se recurre a la fermentación convencional de azúcares y carbohidratos para posteriormente realizar una destilación, dando como resultado etanol, metanol y n-butanol, siendo el bioetanol el compuesto más representativo de las biogasolinas.



**Figura 1.5.** Esquema de la producción de bioetanol a partir de diferentes materias primas [13].

En la actualidad los motores de combustión interna pueden operar sin necesidad de modificaciones, con mezclas de hasta el 10% de etanol (E-10) en las gasolinas convencionales. A partir del 15% de etanol, ya se hacen necesarias pequeñas modificaciones en los motores.

Estas nuevas mezclas o 'blends' suministran el mismo rendimiento por kilómetro para un mismo poder calorífico que la gasolina pura, pero el etanol tiene una menor densidad energética. Los combustibles ricos en etanol (85% o más de etanol) precisan motores adaptados.

Como bioaditivo antidetonante oxigenado, procedente de la reacción del bioetanol con el isobutileno se utiliza del bio-ETBE (etil-terbutil éter) que en la actualidad se añade hasta un 7% en volumen a la gasolina para elevar su índice de octano, siendo aceptado por los fabricantes de automóviles, ya que no presenta los problemas del bioetanol.

Las principales desventajas de los biocombustibles de primera generación es el desvío de los recursos alimenticios hacia la producción energética.

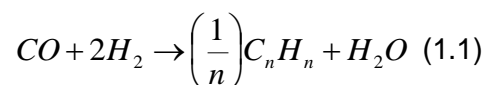
### 1.3.2. Biocombustibles de segunda generación

La principal problemática los biocombustibles de primera generación puede ser resuelta con la tecnología de biocombustibles de segunda generación, producidos a partir de residuos lignocelulósicos forestales y agrícolas, sin que se produzca competencia alguna con los productos vegetales destinados a la alimentación. Actualmente los biocombustibles de segunda generación presentan unos costes significativamente mayores que los de primera generación debido que a todavía están en la etapa de planta piloto.

La base para la conversión de la biomasa lignocelulósica en combustibles líquidos parte de los siguientes procesos:

- Producción de gas de síntesis por gasificación. La gasificación es un proceso en el cual un material carbonoso, líquido o sólido, como por ejemplo, la biomasa reacciona con aire, oxígeno y/o vapor de agua, produciendo un gas denominado gas de síntesis, que contiene: CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub> en proporciones variables. Las temperaturas de reacción pueden llegar a ser superiores a los 1000 °C, no siendo nunca inferiores a los 600 °C.

El gas de síntesis obtenido en la gasificación de la biomasa se puede utilizar como materia prima para obtener alcanos con propiedades asimilables al diesel o la gasolina mineral. El procedimiento a seguir es la reacción Fischer-Tropsch. El proceso ocurrido durante esta reacción se resume en la ecuación siguiente:



- Producción de bioaceite por pirólisis o licuefacción. La pirólisis es una reacción de descomposición térmica en defecto de oxígeno. Este proceso puede dar lugar a productos de muy diversa naturaleza (líquidos, sólidos, gas) en función de las condiciones de reacción. Para obtener productos líquidos es necesario operar con tiempos cortos de residencia, velocidades de transmisión de calor elevadas y temperaturas moderadas (menores de 500°C). El producto de la pirólisis de biomasa, denominado bioaceite, está formado por una mezcla que puede contener más de 400 tipos de compuestos diferentes, haciendo necesario posteriores tratamientos de refinado y homogeneización para poder ser usados como combustible.

Con la finalidad de obtener mejores rendimientos hacia combustibles líquidos, los procesos de pirólisis están siendo sustituidos por procesos de licuefacción. La licuefacción no utiliza oxígeno, si no un gas reductor, que puede ser CO, H<sub>2</sub> o una mezcla de ambos (gas de síntesis), en presencia de catalizadores y en solución acuosa a alta presión (entre 100 y 300 bares) y temperaturas entre 300 y 500 °C.

- Hidrólisis para producción de monómeros de azúcar. Los procesos de tratamiento de biomasa lignocelulósica anteriormente mencionados requieren elevadas temperaturas de operación. Por el contrario, mediante procesos de hidrólisis se obtienen monosacáridos con procesos a bajas temperaturas. Estos monómeros se pueden utilizar como materia prima para obtener diversos productos químicos o como precursores de biocombustibles. Previamente a la hidrólisis, la biomasa ha de ser pre-tratada, física o químicamente, con el fin de disminuir la cristalinidad de la celulosa, aumentar el área superficial, separar la hemicelulosa de la celulosa y romper las estructuras de lignina. Tras la hidrólisis, los productos (azúcares) obtenidos se utilizan como materia prima para la obtención de biocombustibles, por ejemplo para la producción de bioetanol a partir de la fermentación de dichos azúcares.

A pesar de que el biocombustible más producido es el bioetanol, pudiéndose obtener tanto a partir de las tecnologías de biocombustibles de primera generación como de segunda generación, este presenta una serie de desventajas que están derivando en la producción de alcoholes de cadena más larga, con un comportamiento más parecido a las gasolinas convencionales. Las principales desventajas del bioetanol se pueden resumir en:

- Baja densidad energética comparada con una gasolina convencional.
- La adición de etanol incrementa la presión de vapor de la gasolina, compensándose parcialmente con el aumento del índice de octano.
- Alta afinidad por el agua, pudiendo causar problemas de corrosión en los motores y tuberías.



- Necesidad de motores adaptados para mezclas mayores del 15% de etanol.

Por el contrario, otros biocombustibles como el butanol, isobutanol y el pentanol tienen unas mejores propiedades fisicoquímicas para ser añadidos a las gasolinas convencionales sin la problemática del etanol. Entre las ventajas más destacadas:

- Mayor densidad energética, mejorando por tanto el rendimiento de los motores al necesitar menos combustible por kilómetro.
- Menor presión de vapor de la gasolina cuando se añaden estos biocombustibles.
- Baja afinidad por el agua, evitando los problemas de corrosión y mejorando el poder calorífico del combustible.
- Alto índice de octano.

Otra de las ventajas más significativas es que al aumentar el número de carbonos del alcohol, la cantidad de aire necesaria para su combustión aumenta. Debido los estándares actuales de los motores de gasolina, estos sólo pueden adaptar, hasta cierto límite, la relación aire-combustible para ajustarse a variaciones en la composición del combustible. Cuanto más cerca de la relación estequiométrica de aire-combustible (14.7 kg de aire por cada kg de gasolina) mayor eficiencia se obtiene. En la tabla 1.2 puede verse las diferentes propiedades de la gasolina convencional comparada con los biocombustibles.

**Tabla 1.2.** Comparación de las propiedades de la gasolina con la de los biocombustibles [14].

Combustible	Relación aire-combustible	Densidad Energética PCS / kJ·kg <sup>-1</sup>
Gasolina	14.7	46900
Etanol	9.0	29700
Butanol	11.2	36100
Isobutanol	11.2	36100
Pentanol	12.5	37700

Por estos motivos, el pentanol es una alternativa muy interesante a la hora de realizar mezclas de biocombustibles con gasolinas convencionales, del cual es necesario conocer en mayor profundidad sus propiedades termodinámicas, bien para optimizar los procesos productivos o para poder diseñar los nuevos "blends".

### 1.3.3. Producción del pentanol

La producción del pentanol o alcohol amílico se puede realizar de tres posibles maneras:

- Producción mediante cloración de pentano.
- Producción por hidroformilación.
- Producción metabólica de pentanol a partir de azúcares.

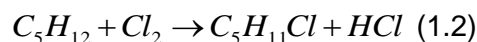
### 1.3.3.1. Producción mediante cloración de pentano

La cloración fue descubierta por Dumas [15] y sigue siendo a día de hoy uno de los métodos más utilizados para la obtención del pentanol. Para la producción del pentanol se parte del pentano, donde se deshidrata mediante HCl (ácido clorhídrico), se gasifica y finalmente se mezcla con cloro, en un ratio de 15:1. Este gas pasa a través de un horno a 120 °C, donde se produce la reacción, saliendo a una temperatura de unos 260 °C. Después de un enfriamiento rápido, la mezcla obtenida se fracciona; obteniendo por un lado HCl, pentanol y pentano.

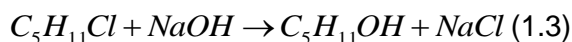
El pentanol obtenido se hidroliza en un autoclave con una solución acuosa de hidróxido de sodio en presencia de oleato de sodio. Finalmente, se realiza una purificación mediante una destilación a vapor de los distintos isómeros de pentanol obtenidos.

Las reacciones que producen son:

- Cloración del pentano:



- Hidrólisis del cloruro de amilo:



### 1.3.3.2. Producción por hidroformilación

La hidroformilación, también conocida como síntesis oxo o proceso oxo, es un proceso importante para la producción industrial de aldehídos a partir de alquenos. Esta reacción química implica la adición de un grupo formilo (-CHO) y un átomo de hidrógeno sobre un doble enlace carbono-carbono.

Para la obtención del pentanol, se han de llevar a cabo tres pasos principales:

- Hidroformilación o proceso oxo del alqueno correspondiente.
- Hidrogenación del aldehído para la obtención del alcohol.
- Destilación para la separación y purificación de los alcoholes obtenidos en el paso anterior.

### 1.3.3.3. Producción metabólica de pentanol a partir de azúcares

Una de las mayores innovaciones en el campo de los biocombustibles es la utilización de microorganismos modificados genéticamente para convertir la biomasa o sus azúcares derivados en hidrocarburos base para la producción de biocombustibles. En la naturaleza estos microorganismos han evolucionado para sobrevivir en entornos naturales competitivos, no para la producción de los productos químicos deseados por los humanos.

Para conseguir que los microorganismos produzcan estos químicos, es necesario realizar una serie de cambios genéticos y metabólicos, para que sean capaces de convertir las

moléculas de la biomasa en los combustibles líquidos deseados. En la figura 1.6 puede verse un esquema de la producción biológica del pentanol.

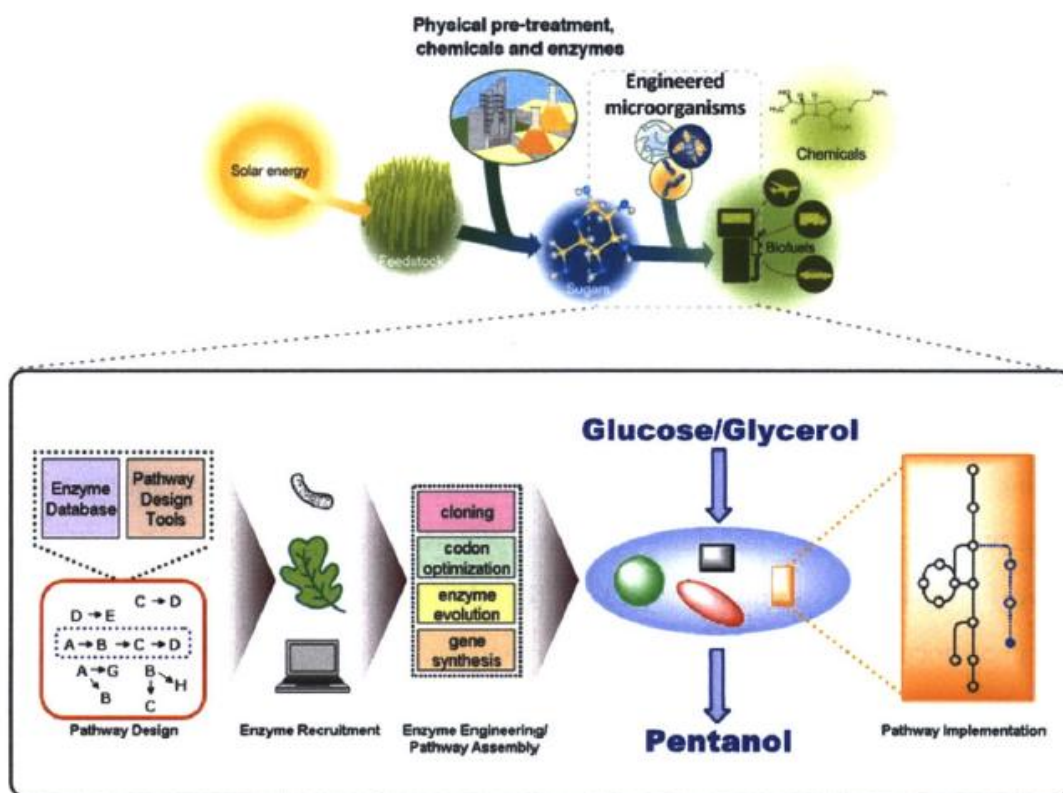


Figura 1.6. Esquema de la producción del pentanol [12].

El organismo elegido para la producción del pentanol es la *Escherichia coli*, modificada genéticamente para que sea capaz de producir directamente pentanol [12] a partir de los azúcares procedentes del tratamiento de la biomasa. Existen otras variantes de esta bacteria capaces de producir biobutanol y biodiesel, también a partir de hemicelulosa o glucosa procedente de la biomasa.

#### 1.4. Motivación y objetivos de la tesis doctoral

Como se expuso anteriormente, el uso de los biocombustibles está ampliamente apoyado por la Unión Europea para reducir la dependencia de los combustibles fósiles, reducir las emisiones de  $CO_2$  y para apoyar al sector agrícola. El ahorro de energía es una de las formas más inmediatas y rentables que tiene la UE de tratar las cuestiones energéticas clave de la sostenibilidad, la seguridad en el abastecimiento y la competitividad. Los responsables de la UE han insistido en la necesidad de aumentar la eficiencia energética como parte de los objetivos de la Directiva «20-20-20» para el año 2020, con un objetivo mínimo vinculante del 10% de biocombustibles sobre el total de gasolinas y combustible diesel.

Con la creciente adición de productos biogénicos a los combustibles, su calidad se convierte en una cuestión muy importante, siendo necesario disponer de buenos valores de referencia y mezclas bien caracterizadas. En general, las propiedades termofísicas de los

biocombustibles difieren de las de los combustibles fósiles, además los datos existentes en la literatura, adolecen generalmente de falta de información acerca de los valores de incertidumbre de la propiedad medida y de su composición química exacta careciendo así de trazabilidad metrológica.

Para poder realizar este cambio en la composición de los nuevos combustibles se requiere una sólida estructura metrológica en su sentido más amplio para poder asegurar la calidad de los nuevos biocombustibles a través de la compleja cadena de producción, transporte, distribución y uso; requiriendo el conocimiento preciso y fiable de un amplio abanico de datos experimentales.

Es por ello, que la presente tesis doctoral forma parte de un proyecto mucho más amplio para el estudio y caracterización termofísica de mezclas de biocombustibles líquidos y gaseosos con hidrocarburos de referencia convencionales. En el caso particular de esta tesis, se realizará la caracterización de los biocombustibles líquidos con hidrocarburos de referencia convencionales, siendo los objetivos principales los siguientes:

- Conocimiento del comportamiento termodinámico de las fases líquida y vapor (presión de vapor, composición de ambas fases) de los nuevos combustibles líquidos para resolver problemas de transporte, almacenamiento, seguridad y funcionamiento en motores térmicos.
- Conocimiento del comportamiento termodinámico de los nuevos 'blends' con biocombustibles líquidos a través de mezclas binarias y ternarias de los mismos con hidrocarburos fósiles de referencia para lograr modelizar y correlacionar las propiedades estudiadas. De esta manera se podrá realizar una predicción de las propiedades termodinámicas de mezclas más complejas y obtener correlaciones puramente termodinámicas en otras condiciones de trabajo.

La metodología seguida consiste en determinar, para las diferentes mezclas, todas las propiedades termodinámicas que permiten las técnicas experimentales disponibles. Estos datos experimentales de alta precisión y exactitud, serán tratados matemáticamente con las ecuaciones y modelos termodinámicos apropiados para su completa caracterización, extendiendo su validez a otras condiciones mediante correlaciones y modelos predictivos. En el caso concreto de esta tesis doctoral, se realizará el estudio de las propiedades termodinámicas siguientes:

- Energía de Gibbs de exceso, obtenida a partir de los datos de equilibrio líquido-vapor isoterma.
- Entalpía de exceso, medidas directamente a partir de un calorímetro de flujo cuasi-isoterma.
- Entropía de exceso, calculada a partir de las dos anteriores.

Estas tres propiedades termodinámicas son necesarias para la realización de los balances de energía y exergía, que permiten determinar las ineficiencias de los procesos y por tanto son un paso necesario para la mejora en los rendimientos energéticos.

Antes de comenzar a medir y caracterizar los combustibles líquidos con componentes renovables y no renovables, primero es necesario definir una gasolina base, es decir, unos hidrocarburos de referencia. Los hidrocarburos elegidos son:

- Parafinas: n-hexano y n-heptano
- Isoparafinas: isooctano
- Cicloparafinas: ciclohexano
- Olefinas: 1-hexeno
- Aromáticos: 1,2,4-trimetilbenceno y tolueno

Los aditivos oxigenados de origen renovable serán de tipo alcohol, concretamente el 1-pentanol y el 2-pentanol.

El estudio comprenderá la determinación del equilibrio líquido-vapor isoterma de los sistemas binarios tipo alcohol + hidrocarburo y alcohol + hidrocarburo + hidrocarburo para el sistema ternario medido 40 °C.

Los datos experimentales obtenidos, serán reducidos aplicando la ecuación de Margules y los modelos Wilson, NRTL y UNIQUAC para la obtención de los parámetros de la función de Gibbs de exceso.

Siguiendo con la medida de las propiedades de exceso, se obtendrán los datos de la entalpía de exceso ( $H^E$ ) para las mismas mezclas binarias a las temperaturas de 25°C y 40°C y a presión atmosférica. La técnica utilizada será el calorímetro de flujo cuasi-isoterma.

Todos los resultados experimentales obtenidos serán ajustados en función de la composición mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo de NRTL.

Los resultados obtenidos beneficiarán, desde el punto de vista científico y técnico, a la industria de los combustibles de automoción en el desarrollo de nuevas gasolinas reformuladas, así como a los productores de biocarburantes. Como se ha señalado, la incidencia del sector de automoción en el medio ambiente, ha llevado a la industria del petróleo a modificar sus procesos de producción de gasolinas y de gasóleos, elaborando productos más competitivos y menos contaminantes para dar cumplimiento a las Directivas Europeas en materia de medio ambiente y política energética. Existe un gran interés en la reducción de los contaminantes emitidos por los vehículos, tanto por los gases de combustión como por las pérdidas debidas a la evaporación.

Los datos experimentales obtenidos en este trabajo, permitirán obtener un conocimiento altamente preciso y fiable de las funciones termodinámicas claves para cualquier estudio energético y aplicado a estos sistemas fluidos multicomponentes, y siendo también utilizados para la actualización de las bases de datos que forman parte de las librerías de los programas de simulación empleados en la industria. La baja incertidumbre de las técnicas utilizadas permitirá la utilización de estos datos como valores de referencia, necesidad puesta de manifiesto en el primer encuentro de Laboratorios Nacionales de Metrología (BIOFUELS 2008- Estrasburgo).

Como se ha mencionado anteriormente, el fomento de las energías renovables pretende contribuir a la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero, pero hasta que alcancen un amplio desarrollo, los combustibles fósiles seguirán siendo la principal fuente de energía primaria. Debido a esto, es necesario contar con otra alternativa para lograr mitigar las emisiones de CO<sub>2</sub>. Esta tecnología es la Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC), que permite la utilización de dichos combustibles fósiles de forma sostenible, confinando de forma estable y segura en el subsuelo el CO<sub>2</sub> emitido.

La captura es el primer paso para secuestrar el  $\text{CO}_2$  de una corriente de gases de combustión en la generación de energía. Esto significa disponer del  $\text{CO}_2$  de forma aislada para poder transportarlo y confinarlo. Dependiendo de la parte del proceso en la que se produzca dicha captura, se habla de captura en postcombustión o captura en precombustión. La captura en postcombustión, se aísla el  $\text{CO}_2$  directamente de la corriente de gases una vez que se ha producido la combustión.

La tecnología más utilizada para la captura de  $\text{CO}_2$  de una corriente de gases de combustión es la absorción. En ella, se aprovecha la acidez del  $\text{CO}_2$  para que a través de una reacción química con una base (aminas), aislar el  $\text{CO}_2$  del resto de los gases de combustión.

La absorción química con aminas (monoetanolamina o similares) tiene como principal inconveniente para su uso en centrales de generación de energía, el efecto corrosivo de la amina debido al exceso de oxígeno, la pérdida de absorbente causada por su reacción con otros productos de combustión como óxidos de nitrógeno y azufre, y el elevado consumo energético en el proceso de regeneración.

Como parte de la presente tesis, y debido al amplio interés y desarrollo de la tecnología CAC, se ha realizado una estancia breve en el Instituto de Química de Clermont-Ferrand (Francia) donde se han medido las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de aminas y  $\text{CO}_2$ , con la finalidad de familiarizarse con las técnicas calorimétricas utilizadas y posteriormente adaptar el calorímetro de nuestro laboratorio para medir las entalpías de mezcla de dichas disoluciones.

## 1.5. Estructura de la memoria

En este capítulo se ha realizado una exposición de los objetivos de la presente Tesis Doctoral, para proseguir con una visión actual de la problemática en el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero. También se muestra una alternativa a los combustibles fósiles para la disminución de las emisiones de  $\text{CO}_2$ , los biocombustibles y el gran potencial y desarrollo que están experimentando en los últimos años. Para finalizar, se expone y justifica el previsible futuro del pentanol como aditivo oxigenado para la reformulación de las biogasolinas.

En el capítulo 2 se describe la técnica experimental para la determinación del Equilibrio Líquido Vapor isoterma de mezclas líquidas multicomponentes. Se detalla el procedimiento experimental de medida y el posterior tratamiento de los datos experimentales. También se incluyen en este capítulo las mejoras realizadas al equipo para optimizar el proceso de medida.

En el capítulo 3 se presentan los resultados experimentales obtenidos del equilibrio líquido-vapor isoterma para las mezclas alcohol + hidrocarburo, objeto de este estudio. Se recogen tabulados y graficados los valores medidos de las presiones de vapor de los compuestos puros y los datos de equilibrio líquido-vapor de las mezclas binarias y ternaria estudiadas. También se recogen los ajustes con diferentes ecuaciones y modelos así como las gráficas de presión frente a composición, energía de Gibbs de exceso y los residuos (diferencia entre el valor experimental y el valor calculado con las ecuaciones de ajuste). Finalmente se

valoran los resultados obtenidos y siempre que ha sido posible, se ha realizado la comparación de los datos experimentales obtenidos con datos bibliográficos.

En el capítulo 4 se expone detalladamente la técnica para la determinación de la entalpía de exceso de las mezclas fluidas multicomponentes mediante el calorímetro de flujo isotermodesarrollado en nuestro laboratorio, las ecuaciones de ajuste de los datos obtenidos, la calibración química del equipo mediante sistemas binarios ampliamente conocidos y finalmente un estudio de incertidumbres del equipo.

En el capítulo 5 se recogen los valores experimentales de la entalpía de exceso de los sistemas binarios estudiados. La presentación de los datos se hace mediante tablas y gráficos. Se incluyen también los resultados de los ajustes con las diferentes ecuaciones y modelos de correlación de la entalpía de exceso, así como los residuos obtenidos de estos ajustes. Al igual que con los datos de equilibrio líquido-vapor, se valoran los resultados obtenidos incluyendo una comparación de los datos experimentales con datos bibliográficos cuando ha sido posible.

En el capítulo 6 se presentan tabuladas y graficadas las tres funciones de exceso, dos de ellas ( $H^E$  y  $G^E$ ) provienen de capítulos anteriores, mientras que la función  $TS^E$  se ha calculado a partir de las anteriores para así completar el estudio termodinámico de los sistemas binarios, comparando el comportamiento de los mismos.

En el capítulo 7 se detalla el trabajo realizado durante la estancia en el Instituto de Química de Clermont-Ferrand, donde se operó con un calorímetro de flujo Setaram BT2.15, utilizado para medir la entalpía de mezcla de disoluciones acuosas de aminas y  $CO_2$ , estos sistemas son de gran importancia en el estudio de la captura y almacenamiento de  $CO_2$ , que supone una estrategia diferente para reducir las emisiones del mismo.

Se finaliza la presente memoria con el capítulo 8 dedicado a las conclusiones.

Todos los capítulos de la memoria se acompañan de un apartado dedicado a las referencias bibliográficas consultadas.

Como resulta perceptivo para la "mención internacional" de la presente tesis doctoral, en el capítulo "summary" se presenta un resumen en inglés de este trabajo en el que se recogen los objetivos, la metodología, los resultados y las conclusiones.

## 1.6. Referencias

- [1] <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/index.html> (09/09/2014)
- [2] IEA (International Energy Agency). "CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion" Edición 2013.
- [3] European Commission. "Progress Towards Achieving the Kyoto and EU 2020 Objectives". COM(2013) 698. 2013.
- [4] D. Glenister. "Entendiendo la producción sostenible de biocombustibles: Directiva de la UE sobre energías renovables e iniciativas internacionales para verificar la sostenibilidad". SGS. 2011.

- [5] Naciones Unidas. "Report of the World Commission on Environment and Development". 1987.
- [6] Naciones Unidas. "*Protocolo de Kioto de la convención marco de la Naciones Unidas sobre el cambio climático*". 1998.
- [7] COP18. UN Climate Change Conference. <http://www.cop18.qa/> (12/09/2014).
- [8] Unión Europea (2008). "*Eficiencia energética: alcanzar el objetivo del 20%*". COM(2008) 772.
- [9] Unión Europea (2006). "*Estrategia de la UE para los biocarburantes*". COM(2006) 34. 2006.
- [10] Unión Europea (2009). Directiva 2009/28/CE. "*Fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables*".
- [11] A. Lappas, E. Heracleous. "*Handbook of Biofuels Production, Process and Technologies*". Woodhead Publishing. 2010.
- [12] Hsien-Chung Tseng (2011). "*Production of Pentanol in Metabolically Engineered Escherichia coli*". Massachusetts Institute of Technology. PhD.
- [13] <http://www.alconoa.com.ar/Proceso.html> (20/09/2014)
- [14] R. Perry, D. Green. "*Perry's Chemical Engineers' Handbook*". McGraw-Hill, New York. 2007.
- [15] F. Asinger, H. M. E. Steiner. "*Paraffins Chemistry and Technology*". Pergamon Press. 1967.



# DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

2.1. Introducción.....	23
2.2. Descripción de la técnica experimental utilizada para la determinación del equilibrio líquido-vapor.....	24
2.2.1. Sistema de inyección.....	25
2.2.2. Celda de equilibrio.....	27
2.2.3. Sistema de medida de presión.....	27
2.2.3.1. Medidor de presión.....	29
2.2.3.2. Celda de presión diferencial e indicador de cero.....	30
2.2.3.3. Controlador manual de presión.....	30
2.2.4. Sistema de control y medida de la temperatura.....	30
2.2.5. Sistema de vacío.....	31
2.3. Mejoras realizadas en el equipo.....	31
2.4. Desgasificación de los compuestos puros.....	33
2.5. Procedimiento de medida del equilibrio líquido-vapor isoterma.....	36
2.6. Reducción termodinámica de los datos de equilibrio líquido-vapor.....	38
2.6.1. Cálculo de los coeficientes de actividad.....	40
2.6.2. Cálculo de la energía de Gibbs de exceso.....	41
2.6.2.1. Ecuación de Margules.....	42
2.6.2.2. Modelo de Wilson.....	42
2.6.2.3. Modelo NRTL.....	44
2.6.2.4. Modelo UNIQUAC.....	45
2.6.3. Método de Barker.....	47
2.7. Referencias.....	50



## 2.1. Introducción

El conocimiento del equilibrio entre fases, en este caso el equilibrio líquido-vapor, nos va a permitir la determinación de manera directa de la función energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ), siendo esta propiedad fundamental tanto en la formulación de modelos teóricos de comportamiento de mezclas como en la aplicación directa en el ámbito industrial, en procesos de destilación, absorción o extracción. El cálculo de esta propiedad de exceso ( $G^E$ ) junto con la obtención directa de entalpía de exceso ( $H^E$ ), medida con un calorímetro de flujo cuasi-isotermo, nos va a llevar a la obtención de otra propiedad de exceso de gran interés, la entropía de exceso ( $S^E$ ), completando así el comportamiento termodinámico de los sistemas fluidos multicomponentes.

La determinación de datos de equilibrio líquido-vapor de una mezcla de fluidos requiere, por un lado, de la determinación de la temperatura y la presión a la que sucede el equilibrio termodinámico, y por otro, de la obtención de la composición de las fases líquida y vapor en equilibrio.

Existen diversas técnicas experimentales para la determinación del equilibrio líquido-vapor. A continuación se describirán brevemente las técnicas utilizadas en la actualidad y en profundidad la técnica utilizada en este trabajo para la medición del equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias y ternarias.

Los métodos para la determinación experimental del equilibrio líquido-vapor han sido descritos ampliamente en la literatura, (Hala [1]; Abbott [2]; Malanoski [3]; Raal [4]; Wier [5]) considerándose los siguientes:

- Métodos de destilación
- Métodos dinámicos o de recirculación
- Método de flujo
- Método estático

La elección de uno u otro método está determinada principalmente por el tipo de datos de equilibrio que se quieran obtener (isobáricos o isotérmicos), por el rango de presiones y temperaturas de trabajo, y por la propia naturaleza del sistema del que se quiere obtener los datos de equilibrio. Los tres primeros métodos son utilizados para la obtención de datos isobáricos mientras que el último es para datos isotérmicos.

En el método estático, la mezcla se carga en un recipiente cerrado al que previamente se le ha hecho el vacío. El recipiente se introduce en un baño termostatizado y se agita hasta que se establece el equilibrio entre el líquido y el vapor. A diferencia de lo que ocurre en los métodos dinámicos, el estado final es un estado de verdadero equilibrio termodinámico.

Además de evacuar previamente la celda de equilibrio y todo el circuito necesario para la medición de la presión de vapor, también se requiere desgasificar los compuestos puros que se inyectarán en la celda de equilibrio. Algunos métodos estáticos desgasifican la mezcla una vez inyectados en la celda de medida, determinando posteriormente la composición de la misma mediante el análisis de la muestra, pero es posible obtener mejores resultados cuando se inyectan cantidades conocidas de los compuestos puros previamente desgasificados, determinando la composición de ambas fases a partir del cálculo de las cantidades inyectadas.

De acuerdo con el teorema de Duhem [6], con el conocimiento de las variables intensivas de presión y temperatura, junto con las cantidades totales de los componentes presentes en la mezcla, se pueden calcular el resto de las variables del equilibrio, con lo que no es necesario conocer la composición de la fase vapor. Una vez conocidas las masas de los compuestos que se introducen en la celda por medio de un balance de materia, podemos conocer la composición de la fase líquida y mediante un proceso de cálculo iterativo se calcula la composición de la fase vapor. Por tanto, las únicas medidas necesarias son la temperatura y presión de la celda y las masas de los compuestos puros inyectadas en la celda para formar la mezcla, dichas medidas pueden realizarse con una incertidumbre muy baja por lo que resulta una técnica más precisa que otras.

Entre los numerosos aparatos que utilizan el método estático se encuentran los debidos a McGlashan y Williamson [7] en 1961, el desarrollado por Marsh [8] en 1968, el de Tucker [9] en 1981, el diseñado por Holldorff y Knapp [10] en 1988, el debido a McKeygue y Gulari [11] en 1986, el de Wilding [12] en 1987, y el de Gaube [13] en 1996.

## **2.2. Descripción de la técnica experimental utilizada para la determinación del equilibrio líquido-vapor**

La técnica empleada en este trabajo para la determinación experimental del equilibrio líquido-vapor (ELV) está basada en un método estático de medida isoterma de la presión total. El equipo experimental ha sido construido de acuerdo al diseño original de Van Ness y sus colaboradores (Gibbs et al. [14]; Dielsi et al. [15] (1978)). La puesta a punto y la medida de los primeros sistemas binarios se describen en una tesis doctoral anterior (Montero (1996) [16]). La mejora de la técnica de medida y su adaptación para sistemas ternarios dio lugar a otra tesis doctoral (Segovia (1997) [17]) y fue utilizada en dos tesis doctorales más (Chamorro (1998) [18], Alonso-Tristán (2001) [19]).

La técnica utilizada es de muy alta precisión, calibrando los instrumentos empleados periódicamente, asegurando así la trazabilidad de las medidas a patrones internacionales. El diagrama del equipo se representa en la figura 2.1, donde se indican los elementos de los cuales consta el mismo.

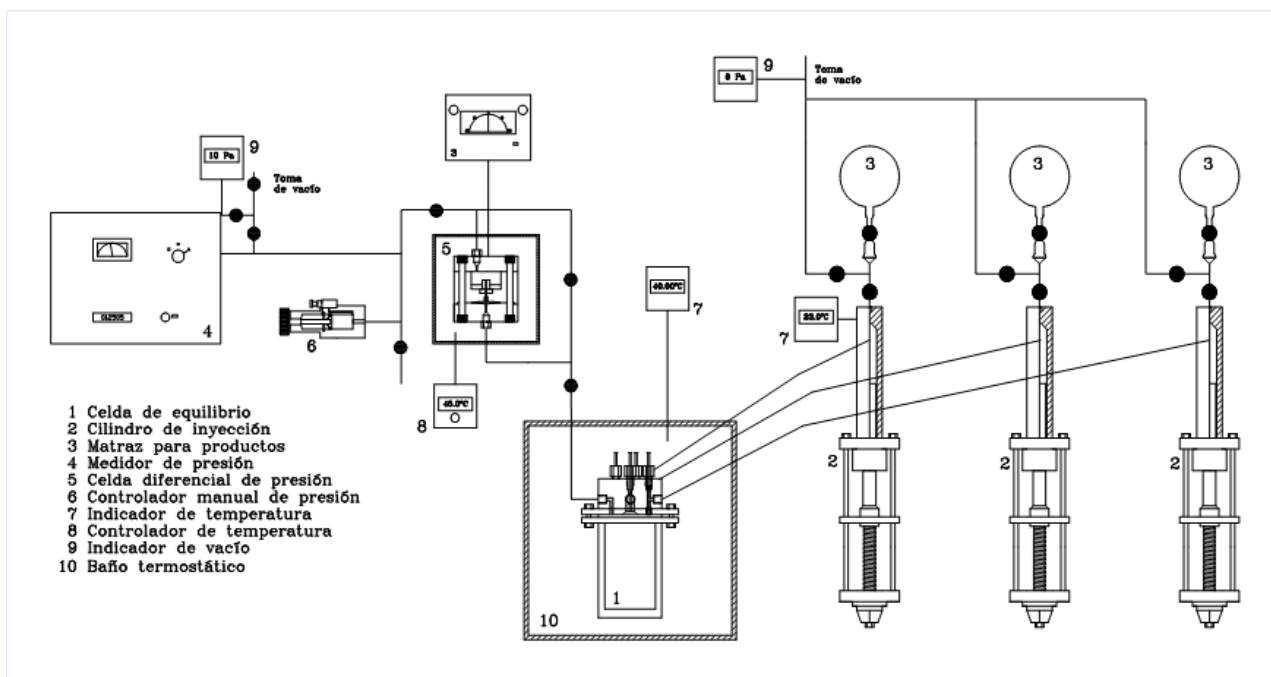


Figura 2.1. Esquema de funcionamiento del equipo de medida del equilibrio líquido-vapor.

El equipo consta de cinco partes principales bien diferenciadas entre sí que se describirán en profundidad en los siguientes apartados. Estas partes son las siguientes:

- Sistema de inyección.
- Celda de equilibrio.
- Sistema de medida de la presión.
- Sistema de medida y control de la temperatura.
- Sistema de vacío.

### 2.2.1. Sistema de inyección

Para la preparación de las mezclas, se calculan previamente los volúmenes necesarios de cada componente puro para barrer el rango de composiciones. El procedimiento para barrer las distintas composiciones consiste en inyectar unos 50 mL del primer componente en la celda de equilibrio, a continuación se van añadiendo volúmenes conocidos del segundo componente para obtener las distintas composiciones molares, barriendo de 0.05 en 0.05 molar hasta una composición de 0.6. Siendo necesario conocer datos de densidad y temperatura para el cálculo de los volúmenes a inyectar.

El equipo dispone de tres bombas de desplazamiento positivo para la inyección de volúmenes conocidos de los componentes puros a medir. Por ello el equipo está preparado para medir compuestos puros, mezclas binarias y ternarias. Los cilindros utilizados son de la marca Ruska, modelo 2200-801, de 100 mL de capacidad y graduados en intervalos de 0.01 mL. En la figura 2.2 se puede ver la fotografía del sistema de inyección.



**Figura 2.2.** Bombas de desplazamiento positivo para la inyección de los compuestos puros.

Cada uno de los cilindros posee un transductor de presión (Druck, modelo PTX-1400), que permite la lectura en cada instante de la presión del líquido en el interior del cilindro. Para poder determinar las masas de producto inyectadas en la celda de medida, es necesario conocer la temperatura de la bomba, para ello se mide la temperatura de cada cilindro mediante una termorresistencia de platino Pt100, que está conectada a una unidad de adquisición de datos Agilent 34970A. Los cilindros no están termostatados, pero al poseer una gran inercia térmica no se ven afectados por cambios rápidos en la temperatura del laboratorio. Los cambios más lentos en la temperatura ambiente del laboratorio están amortiguados al disponer de climatización permanente.

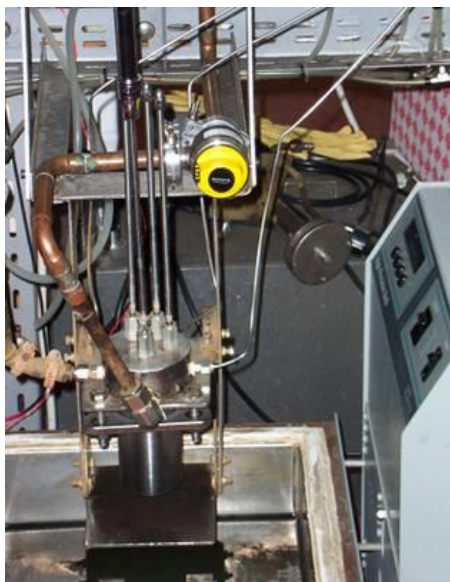
Los compuestos puros, previamente desgasificados, se encuentran en matraces de 1000 mL conectados a las bombas mediante un sistema de válvulas que permite el llenado de las mismas. Para poder realizar el llenado de los cilindros, es necesario hacer vacío en todo el sistema. Por ello, las bombas se encuentran conectadas mediante una serie de válvulas al sistema de vacío. El nivel de vacío que se logra en la instalación está en torno a los 0.5 - 0.6 Pa. Una vez llenados, la presión de los cilindros se ajusta empleando una llave, haciendo que la presión del cilindro sea la misma al comienzo y al final de las sucesivas cargas, esperando entre lecturas el tiempo suficiente para que se haya alcanzado el equilibrio térmico. Los volúmenes inyectados se determinan por diferencia.

El llenado de la celda de medida se realiza mediante unos tubos que conectan las bombas con la celda de medida. Las válvulas utilizadas son de tipo aguja y están instaladas en la tapa de la celda de medida.

Los cilindros de inyección se han calibrado en el propio laboratorio mediante la pesada de la masa de fluido inyectado en una carga. Como fluido para la calibración se ha empleado agua en las condiciones normales de trabajo (presión y temperatura). La balanza que se ha utilizado es de la marca Mettler modelo AE260S de 1 mg de precisión, siendo las incertidumbres debidas al volumen inyectado de  $\pm 0.03$  mL.

### 2.2.2. Celda de equilibrio

La celda de equilibrio está formada por una vasija de acero inoxidable, con una capacidad de 180 mL, en cuyo interior se encuentra un agitador magnético operado externamente para asegurar una rápida mezcla de los componentes puros. La tapa de la vasija es fija, uniéndose esta por medio de una brida y una junta tórica (Kalrez (perfluoroelastómero)) para garantizar la estanquidad y poder montar y desmontar la celda cuando sea necesario.



**Figura 2.3.** *Detalle de la celda de equilibrio.*

En la figura 2.3 se puede ver la celda de equilibrio completa, donde se puede apreciar las tres válvulas de aguja que permiten la entrada de los componentes puros a la celda de medida, una válvula de plato que conecta la celda con el sistema de vacío y por último la tubería que conecta la celda de equilibrio con el medidor de presión diferencial y la vasija de acero inoxidable.

La estanqueidad de las válvulas se consigue mediante una empaadura de teflón en el vástago de la válvula. La empaadura propiamente dicha está constituida por una serie de anillos de teflón que se comprimen mediante un casquillo de acero que rosca en la tapa. El cierre de la válvula se realiza en el extremo, que termina en forma de cono, mediante una junta de teflón situada en el asiento de la válvula, el cual es accesible por la parte inferior de la tapa.

### 2.2.3. Sistema de medida de presión

La medida de la presión de vapor se realiza de manera indirecta, ya que así evitamos el contacto de los productos con el medidor de presión tipo Bourdon utilizado. El medidor de presión está aislado de la celda de medida por medio de una celda de presión diferencial. En la figura 2.4 se pueden ver los principales equipos que forman este sistema.



**Figura 2.4.** Sistema de medida de la presión.

Para realizar las medidas se procede de la siguiente manera: primero, abrimos la válvula que comunica la celda de equilibrio con la celda de presión diferencial, a continuación se compensa la presión de la otra cara de la celda de presión diferencial introduciendo aire hasta llegar al equilibrio. Mediante un indicador de cero, detectamos la posición de la membrana de la celda de presión diferencial, mostrando el punto en el cual la membrana está en equilibrio. Para realizar el ajuste fino de la presión del aire utilizado para compensar la presión de vapor en la otra cara de la celda de presión diferencial, se emplea un controlador manual de presión de volumen variable, cambiando el volumen total de la cámara de compensación.

Uno de los problemas que se puede presentar en el sistema de medida de presión es la condensación del vapor de la mezcla en el conducto que une la celda de equilibrio con la celda de presión diferencial y también en la propia celda de presión diferencial. Esto se debe a que la celda de equilibrio es la única que está sumergida en el baño isoterma, estando el resto de los elementos en el exterior, sometidos a las condiciones ambientales de temperatura, normalmente menores que la del baño.

Para evitar que ocurra esta situación, el equipo tiene implementado un sistema de control de temperatura en la celda de presión diferencial y en el conducto que une la celda de equilibrio con la celda de presión diferencial. Este sistema consiste en unas bandas calefactoras envolventes que cubren completamente todos estos elementos. De esta manera, no queda ningún punto frío en el sistema que pueda provocar la condensación del vapor. La temperatura de las bandas calefactoras se fija al menos 5 °C por encima de la temperatura de medida en la celda de equilibrio. El límite máximo de temperatura de utilización de la celda de presión diferencial esta en torno a los 55 °C, a partir de la cual se pierde con facilidad el cero en el indicador de presión diferencial. La temperatura de las bandas se regula utilizando sondas de temperatura y un controlador para cada una de las partes, siendo la regulación independiente en el conducto y en la celda de presión diferencial.

A continuación se detallan las características técnicas de los principales elementos que forman el sistema de medida de la presión.



### 2.2.3.1. Medidor de presión.

La medida de la presión se realiza mediante un manómetro diferencial de presión tipo Bourdon. La referencia del medidor de presión está conectada al sistema de vacío por lo que el equipo mide presiones absolutas. Este sistema de medida de la presión no es un patrón primario, pero tiene una exactitud comparable con estos. El aparato consta de dos partes básicas, una cápsula Bourdon y el sensor de lectura óptico de fotodetectores de silicio. La cápsula permanece a una temperatura constante de 49 °C para evitar la influencia de las variaciones de la temperatura ambiente.

El tubo Bourdon está construido en cuarzo y tiene las siguientes ventajas: es el material elástico más perfecto que se conoce, no presenta histéresis ni fatiga mecánica, es resistente a la corrosión, tiene un coeficiente de dilatación térmica muy bajo y produce una rápida respuesta comparado con los patrones primarios de presión.

El medidor de presión diferencial es de la marca Texas Instruments, modelo PPG-149, con cápsula Bourdon de cuarzo tipo 801. En la tabla 2.1 se resumen las características de este equipo.

**Tabla 2.1.** Características del medidor de presión diferencial.

Intervalo de medida	1Pa - 125 kPa
Resolución	1 Pa
Repetibilidad mecánica	0.0005 % fondo de escala
Incertidumbre debida al control de la temperatura de cápsula	0.0065 % lectura

La calibración del equipo se ha realizado utilizando un patrón primario, una balanza neumática de pesos muertos. Las constantes del pistón-cilindro y las masas son trazables a patrones internacionales y la exactitud es mejor del 0.0035 % de la lectura ó 0.7 Pa (el mayor de los valores). La incertidumbre total del sistema utilizado es mejor a  $\pm 5$  Pa

Para utilizar este medidor de presión diferencial tipo Bourdon como medidor de presión absoluto, se hace necesario conectar un instrumento de lectura de la presión de referencia, para ello se ha utilizado un medidor de vacío tipo Pirani, marca Leybold Vacuum, modelo TTR 91S, con las características que se indican en la tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Características del medidor de vacío.

Intervalo de medida	0.05 - 100000 Pa
Incertidumbre en la medida	15 % en el rango 0.1 a 10000 Pa
	50% en el rango 0.05 - 0.1 Pa
	50% en el rango 10000 - 100000 Pa
Repetibilidad	2 % en el rango 0.1 - 10000 Pa

### **2.2.3.2. Celda de presión diferencial e indicador de cero**

La celda de presión diferencial consiste en un medidor de presión que tiene como elemento sensible un diafragma. Está asociado un transductor de presión, formado por un circuito magnético, de manera que la deformación del diafragma hace variar la inductancia del circuito. La misión de esta celda no es medir la presión directamente, sino separar físicamente la celda de equilibrio y el medidor de presión tipo Bourdon, por lo que indica cuándo la presión de las dos cámaras es la misma. Para detectar la deformación del diafragma cuándo las dos cámaras de las celdas están en equilibrio se utiliza un transductor de presión y el indicador de cero.

Después de realizar cualquier medida se comprueba el cero de la celda de presión diferencial. Para ello se comunica mediante una válvula y una serie de tuberías los dos lados de la celda de presión diferencial, igualando la presión en ambos lados de la celda y comprobando el indicador de cero.

La celda de presión diferencial es de la marca Ruska, modelo 2413-705 y el indicador de presión diferencial o indicador de cero es también de la marca Ruska, modelo 2416-711.

### **2.2.3.3. Controlador manual de presión**

Para lograr el equilibrio de la presión en las dos cámaras de la celda de presión diferencial se emplea un controlador manual de presión de volumen variable. Este sistema está formado por un conjunto cilindro-pistón, siendo la presión máxima de operación 7 MPa y permite ajustar la presión del circuito con una precisión de 1.75 Pa. Este controlador es de la marca Ruska, modelo 3893-801.

### **2.2.4. Sistema de control y medida de la temperatura**

La celda de equilibrio se encuentra inmersa en un baño termostático de gran estabilidad. La temperatura de baño se controla y monitoriza mediante un controlador, que permite fijar el punto de consigna, y una termorresistencia de platino Pt100 para la lectura de la temperatura, calibrada mediante un puente de resistencias (modelo ASL F250), con una resolución de 1 mK y una incertidumbre de  $\pm 10$  mK. El fluido de trabajo empleado es agua.

El baño termostático es de la marca Hart Scientific, modelo 6020 en la tabla 2.3 se pueden ver las características principales.

**Tabla 2.3.** Características del baño termostático.

Volumen del fluido de trabajo	25 L
Intervalo de temperatura	20 - 200 °C
Estabilidad con agua a 25 °C	±0.0005 °C
Estabilidad con agua a 60 °C	±0.001 °C
Gradientes de temperatura	±0.01 °C max

---

### 2.2.5. Sistema de vacío

En la medida del equilibrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes, se hace necesario el conocimiento exacto de la composición de la mezcla. Por ello, la existencia de otros compuestos en el equipo o gases no condensables como el aire, modifica los valores de presión de vapor al producirse una contaminación de la mezcla. Debido a esto, se hace necesaria la instalación de un sistema de vacío que evacue todo el equipo hasta niveles de vacío de 0.5 - 0.6 Pa en la entrada de la bomba, antes de proceder al llenado de los cilindros y la celda de equilibrio. El circuito de vacío dispone de una trampa de nitrógeno líquido antes de la bomba de vacío para poder condensar todos los residuos que pudiera haber en el circuito y así evitar que lleguen a la bomba, pudiendo llegar en caso contrario a dañar dicha bomba.

Otra razón para disponer de este sistema de vacío es la necesidad de una presión de referencia lo suficientemente baja ( $\leq 1$  Pa) como para poder medir presiones absolutas con el medidor de presión diferencial tipo Bourdon.

La bomba de vacío utilizada es una bomba rotativa de dos etapas marca Edwards, modelo E2M8, con un flujo volumétrico nominal de  $9.5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$  y una presión final de 0.025 Pa.

### 2.3. Mejoras realizadas en el equipo

Durante la medida de los sistemas, se ha introducido una mejora en el equipo que consiste en la colocación de un transductor de presión directamente en la celda de equilibrio, viendo a tiempo real la variación de la presión.

Posteriormente esta mejora se utilizará para la medición del equilibrio líquido-vapor isoterma, pudiendo medir la presión de vapor directamente en la celda y así evitar el uso de la celda de presión diferencial y el medidor de presión diferencial tipo Bourdon. En la figura 2.5 puede verse el nuevo transductor de presión y su implantación en el equipo de medida.



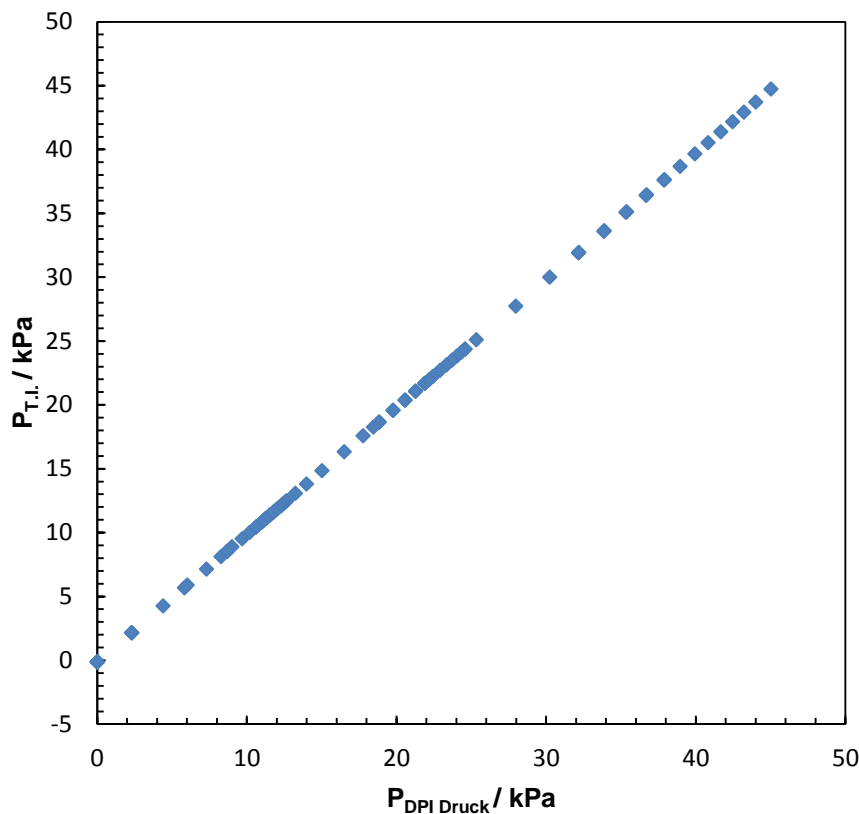
**Figura 2.5.** Detalle de las mejoras del equipo de medida del equilibrio líquido-vapor. Izquierda: transductor de presión; Derecha: Indicador multifunción de presión.

Realizar las mediciones de la presión con esta mejora presenta las siguientes ventajas:

- No se producen pequeñas pérdidas de vapor, ya que el sensor está directamente en la celda de equilibrio. Estas pérdidas de vapor se producen cuando se conectan las dos caras de la celda diferencial de presión para comprobar que la presión está en equilibrio. Posteriormente, se cierra la válvula que comunica la celda de equilibrio con la celda diferencial de presión y se evacúa todo el sistema para realizar la siguiente medida, siendo en ese momento donde se pierde una pequeña cantidad de vapor que afecta a la composición de la mezcla y que se corrige en el cálculo.
- Al tener el sensor directamente en la celda de equilibrio, se puede observar cuando se ha alcanzado el equilibrio. Cuando no se disponía de este instrumento había que esperar un tiempo prudencial (aproximadamente 20 min por cada punto) para asegurar que se había alcanzado el equilibrio. Con este sistema se reduce el tiempo de espera (aproximadamente a la mitad) y, por tanto, el tiempo necesario para llevar a cabo toda la serie de medidas, reduciendo también la posibilidad de entrada de aire al sistema.

El equipo utilizado es un indicador multifunción de presión, marca Druck, modelo DPI 145 al que se le conecta un sensor de presión modelo PDCR-910-1422, calibrado en el rango de presiones de 0.035 a 2 bar. Este sensor ha sido calibrado por Druck Standards Laboratory viniendo con su correspondiente certificado de calibración.

Debido a que la calibración se ha realizado en unas condiciones de temperatura diferente a las de operación del equipo (el sensor de presión está calibrado a 20 °C y la temperatura de operación es de 40 °C), el sensor presenta una desviación, con lo que se hace necesario recalibrarlo a 40 °C y calcular la ecuación de calibración, utilizando el medidor de presión diferencial tipo Bourdon. En la figura 2.6 se puede ver la relación de los puntos obtenidos con el transductor de presión y los puntos experimentales obtenidos con el medidor de presión diferencial tipo Bourdon.



**Figura 2.6.** Comparación entre la presión obtenida con el medidor de presión diferencial y el transductor de presión.

Para la calibración se ha utilizado una ecuación de segundo grado (ecuación 2.1), calculando los parámetros de ajuste por mínimos cuadrados, haciendo mínima la diferencia entre la presión obtenida con el medidor de presión diferencial de presión tipo Bourdon y la presión obtenida con el transductor de presión.

$$P = A + Bx + C^2x \quad (2.1)$$

Donde A, B y C son los parámetros de ajuste calculados por mínimos cuadrados y x es la presión obtenida por el transductor de presión. En la tabla 2.4 se pueden ver los parámetros de ajuste obtenidos para este trabajo así como la desviación cuadrática media y la máxima desviación.

**Tabla 2.4.** Parámetros de ajuste para la calibración del transductor de presión.

A	B	C	rms P / Pa	Max  P  / Pa
0.1234	0.8581	0.3814	0.0098	0.0474

## 2.4. Desgasificación de los compuestos puros

Una de las fuentes de error más importantes de este método de medida es la debida a una incompleta desgasificación de los compuestos puros. No existe ningún método general de comprobación de una desgasificación completa, por ello debemos recurrir a la experiencia, a

la repetibilidad de las pruebas y a la comparación de las presiones de vapor de los compuestos puros medidos con los datos disponibles en la bibliografía.

La desgasificación consiste en la eliminación de los compuestos más volátiles y los gases no condensables de un líquido. Estos compuestos están en muy baja concentración y deben ser eliminados. El proceso consiste en una rectificación a vacío con reflujo total, de modo que existe un enriquecimiento en compuestos volátiles en la cabeza de la columna, siendo eliminados estos a través de una línea de vacío. Este método de desgasificación está basado en el propuesto por Van Ness et al. [20], con algunas modificaciones.

En la figura 2.7 se puede ver el equipo utilizado para la desgasificación, que consta de tres elementos principales: un calderín, una columna de relleno y un condensador. El calderín es un matraz esférico de 1000 mL de capacidad con una llave de cierre, conectado a la columna de relleno mediante una unión con junta tórica.

La columna de relleno tiene una longitud de 500 mm, un diámetro interno de 20 mm y un volumen de relleno de 160 mL, que se conecta al resto de elementos de la misma manera que el calderín. El relleno está formado por esferas de vidrio de 3 - 4 mm de diámetro.

El condensador, con una longitud de 500 mm, crea un flujo turbulento muy deseable cuando se trabaja a bajas presiones. Este se conecta por la parte inferior a la columna de relleno mediante una unión con junta tórica, mientras que en la parte superior está conectado al sistema de vacío a través de un capilar y una válvula. El capilar es de 30 mm de longitud y <0.5 mm de diámetro, limitando el flujo de gases y vapores de la cabeza de la columna. El condensador está también unido al sistema de vacío a través de una segunda línea de mayor diámetro, con una válvula de corte que permite la evacuación completa del condensador y la columna de relleno.

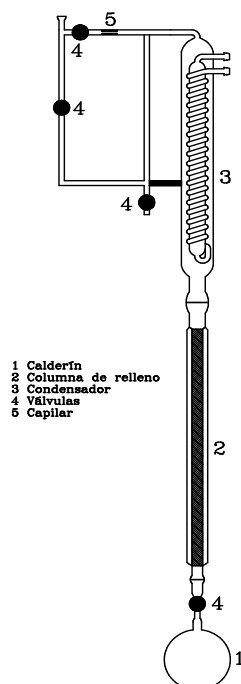


Figura 2.7. Esquema del equipo utilizado para la desgasificación de los compuestos puros.

El procedimiento para la desgasificación de los compuestos puros es el siguiente:

- Primero se introduce el compuesto puro en el matraz y se conecta a la columna, cerrando la válvula que conecta el matraz a la columna de relleno. El matraz está inmerso en un baño de ultrasonidos para provocar una fuerte agitación del fluido.
- A continuación, se evacúa todo el sistema mediante la válvula de vacío y se conecta el agua de refrigeración del condensador. Una vez que todo el sistema está a vacío, se cierra la válvula que conecta toda la columna a la línea de vacío y se abre la válvula que comunica el matraz con la columna.
- Se conecta el baño de ultrasonidos, propagando ondas sónicas de forma radial a través del líquido, provocando alternativamente presiones altas y bajas en el líquido. Durante el periodo de baja presión se produce una cavitación en el fluido, formándose gran cantidad de burbujas de vapor microscópicas; mientras que en el periodo de alta presión, las burbujas se contraen produciéndose la implosión de las mismas, liberándose de esta manera gran cantidad de energía. Esta energía es suficiente para producir vapor en el calderín sin necesidad de llegar a la ebullición del líquido.
- Finalmente, se va abriendo y cerrando cada cierto tiempo la válvula que comunica el capilar con la línea de vacío para ir extrayendo los volátiles y los gases no condensables. No se ha determinado el tiempo mínimo de desgasificación, pero se ha visto que 24 horas son suficientes para la mayoría de los compuestos puros utilizados.

Al igual que el equipo para la medición del equilibrio líquido-vapor, el sistema de vacío está provisto de una trampa de nitrógeno líquido para evitar que los compuestos volátiles pasen a la bomba de vacío.

La bomba de vacío empleada en este equipo es una bomba Edwards, modelo E2M5. Con un flujo volumétrico nominal de  $5.6 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$  y una presión final de 0.025 Pa.

El baño de ultrasonidos es de la marca Branson 3210, modelo DTH-3210, con una frecuencia de ultrasonidos de 47 kHz y 130 W de potencia.

## 2.5. Procedimiento de medida del equilibrio líquido-vapor isoterma.

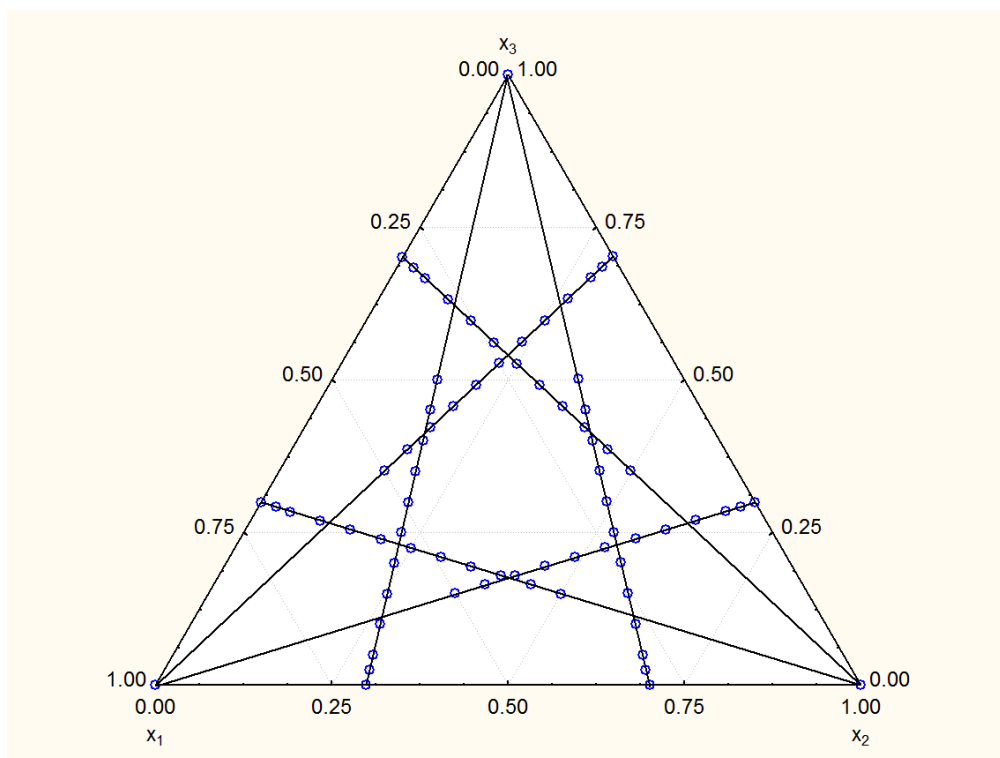
Los datos que necesitamos conocer para la determinación del equilibrio líquido-vapor de mezclas multicomponentes son las masas de los compuestos puros introducidas en la celda de equilibrio, la temperatura y la presión en la celda.

Antes de comenzar el experimento es necesario evacuar todo el sistema y esperar el tiempo necesario hasta que se alcance una presión lo más baja posible, ya que si no la presión de referencia cambia y se producirá un gran error en la medida de la presión de vapor. Una vez que todo el sistema está a vacío, los compuestos previamente desgasificados y en sus correspondientes matraces, son introducidos en las bombas volumétricas de desplazamiento positivo. Los volúmenes a inyectar en la celda se calculan teniendo en cuenta la composición de la fase líquida que se quiere obtener. La medida del volumen inyectado se realiza por diferencia entre el volumen inicial y final en la carga, después de ajustar la presión en el interior del cilindro y medida a través de un transductor de presión en cada uno de ellos.

Para los sistemas binarios, la medida del equilibrio líquido-vapor se realiza midiendo dos líneas de dilución o ramas que se superponen en la parte central. La primera rama comienza con el primer componente puro,  $x_1=1$ , al que se va añadiendo el segundo compuesto puro desde  $x_2=0.05$  hasta  $x_2=0.6$  en intervalos de 0.05. La segunda rama se mide justo al revés, se parte del segundo compuesto puro  $x_2=1$  y se añade el primer compuesto puro desde  $x_1=0.05$  hasta  $x_1=0.6$ , también en intervalos de 0.05. De esta manera se barre todo el intervalo de composiciones y se solapan varios puntos de cada rama, desde  $x_i=0.4$  hasta  $x_i=0.6$ , dándonos una idea de la bondad de las medidas. Cada rama se compone de 13 puntos, por tanto para caracterizar un sistema binario se requieren 26 puntos. Se parte de un volumen inicial de 50 mL del primer compuesto puro, llegando al final del experimento con un  $x_i=0.6$  a 120 mL.

En el caso de sistemas ternarios, la medida del equilibrio líquido-vapor se determina midiendo seis líneas de dilución o ramas. Las primeras tres ramas se inician con un binario formado por una fracción molar  $x_i=0.7$  del primer compuesto y  $x_j=0.3$  del segundo, posteriormente se va añadiendo el tercer componente desde una composición  $x_k=0.025$ , 0.05, 0.1 y sucesivas, en intervalos de 0.05 hasta una composición final de 0.5. Las tres ramas siguientes se realizan de la misma manera solo que partiendo de un  $x_i=0.3$  del primero y un  $x_j=0.7$  del segundo, añadiendo el tercer componente desde una composición  $x_k=0.025$ , 0.05, 0.1 y sucesivas en intervalos de 0.05 hasta una composición final  $x_k=0.5$ . El volumen final en la celda de equilibrio con un  $x_k=0.5$  es el mismo que cuando se miden sistemas binarios, es decir, 120 mL. Cada rama del sistema ternario necesita la realización de 13 puntos (compuesto puro, binario inicial y 11 puntos debidos al tercer componente) dando un total de 78 puntos que se representan en el diagrama triangular de la figura 2.8.





**Figura 2.8.** Diagrama triangular de las fracciones molares de los compuestos puros inyectados para un sistema ternario. Líneas de dilución (—); Puntos medidos experimentalmente (o).

Una vez inyectados los compuestos puros a la celda de equilibrio y esperar a que alcance la estabilidad, procedemos a medir experimentalmente la presión total de la celda. Una vez que se ha alcanzado el equilibrio, abrimos la válvula que comunica la celda de equilibrio con la celda de presión diferencial. A continuación se introduce aire en la cámara de compensación de la celda de presión diferencial y mediante el controlador de presión ajustamos manualmente el cero en el indicador de la celda de presión. El valor de la presión se lee en el medidor de presión diferencial tipo Bourdon y también en el transductor de presión introducido directamente en la celda de equilibrio. Para finalizar se comprueba el cero de la celda de presión diferencial, comunicando ambas cámaras por medio de una válvula, manteniendo dicha celda aislada mediante el cierre de otras dos válvulas. En caso de que la lectura no sea cero, se anotará el valor para posteriormente corregir la lectura de presión efectuada, y se ajustará el indicador para que en la medida de lo posible, las determinaciones posteriores no necesiten corrección. El cero del medidor de presión tipo Bourdon se comprueba de una manera parecida, comunicando el puerto de referencia y el puerto de medida.

Para realizar las siguientes medidas, se cierra la válvula que comunica la celda de equilibrio con la celda diferencial de presión, añadiendo producto hasta la nueva composición deseada y evacuando todo el sistema de medida de presión. La evacuación del sistema de medida de presión es necesaria para evitar la entrada de aire en la celda de equilibrio, ya que cuando se realiza la comprobación del cero de la celda de presión diferencial se produce una mezcla del aire con el vapor procedente de la celda de equilibrio.

Las medidas de cada rama se van anotando y recogiendo con ayuda de una plantilla, los parámetros que se recogen son los siguientes:

- Temperatura de baño termostático.
- Volumen inicial y final del cilindro de inyección en cada carga de producto.
- Presión del cilindro cuando se finaliza la inyección.
- Temperatura de cada cilindro utilizado.
- Presión total de la celda de equilibrio, proporcionada por el medidor de presión diferencial tipo Bourdon.
- Presión total de la celda de equilibrio, proporcionada por el transductor de presión instalado directamente en la celda.
- Vacío de referencia del medidor de presión.
- Desplazamiento del cero de la celda de presión diferencial.
- Desplazamiento del cero del medidor de presión diferencial.

## 2.6. Reducción termodinámica de los datos de equilibrio líquido-vapor

Un sistema aislado está en equilibrio cuando sus propiedades macroscópicas no varían en el tiempo, ni tienen tendencia alguna a variar. En un estado de equilibrio, las propiedades son independientes del tiempo y de la historia previa del sistema. La descripción de este estado se realiza mediante el conocimiento de las variables del sistema, de acuerdo con la regla de las fases y el teorema de Duhem.

Para un sistema aislado donde coexisten varias fases, el sistema está en equilibrio si la temperatura, presión y concentración de cada una de las fases no presentan tendencia al cambio. Esto queda matemáticamente representado con la igualdad de los potenciales químicos de cada componente en cada una de las fases.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\omega \quad (2.2)$$

Una expresión equivalente a la dada por la igualdad de los potenciales químicos es la igualdad de las fugacidades de los componentes en la mezcla.

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\omega \quad (2.3)$$

Para el caso del equilibrio líquido-vapor de un sistema multicomponente, la expresión anterior se reduce a:

$$f_i^l(x_i, P, T) = f_i^v(y_i, P, T) \quad (2.4)$$

Donde la fugacidad de cada componente en cada una de las fases es función de la presión, temperatura y de la composición de cada una de las fases ( $x_i$ , la fracción molar de la fase líquida e  $y_i$ , la fracción molar de la fase vapor).

La resolución del problema del equilibrio líquido-vapor puede plantearse empleando diversas combinaciones de variables, aunque las de mayor interés para la ingeniería son los cálculos del punto de rocío y del punto de burbuja. Siendo estas combinaciones de la siguiente manera:

1. Punto de burbuja:
  - Cálculo de  $T$  e  $y_i$ , a partir de  $P$  y  $x_i$ .
  - Cálculo de  $P$  e  $y_i$ , a partir de  $T$  e  $y_i$ .
2. Punto de rocío:
  - Cálculo de  $T$  y  $x_i$ , a partir de  $P$  e  $y_i$ .
  - Cálculo de  $P$  y  $x_i$ , a partir de  $T$  e  $y_i$ .

Los procedimientos de cálculo son iterativos y se comienza sustituyendo en la ecuación (2.4), la fugacidad de la fase líquida,  $f_i^l$ , por su relación con el coeficiente de actividad,  $\gamma_i$ , y la fugacidad de la fase vapor,  $f_i^v$ , se determina en función del coeficiente de fugacidad,  $\hat{\phi}_i$ .

$$x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i = y_i \cdot \hat{\phi}_i \cdot P \quad (2.5)$$

Donde  $f_i$  representa la fugacidad del componente  $i$  puro a la presión y temperatura de la mezcla,  $\hat{\phi}_i$  es el coeficiente de fugacidad del mismo componente en la fase vapor y  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad. El cálculo de la fugacidad se realiza a través de la definición de su valor para un componente puro en el estado de vapor.

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (T \text{ constante}) \quad (2.6)$$

Integrando esta expresión entre el estado de vapor saturado y el de líquido saturado a la misma temperatura, se obtiene que la fugacidad del compuesto puro en el estado de líquido saturado,  $f_i^l$ , es igual que la del vapor saturado,  $f_i^v$ . La dependencia con la presión de la fugacidad del líquido, se calcula teniendo en cuenta la dependencia de la energía de Gibbs con la presión a través del volumen, dando como resultado:

$$d \ln f_i = \frac{V_i}{RT} dP \quad (2.7)$$

La integración de la expresión anterior, desde el estado de líquido saturado al de líquido comprimido nos da:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i dP \quad (2.8)$$

Como el volumen molar de la fase líquida,  $V_i$ , es una función muy débil de la presión a temperaturas muy por debajo de la temperatura crítica, se obtiene una muy buena aproximación considerando el volumen molar como una constante e igual también al volumen del líquido saturado. Sustituyendo  $f_i^{sat} = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$  y resolviendo para  $f_i$ , obtenemos:

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{V_i(P - P_i^{sat})}{RT} \quad (2.9)$$

Donde esta exponencial se conoce como factor de Poynting.

Sustituyendo en la ecuación (2.5) el valor de  $f_i$  obtenido en la ecuación (2.9), se obtiene la ecuación de partida para la resolución del problema del equilibrio líquido-vapor.

$$x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} = y_i \cdot \Phi_i \cdot P \quad (2.10)$$

Con

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp \left[ -\frac{V_i(P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (2.11)$$

La ecuación (2.10) es análoga a la Ley de Raoult, pero corregida mediante los coeficientes de actividad y de fugacidad, dando una visión de la desviación de la idealidad de la fase líquida y la fase vapor. Calculando estos coeficientes podremos obtener el comportamiento de las mezclas reales.

### 2.6.1. Cálculo de los coeficientes de fugacidad y de actividad

El cálculo de los coeficientes de fugacidad se realiza mediante ecuaciones de estado que definen el comportamiento real de la fase vapor, mientras que los coeficientes de actividad se pueden obtener a partir de los datos experimentales.

Para este trabajo, se ha utilizado la ecuación del virial truncada en el segundo término para representar el comportamiento de la fase vapor. De esta manera tenemos que:

$$\hat{\phi}_i = \exp \frac{PB_i}{RT} \quad (2.12)$$

$$\phi_i^{sat} = \exp \frac{P_i^{sat} B_{ii}}{RT} \quad (2.13)$$

Donde

$$B_i = B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l y_k y_l (2\delta_{ki} - \delta_{kl})$$

$$\delta_{ki} = \delta_{ik} = 2B_{ki} - B_{kk} - B_{ii}$$

$$\delta_{kl} = \delta_{lk} = 2B_{kl} - B_{kk} - B_{ll}$$

Los coeficientes del virial de los componentes puros,  $B_{ii}$ ,  $B_{kk}$ ... y los coeficientes cruzados,  $B_{ik}$ , se pueden obtener experimentalmente (Dymond and Smith) [21], o bien a través de diferentes correlaciones (Hayden and O'Connell) [22]. Para este trabajo, se han calculado mediante el método de Hayden and O'Connell utilizando los parámetros dados por Dymond and Smith. Los datos necesarios para obtener los coeficientes del virial son las propiedades críticas de los compuestos puros ( $P_c$ ,  $T_c$ ,  $w$ ). Para los sistemas multicomponentes las reglas de mezcla permiten calcular los coeficientes del virial cruzados. Todos estos cálculos se realizan en una hoja Excel.

Sustituyendo las ecuaciones (2.12 y 2.13) en la ecuación (2.11) da como resultado:

$$\Phi_i = \exp \frac{B_{ii}(P - P_i^{sat}) + P \frac{1}{2} \sum_k \sum_l y_k y_l (2\delta_{ki} - \delta_{kl})}{RT} \quad (2.14)$$

Los coeficientes de actividad se calculan a través de modelos de correlación para la función de Gibbs de exceso,  $G^E/RT$ , mediante la siguiente ecuación:

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (2.15)$$

Considerando que para mezclas líquidas,  $G^E$  tiene una débil dependencia con la presión, para el caso de datos a temperatura constante, se puede proponer expresiones para la energía de Gibbs de exceso solo dependientes de la composición de la mezcla.

$$\frac{G^E}{RT} = g(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Una vez conocidos los coeficientes de actividad y las fugacidades, se evalúa la presión total de la mezcla y la composición de la fase vapor,  $y_i$ , mediante un proceso iterativo, a través de las siguientes ecuaciones:

$$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i} \quad (2.16)$$

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad (2.17)$$

### 2.6.2. Cálculo de la energía de Gibbs de exceso

Las expresiones utilizadas como modelo para la función  $G^E/RT$  y por extensión al resto de funciones de exceso, son funciones empíricas o semiempíricas que incluyen ciertos parámetros característicos de la naturaleza de los componentes de la mezcla y de la condiciones del entorno. Estos parámetros se determinan a partir de las medidas experimentales, que permiten, una vez obtenidos, la correlación de la mezcla en todo el intervalo de composiciones e incluso también la predicción en otras condiciones no muy alejadas de las utilizadas durante las medidas experimentales.

En los siguientes apartados se presentaran los distintos modelos usados para obtener la expresión  $G^E/RT$  en función de la composición de la fase líquida,  $x_i$ , a una temperatura determinada y a partir de los datos experimentales obtenidos del equilibrio líquido-vapor. Las correlaciones utilizadas para este trabajo y que a continuación se describirán son las siguientes:

- Ecuación de Margules.
- Modelo de Wilson.
- Modelo NRTL.
- Modelo UNIQUAC.

### 2.6.2.1. Ecuación de Margules

Es una de las ecuaciones más antiguas y ampliamente utilizadas por su buen comportamiento (Margules 1895) [23]. El trabajo de Margules fue anterior a la introducción de los conceptos de fugacidad y coeficientes de actividad, pero su ecuación propuesta equivale a expresar los coeficientes de actividad, para sistemas binarios o la función  $G^E/x_1x_2RT$  como una serie de potencias de  $x_1$ .

Esta ecuación está basada en el uso de relaciones polinómicas, esto tiene como ventaja la gran flexibilidad para el ajuste de datos de equilibrio líquido-vapor. Para este trabajo, se ha realizado el ajuste de los sistemas binarios mediante la ecuación de Margules de hasta seis parámetros. A continuación se puede ver la expresión de la función de Gibbs de exceso.

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - (\lambda_{21}x_1 + \lambda_{12}x_2)x_1x_2 + (\eta_{21}x_1 + \eta_{12}x_2)x_1^2x_2^2 \quad (2.18)$$

Donde  $A_{21}$ ,  $A_{12}$ ,  $\lambda_{21}$ ,  $\lambda_{12}$ ,  $\eta_{21}$  y  $\eta_{12}$  son los parámetros de ajuste de la ecuación de Margules.

Como contrapartida, este tipo de ecuaciones tiene un escaso fundamento teórico, no hay una base racional para su extensión a sistemas multicomponentes. Para el tratamiento de sistemas ternarios se ha considerado adecuado el uso de una expresión para  $G^E/RT = g_{123}$  basada en la expansión de Wohl:

$$g_{123} = g_{12} + g_{13} + g_{23} + (C_0 + C_1x_1 + C_2x_2)x_1x_2x_3 \quad (2.19)$$

Donde  $g_{12}$ ,  $g_{13}$  y  $g_{23}$  representan las funciones  $G^E/RT$  de los sistemas binarios que constituyen el sistema ternario y que se obtienen de la correlación previa de dichos sistemas binarios. Únicamente los parámetros ternarios  $C_0$ ,  $C_1$  y  $C_2$ , se obtienen mediante la regresión de los datos de mezcla ternaria. Esta es una de las limitaciones de modelo de Wohl [24], ya que es necesario el conocimiento previo de los sistemas binarios que conforman el sistema ternario y además la información exclusiva de los binarios no permite la predicción del sistema ternario.

### 2.6.2.2. Modelo de Wilson

Wilson [25] propone una ecuación que combina el modelo desarrollado por Flory [26] y Huggins [27] (1942) con el concepto de composición local. Según este, una mezcla no puede considerarse, desde el punto de vista macroscópico, como homogénea, si la composición difiere de unos puntos a otros. En el modelo de Wilson se tiene en cuenta la energía de interacción intermolecular y también las diferencias de tamaño y la distribución espacial de las moléculas presentes en la mezcla. Sustituye las fracciones globales en volumen por fracciones locales en volumen, que tienen lugar debido a las diferentes

energías de interacción molecular. Wilson definió empíricamente la fracción local en volumen,  $\zeta_i$ , como:

$$\zeta_i = \frac{x_i V_{iL} \exp\left(-\frac{a_{ii}}{RT}\right)}{\sum_j x_j V_{jL} \exp\left(-\frac{a_{ij}}{RT}\right)} \quad (2.20)$$

Donde  $a_{ij}$  representa la energía de interacción entre las moléculas "i-j" ( $a_{ij}=a_{ji}$ ;  $a_{ii}\neq a_{jj}$ ) y  $V_{iL}$  es el volumen molar del compuesto "i" en estado líquido. Las fracciones locales en volumen, o concentraciones locales,  $\zeta_i$ , están definidas en términos probabilísticos utilizando la función de distribución de Boltzmann de energías. Introduciendo el nuevo concepto de composición en el modelo de Flory-Huggins para mezclas atómicas ( $H^E=0$ ), se obtiene la siguiente expresión generalizada para sistemas multicomponentes de la función de Gibbs molar de exceso:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln\left(\sum_j x_j \Lambda_{ij}\right) \quad (2.21)$$

Definiendo los parámetros ajustables como:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_{jL}}{V_{iL}} \exp\left(\frac{-\lambda_{ij}}{RT}\right) \quad (2.22)$$

Siendo  $\lambda_{ij} = a_{ij} - a_{ii}$  y cumpliéndose que  $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$ .

Los coeficientes de actividad se obtienen sustituyendo en la ecuación (2.15) la expresión (2.21), quedando de la siguiente manera:

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij}} \quad (2.23)$$

El desarrollo del modelo de Wilson para sistemas binarios da la siguiente expresión:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad (2.24)$$

A partir de la cual se pueden obtener los dos coeficientes de actividad:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2.25)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2.26)$$

Para sistemas ternarios puede llegarse a ecuaciones análogas desarrolladas a partir de las expresiones (2.21) y (2.23).

Este modelo es capaz de representar el comportamiento de mezclas multicomponentes utilizando únicamente parámetros de interacción binarios, que pueden tratarse como independientes de la temperatura. Esta característica, junto con los buenos resultados que se obtienen en la representación del comportamiento de los coeficientes de actividad para mezclas polares y no polares, constituyen sus principales ventajas.

Sin embargo, este modelo no es capaz de predecir la inmiscibilidad, además de no poder representar máximos y mínimos en los coeficientes de actividad frente a la composición. Por ello no es aplicable cuando aparece la inmiscibilidad.

### 2.6.2.3. Modelo NRTL

Renon y Prausnitz (1968) [28], establecieron un modelo que utiliza el concepto de composición local, similar al de Wilson, y la teoría de dos líquidos de Scott (1956) [29]. El modelo NRTL (Non-Random-Two-Liquid) es aplicable para la correlación de sistemas multicomponentes en equilibrio líquido-líquido, líquido-vapor y líquido-líquido-vapor.

La fracción molar local se calcula como:

$$x_{ij} = \frac{x_i \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_k x_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} \quad (2.27)$$

En donde  $\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT$  y  $g_{ii}$  representa la energía de interacción entre el par de moléculas i-j (semejante al parámetro  $a_{ij}$  en la ecuación de Wilson).

La expresión para la energía de Gibbs de exceso para una mezcla líquida es:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (2.28)$$

Donde  $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$ .

Este modelo introduce el parámetro  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  o parámetro de no distribución al azar, el cual se le asigna un valor a priori siguiendo unas reglas en función de las especies i y j, de acuerdo con la polaridad y el grado de asociación de los componentes de la mezcla, o bien se puede utilizar como un tercer parámetro de ajuste. Sin embargo, este parámetro es una constante empírica y no puede atribuírsele un significado físico.

La expresión de los coeficientes de actividad para el caso general de un sistema multicomponentes resulta:



$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^N G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{j=1}^N G_{lj} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^N x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^N G_{lj} x_l} \right) \quad (2.29)$$

La particularización de la expresión general de  $G^E/RT$  para el caso de un sistema binario proporciona la siguiente ecuación:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right) \quad (2.30)$$

Que también particularizando para el binario, permite obtener los coeficientes de actividad:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right] \quad (2.31)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (2.32)$$

Para el caso de sistemas ternarios la particularización de las ecuaciones generales conduce a expresiones análogas.

Como puede verse observando la expresión generalizada, la predicción del equilibrio líquido-vapor de un sistema ternario mediante este modelo, al igual que el modelo de Wilson, sólo necesita los parámetros derivados de las correspondientes parejas binarias.

Su principal desventaja con respecto a los modelos de Wilson y UNIQUAC estriba en que se trata de una ecuación con tres parámetros y no dos como los citados anteriormente. Respecto al modelo de Margules presenta la ventaja de poder ser aplicado a sistemas multicomponentes por medio, únicamente, de parámetros binarios.

#### 2.6.2.4. Modelo UNIQUAC

Abrams y Prausnitz (1975) [30] adoptaron la teoría de dos líquidos y el concepto de composición local para desarrollar la ecuación UNIQUAC (UNiversal QUAsi-Chemical) de carácter simétrico. Este modelo establece que la energía de Gibbs de exceso se puede dividir en dos contribuciones: una que tiene en cuenta las diferencias en el tamaño y forma de las moléculas (parte combinatoria) y una segunda en la que se consideran las interacciones energéticas entre ellas (parte residual).

La expresión que proponen para la función de Gibbs molar de exceso generalizada para sistemas multicomponentes es de la forma:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{g_i}{\varphi_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j g_j \tau_{ji} \right) \quad (2.33)$$

Donde:

$$g_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \text{ Es la fracción superficial del componente } i.$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \text{ Es la fracción volumétrica del componente } i.$$

$z = 10$  Es el número de coordinación.

$$-\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT}\right) \text{ Son los parámetros ajustables del modelo, siendo } -u_{ij} \text{ el parámetro de interacción entre los componentes } j\text{-}i. (u_{ij} = u_{ji})$$

Los parámetros  $r_i$  y  $q_i$  de los compuestos puros son, respectivamente, medidas de los volúmenes moleculares de van der Waals y áreas de la superficie molecular. Estos parámetros se calculan como suma de las contribuciones de los grupos funcionales que forman la molécula del compuesto.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$$

Donde  $v_k^{(i)}$  es el número de grupos del tipo  $k$  en la molécula  $i$ .

Los coeficientes de actividad para sistemas multicomponentes se expresan teniendo en cuenta la parte combinatoria y la residual.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.34)$$

Donde la parte combinatorial viene dada por:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{g_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.35)$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

Y la parte residual se expresa como:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^m g_j \tau_{ji} \right) - \frac{\sum_{j=1}^m g_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m g_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.36)$$

Para el caso particular de sistemas binarios la expresión  $G^E/RT$  se queda de la siguiente manera:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \left[ \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{q_1 z}{2} \ln \frac{\mathcal{G}_1}{\varphi_1} - q_1 \ln(\mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2 \tau_{21}) \right] + x_2 \left[ \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{q_2 z}{2} \ln \frac{\mathcal{G}_2}{\varphi_2} - q_2 \ln(\mathcal{G}_1 \tau_{12} + \mathcal{G}_2) \right] \quad (2.37)$$

Entre las características destacables de este modelo para sistemas multicomponentes indicar que utiliza únicamente parámetros binarios, también tiene una gran capacidad para describir el equilibrio líquido-líquido y la posibilidad de extender los resultados obtenidos para un intervalo moderado de la temperatura. Este modelo sirve de base para el desarrollo del método predictivo UNIFAC [32].

Su principal inconveniente es la complejidad de su expresión así como la limitación que presenta en la representación de los datos, puesto que a menudo los resultados obtenidos son peores que los derivados de ecuaciones más sencillas.

### 2.6.3. Método de Barker

El objetivo principal del estudio experimental del equilibrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes es el cálculo de la energía de Gibbs molar de exceso a partir de los datos experimentales de presión, temperatura y composición de la fase líquida. Este proceso recibe el nombre de "reducción de datos", y su resultado final es la obtención de una expresión matemática que sea capaz de modelar la dependencia de  $G^E$  con la composición de la fase líquida. Una vez obtenida la expresión de  $G^E$  en función  $x_i$ , mediante la ecuación (2.15) podemos calcular los coeficientes de actividad.

Como consecuencia del teorema de Duhem, para la determinación del equilibrio líquido-vapor no es necesario el muestreo de las dos fases. Con los datos de presión ( $P$ ), temperatura ( $T$ ), y composición de la fase líquida ( $x_i$ ), en la celda de equilibrio, podemos calcular los valores de la composición de la fase vapor ( $y_i$ ).

La técnica de medida empleada en este trabajo, es un procedimiento estático del cual se obtienen los conjuntos de datos ( $x_i, P$ ) para una temperatura determinada. Con esta serie de datos isotermos sólo hay un posible camino para reducir los datos, siendo imposible realizar pruebas de consistencia termodinámica, lo que suele argumentarse como una desventaja del método de medida. Las razones que se exponen son que si se dispone de un conjunto completo de datos  $x_i, y_i, P, T$ , es posible asegurar la exactitud de los datos comprobando la consistencia termodinámica de los mismos. El problema radica en la dificultad de medir con precisión la composición de la fase vapor haciendo que un conjunto de datos completos sea inconsistente, y por lo tanto el conocimiento experimental de la fase vapor no suponga ventaja alguna. La simplicidad de las medidas necesarias para obtener los datos  $x_i$  y  $P$  con una celda de equilibrio estática, hace posible que estos valores puedan ser conocidos con una gran exactitud, con lo que al calcular los valores de  $y_i$ , se aproximarán más al valor verdadero que si hubieran sido medidos experimentalmente, y así el conjunto total de los datos sea consistente por definición.

El procesamiento de los datos  $P$ - $x$  es bastante sencillo. Se elige una ecuación de correlación apropiada a los datos, y se estiman los parámetros que conducen a valores de la presión calculada lo más cercanos posibles a los valores de presión experimental. Este método se conoce como método de Barker [31]. Los cálculos son iterativos y requieren de un algoritmo

de ajuste no lineal, cuya función objetivo (F.O.) es minimizar la suma de las diferencias entre la presión calculada ( $P_{cal}$ ) y la determinada experimentalmente ( $P_{exp}$ ) al cuadrado.

$$F.O. = \sum (\delta P)^2 = \sum (P_{cal} - P_{exp})^2 \quad (2.38)$$

El proceso de cálculo se inicia con la estimación de la composición de la fase líquida en la celda de equilibrio, sin tener en cuenta la masa de los compuestos que se encuentran en la fase vapor y que posteriormente se calculará. Conociendo para cada componente el volumen inyectado en la celda de equilibrio ( $V_i$ ), su densidad ( $\rho_i$ ) y su peso molecular ( $P_{mol}$ ), se puede calcular el número de moles y la fracción molar de cada componente puro.

$$n_i = \frac{V_i \rho_i}{P_{mol(i)}} \quad x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (2.39)$$

La reducción de datos P-x implica la elección de una ecuación de correlación que exprese la dependencia de  $G^E/RT$  con la composición de la fase líquida  $x_i$ . De este modo se pueden evaluar los coeficientes de actividad mediante la ecuación (2.15), y la presión con la ecuación (2.17). Se observa una dependencia exponencial de la presión con la composición, por lo que la estimación de los parámetros se realizara mediante un ajuste por mínimos cuadrados no lineal.

El programa de cálculo está realizado en una hoja de cálculo Excel, que incorpora un programa de optimización para la resolución de problemas lineales y no lineales, el programa Microsoft Excel Solver. El algoritmo de cálculo empleado corresponde al método de Newton, y la estimación de las derivadas parciales de la función objetivo se realiza mediante diferenciaciones progresivas.

El esquema de iteración para la reducción de los dato experimentales se muestra en la figura 2.9. El procedimiento de cálculo se inicia leyendo la temperatura ( $T$ ), todos los datos de las presiones experimentales ( $P_{exp}$ ), las composiciones de la fase líquida ( $x_i$ ) y las constantes necesarias: volumen molar de los líquidos ( $V_i^L$ ), coeficientes del virial ( $B_{ij}$ ,  $B_{ji}$ ) y la presión de saturación de los compuestos puros ( $P_i^{sat}$ ) o las constantes de la ecuación de Antoine para calcularla. Con todos estos datos y a través del modelo de correlación elegido ya es posible calcular los coeficientes de actividad ( $\gamma_i$ ) para cada punto experimental, a partir de una estimación inicial de los parámetros del modelo. El cálculo de ( $\Phi_i$ ), para cada punto experimental, no puede realizarse al no conocer la composición de la fase vapor ( $y_i$ ), por lo que inicialmente se le asignan un valor de uno  $\Phi=1$ . Con estos valores y a través de las ecuaciones (2.15 y 2.17) ya podemos estimar la presión calculada ( $P_{cal}$ ) y la composición de la fase vapor ( $y_i$ ) y utilizarlos para el cálculo de  $\Phi_i$  con la ecuación (2.10).

A continuación se evalúa nuevamente  $P_{cal}$  e  $y_i$ . El cálculo iterativo se realiza hasta que la diferencia de las presiones entre dos iteraciones sucesivas esté por debajo de un valor de tolerancia,  $\delta P < \varepsilon$ , donde  $\varepsilon$  puede ser del orden de 0.01 Pa. Después de esto podemos obtener la función objetivo (F.O) a minimizar (ecuación 2.38). La minimización de esta F.O. se realiza mediante el programa Solver, estimando los parámetros de los modelos que conducen a la mejor solución de la F.O.

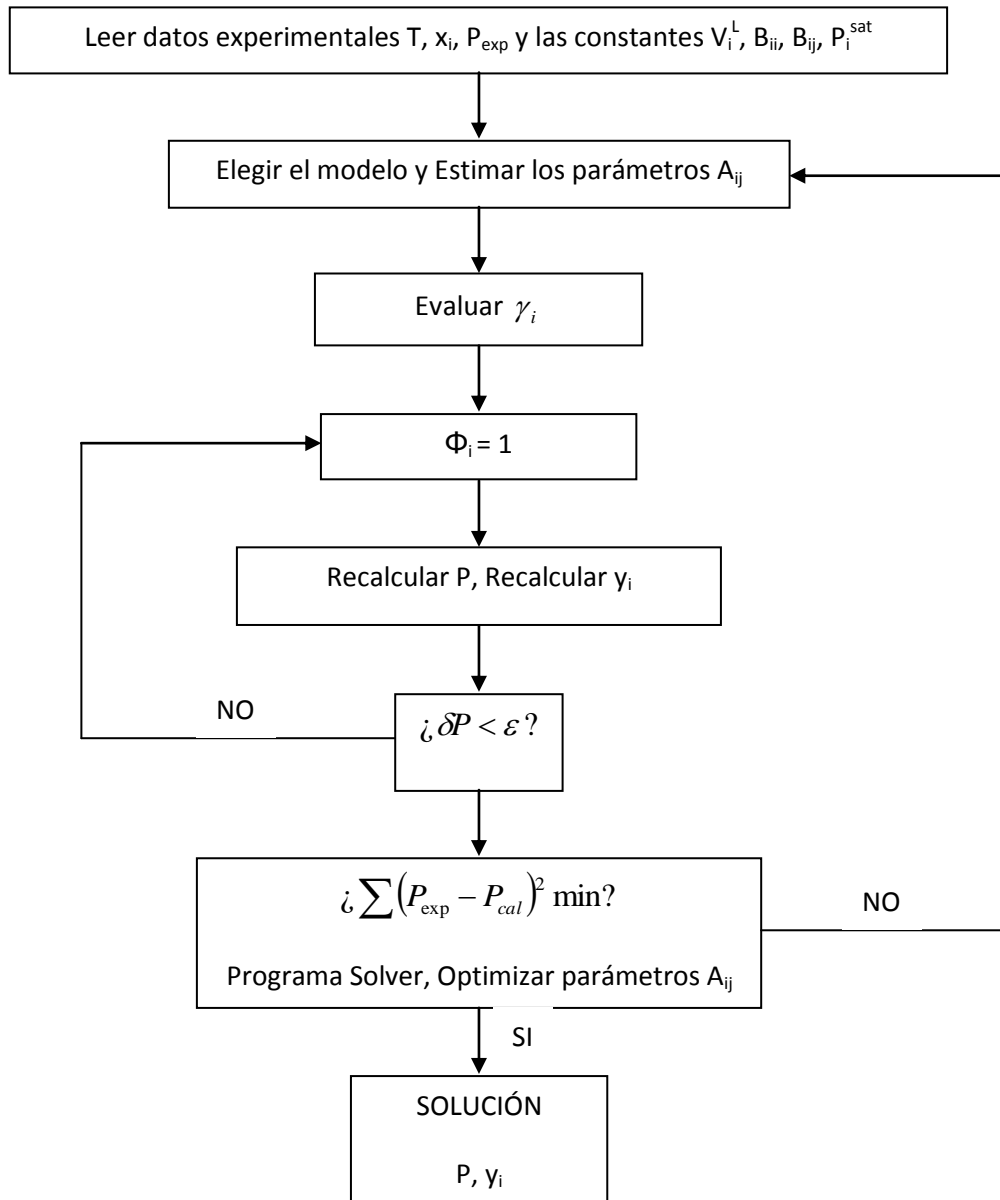


Figura 2.9. Diagrama de bloques para la reducción de datos.

En este diagrama de flujo se ha supuesto que la composición de la fase líquida es inicialmente conocida, como primera aproximación, se supone que la fase líquida tiene como composición la relación existente entre las masas totales inyectadas. Una vez concluido el proceso de cálculo, se obtiene la composición de la fase vapor ( $y_i$ ) para cada punto experimental.

Con los valores calculados de  $y_i$  y el volumen total de la celda de equilibrio, corregimos la composición de la fase líquida, inicialmente calculada como si toda la masa inyectada estuviera en la fase líquida. A continuación, teniendo en cuenta que después de cada medida se evacúa el conducto de unión de la celda de equilibrio con la celda de presión diferencial y, por tanto eliminamos una determinada cantidad de masa de los componentes.

El volumen molar de la fase vapor para una mezcla gaseosa ( $V^v$ ), se determina mediante la ecuación de estado del Virial:

$$V^v = \frac{RT}{P} + B \quad (2.40)$$

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (2.41)$$

Después de cada medida se extraen 6 cm<sup>3</sup> de vapor. El número de moles evacuados son  $n_{evac} = 6/V^v$ . El volumen total de la celda de equilibrio es de 180 cm<sup>3</sup> y el número de moles totales presentes en la fase vapor de la celda  $n^v = (180 - V^L)/V^v$ , siendo  $V^L$  el volumen de la celda ocupado por la fase líquida. El número de moles de un componente en la fase líquida ( $n_i^L$ ), cuando añadimos un número de moles,  $n_{añad(i)}$ , en la celda, después de una medida es:

$$n_i^L = n_i^{total} + n_{añad(i)} - y_i n_{evac} - y_i n^v \quad (2.42)$$

Siendo  $n_i^{total}$  el número de moles de un componente presente en la celda en las dos fases.

Una vez calculadas las composiciones de fase líquida corregida, se procede a reducir nuevamente los datos experimentales mediante el proceso anteriormente descrito. De la reducción de los datos obtenemos los parámetros del modelo escogido en cada caso, la presión calculada ( $P_{cal}$ ), la composición de la fase líquida corregida ( $x_i$ ) y la composición de la fase vapor  $y_i$ .

Para finalizar, calculamos los parámetros estadísticos de la desviación cuadrática media (rms) y máxima diferencia entre la presión medida y la presión calculada,  $\max |P_{exp} - P_{cal}|$ . Dándonos una idea de la bondad del ajuste realizado.

$$rms(\Delta P) = \sqrt{\frac{\sum (P_{exp} - P_{cal})^2}{n - p}} \quad (2.43)$$

Donde  $n$  es número de puntos experimentales y  $p$  el número de parámetros de la ecuación de ajuste. A partir de estos datos es posible evaluar la calidad de la reducción de los datos y elegir el modelo más adecuado para el cálculo de la energía de Gibbs de exceso.

## 2.7. Referencias

- [1] E. Hala, J. Pick, V. Fried, O. Vilim. Vapour-Liquid Equilibrium, 2nd ed. Pergamon Press, Oxford (1967).
- [2] M. Abbott. "Low-pressure phase equilibria: Measurement of VLE". Fluid Phase Equilibria (1986). Vol. 29, 193-207.
- [3] S. A. Malanoski, A. Modelling Phase Equilibrium Thermodynamic background and Practical Tools. New York (1992), John Wiley & Sons.
- [4] J. D. Raal, M., A. L. Phase Equilibria: Measurements and Computation. Washington DC (1998), Taylor & Francis.

- [5] R. D. Wier, TH. W De Loos. Measurements of the thermodynamic properties of multiple phases. Amsterdam (2005), Elsevier.
- [6] H. C. Van Ness, M. M. Abbott. Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions with Applications to Phase Equilibria. New York (1982), Mc-Graw Hill.
- [7] M. L. McGlashan, A. G. Williamson. "Thermodynamics of mixtures of *n*-hexane+*n* hexadecane. Part 2.—Vapour pressures and activity coefficients". Transactions of the Faraday Society (1961). Vol. 57, 588-600.
- [8] K. N. Marsh. "Thermodynamics of octamethylcyclotetrasiloxane mixtures". Transactions of the Faraday Society (1968). Vol. 64, 883-893.
- [9] E. E. L. Tucker, S. D. Christian. "Vapor pressure studies of hydrophobic interactions. Formation of benzene-benzen and cyclohexane-cyclohexanol dimers in dilute aqueous solution". Journal Solution Chemistry (1981). Vol. 10, 1-20.
- [10] H. Holldorff, H. Knapp. "Vapor pressures of *n*-butane, dimethyl ether, methyl chloride, methanol, and the vapor-liquid equilibrium of dimethyl ethermethanol: Experimental apparatus, results and data reduction". Fluid Phase Equilibria (1988). Vol. 43, 29-44.
- [11] K. McKeygue, G. Erdogan. "Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of 1 alcohols in carbon disulfide". Journal of Chemical & Engineering Data (1986). Vol. 31, 278-283.
- [12] W. V. Wilding, L. C. Wilson, G. M. Wilson. "Vapor-liquid equilibrium measurements on five binary mixtures". Fluid Phase Equilibria (1987). Vol. 36, 67-90.
- [13] J. Gaube, S. Hammer, A. Pfennig. "A new equilibrium cell with variable cell volume for static vapor-pressure measurements". Fluid Phase Equilibria (1996). Vol. 123, 245-257.
- [14] R. E. Gibbs, H. C. Van Ness. "Vapor-Liquid Equilibria from Total-Pressure Measurements. A New Apparatus". Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals (1972). Vol. 11, 410-413.
- [15] D. P. Dielsi, R. B. Patel, M. M. Abbott, H. C. Van Ness. "Excess Thermodynamic Functions for Ternary Systems: 3. Total Pressure Data and GE for Acetone-Acetonitrile-Methyl Acetate at 50 °C". Journal of Chemical & Engineering Data (1978). Vol. 23, 242-245.
- [16] E. A. Montero (1996). "Bases Termodinámicas para el Desarrollo de Nuevas Mezclas Combustibles Líquidas Conteniendo Compuestos Oxigenados". Universidad de Valladolid. Tesis doctoral.
- [17] J. J. Segovia (1997). "Investigación termodinámica del equilibrio de fases fluidas de mezclas ternarias constituidas por aditivos oxigenados MTBE y Metanol con hidrocarburos de sustitución para el desarrollo de nuevas gasolinas sin plomo". Universidad de Valladolid. Tesis doctoral.
- [18] C. R. Chamorro (1998). "Investigación experimental de las propiedades termodinámicas del equilibrio de fases fluidas de mezclas ternarias de los aditivos oxigenados para

gasolinas sin plomo DIPE y TAME con hidrocarburos tipo y con los alcoholes Metanol e Isopropanol". Universidad de Valladolid. Tesis doctoral.

- [19] C. Alonso (2001). *"Investigación experimental de propiedades termodinámicas de aditivos oxigenados tipo éter y alcohol en mezclas líquidas binarias y ternarias de hidrocarburos de sustitución para el desarrollo de nuevas gasolinas sin plomo"*. Universidad de Valladolid. Tesis doctoral.
- [20] H. C. Van Ness, M. M. Abbott. *"A Procedure for Rapid Degassing of Liquids"*. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals (1978). Vol. 17, 66.
- [21] J. H. Dymond, E. B. Smith. *"The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures- A Critical Compilation"*. Oxford University Press (1980).
- [22] J. G. Hayden, J. P. O'Connell. *"A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients"*. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development (1975). Vol. 14, 209-216.
- [23] B. E. Polling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell. *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2001.
- [24] K. Wohl. *"Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems"*. Chemical Engineering Progress (1953). Vol. 49, 218-219.
- [25] G. M. Wilson, Ch. Deal. *"Activity Coefficients and Molecular Structure"*. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals (1964). Vol. 86, 127-130.
- [26] P. J. Flory. *"Thermodynamics of High Polymer Solutions"*. Journal of Chemical and Physics (1942). Vol. 10, 51.
- [27] M. L. Huggins. *"Thermodynamic Properties of Solution of Long-Chain Compounds"*. Annals of the New York Academy of Sciences (1942). Vol. 42, 1.
- [28] H. Renon, J. M. Prausnitz. *"Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures"*. AIChE Journal (1968). Vol. 14, 135-144.
- [29] R. L. Scott. *"Solutions of Nonelectrolytes"*. Annual Review of Physical Chemistry (1956). Vol. 7, 43-66.
- [30] D. S. Abrams, J. M. Prausnitz. *"Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems"*. AIChE Journal (1975). Vol. 21, 116-128.
- [31] J. A. Barker. *"Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements"*. Australian Journal of Chemistry (1953). Vol. 6, 207-207.



# RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR ISOTERMO

3.1. Introducción.....	55
3.2. Relación de productos utilizados.....	56
3.3. Representación de los resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor.....	58
3.3.1. Binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2).....	59
3.3.2. Binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2).....	62
3.3.3. Binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2).....	65
3.3.4. Binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2).....	68
3.3.5. Binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2).....	71
3.3.6. Binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2).....	74
3.3.7. Binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2).....	77
3.3.8. Binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2).....	80
3.3.9. Binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2).....	83
3.3.10. Binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2).....	86
3.3.11. Binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2).....	89
3.3.12. Binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2).....	92
3.3.13. Binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2).....	95
3.3.14. Binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2).....	98
3.3.15. Binario B15: Isoctano (1) + Heptano (2).....	101
3.3.16. Ternario T01: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + Heptano (3).....	104
3.4. Discusión de los resultados.....	116
3.5. Referencias.....	118



### 3.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor obtenidos mediante una técnica estática e isoterma para medir la presión de vapor a 313.15 K, descrita anteriormente. En forma de gráficas y tablas se muestran los datos experimentales así como la reducción termodinámica de los mismos para calcular la energía de Gibbs de exceso. En ellas se recoge la presión,  $P$ , la composición de la fase líquida,  $x_i$ , y la composición de la fase vapor,  $y_i$ , y la energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ .

Para la caracterización del comportamiento termodinámico de los nuevos biocombustibles, se han seleccionado el 1-pentanol y el 2-pentanol, como compuestos orgánicos oxigenados de origen renovable y como hidrocarburos de referencia de una gasolina, el heptano, el hexano, el ciclohexano, el isoctano (2,2,4 trimetilpentano), el 1-hexeno, el tolueno y el 1,2,4-trimetilbenceno, representando respectivamente a parafinas; cicloparafinas; iso-parafinas; olefinas y aromáticos. Se ha determinado experimentalmente el comportamiento de todos los sistemas binarios tipo alcohol + hidrocarburo generados con los compuestos seleccionados y se ha determinado un sistema ternario alcohol + hidrocarburo + hidrocarburo para chequear la capacidad de predicción de sistemas multicomponentes a partir de datos binarios para este tipo de mezclas.

Se han medido quince sistemas binarios y un ternario a 313.15 K:

- Binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2)
- Binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2)
- Binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2)
- Binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2)
- Binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2)
- Binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2)
- Binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2)
- Binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2)
- Binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2)
- Binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2)
- Binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2)
- Binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2)
- Binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2)
- Binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2)
- Binario B15: Isoctano (1) + Heptano (2)
- Ternario T01: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + Heptano (3)

Para medir los sistemas binarios se realizan dos ramas, primero se parte de uno de los compuestos puros,  $x_i$  y se va añadiendo volúmenes conocidos del segundo compuesto,  $x_j$ , puro para barrer las distintas composiciones hasta un  $x_j=0.6$ . La segunda rama se mide al revés, se parte del segundo compuesto puro  $x_j$ , y se añaden nuevamente volúmenes conocidos del primer compuesto puro  $x_i$ , hasta llegar a un  $x_i=0.6$ , solapándose las ramas entre las composiciones de 0.4 a 0.6, comprobando de esta manera que son coincidentes y asegurando que se ha medido correctamente.

En el caso de sistemas ternarios, se miden seis líneas de dilución diferentes, se parte de un sistema binario  $x_i=0.7$  y  $x_j=0.3$  y se añade el tercer componente hasta llegar hasta un  $x_k=0.5$ .

Posteriormente se realiza otra rama, pero cambiando la concentración del binario,  $x_i=0.3$  y  $x_j=0.7$ , inyectando el tercer compuesto hasta llegar nuevamente hasta un  $x_k=0.5$ . Las otras cuatro ramas se miden de la misma manera, realizando las combinaciones oportunas entre los compuestos puros y los binarios. Para la reducción de los datos ternarios, utilizando la expansión de Wohl, es necesario tener los datos de ajuste de los sistemas binarios, por ello se midió el sistema binario isoctano + heptano.

### 3.2. Relación de productos utilizados

Los productos utilizados para la determinación experimental del equilibrio líquido-vapor son de la mayor pureza posible para poder obtener resultados fiables. En la siguiente tabla se muestran los productos utilizados y la pureza dada por el fabricante y chequeada mediante análisis cromatográfico. No se ha utilizado ningún método de purificación adicional.

Los alcoholes han sido tratados previamente con tamiz molecular para evitar la absorción de agua, analizándose mediante un test Karl-Fisher para asegurar un bajo contenido en agua. Los compuestos puros se han desgasificado previamente en una columna de rectificación a vacío empleando un baño de ultrasonidos para la agitación.

**Tabla 3.1.** Características de los productos utilizados.

Sustancia	Fórmula	Marca comercial	Pureza (GC %)	Contenido Agua
1-Pentanol	$C_5H_{12}O$	Sigma-Aldrich	$\geq 99.7 \%$	$< 100$ ppm
2-Pentanol	$C_5H_{12}O$	Sigma-Aldrich	$\geq 98 \%$	$< 100$ ppm
1,2,4-Trimetilbenceno	$C_9H_{12}$	Sigma-Aldrich	$\geq 98 \%$	
1-Hexeno	$C_6H_{12}$	Sigma-Aldrich	$\geq 97\%$	
Ciclohexano	$C_6H_{12}$	Sigma-Aldrich	$\geq 99.5 \%$	
Heptano	$C_7H_{16}$	Sigma-Aldrich	$\geq 99.5 \%$	
Hexano	$C_6H_{14}$	Sigma-Aldrich	$\geq 99 \%$	
Isoctano	$C_8H_{18}$	Sigma-Aldrich	$\geq 99.5 \%$	
Tolueno	$C_7H_8$	Sigma-Aldrich	$\geq 99.8 \%$	

Uno de los datos utilizados para comprobar el buen funcionamiento del equipo y la buena desgasificación de los productos es la presión de vapor de los compuestos puros a la temperatura de 313.15 K obtenidos de la literatura y posteriormente comparados con la medida experimental dada por el equipo.

**Tabla 3.2.** Comparación de los resultados de la presión de vapor de los compuestos puros a 313.15 K obtenidos experimentalmente,  $P^{\text{sat}}_{(\text{med})}$  y los valores de la literatura  $P^{\text{sat}}_{(\text{lit})}$ .

Compuesto	$P^{\text{sat}}_{(\text{med})}$ / kPa	Medidas	$P^{\text{sat}}_{(\text{lit})}$ / kPa
1-Pentanol	0.905	7	0.918 <sup>[1]</sup>
			0.872 <sup>[2]</sup>
			0.891 <sup>[3]</sup>
2-Pentanol	2.295	7	2.260 <sup>[3]</sup>
			2.281 <sup>[4]</sup>
1,2,4-Trimetilbenceno	0.730	2	0.702 <sup>[5]</sup>
1-Hexeno	44.963	2	44.952 <sup>[6]</sup>
			44.979 <sup>[7]</sup>
			45.030 <sup>[8]</sup>
			44.954 <sup>[9]</sup>
Ciclohexano	24.572	2	24.670 <sup>[8]</sup>
			24.630 <sup>[9]</sup>
			24.635 <sup>[10]</sup>
			24.650 <sup>[11]</sup>
Heptano	12.316	3	12.309 <sup>[3]</sup>
			12.321 <sup>[6]</sup>
			12.300 <sup>[8]</sup>
			12.331 <sup>[10]</sup>
Hexano	37.188	2	12.351 <sup>[11]</sup>
			37.283 <sup>[8]</sup>
			37.239 <sup>[12]</sup>
			37.267 <sup>[13]</sup>
Isoctano	12.944	3	37.278 <sup>[14]</sup>
			12.981 <sup>[2]</sup>
			12.973 <sup>[9]</sup>
			12.966 <sup>[15]</sup>
Tolueno	7.871	2	12.960 <sup>[16]</sup>
			7.880 <sup>[1]</sup>
			7.861 <sup>[2]</sup>
			7.897 <sup>[9]</sup>
			7.894 <sup>[17]</sup>
			7.886 <sup>[16]</sup>

### 3.3. Presentación de los resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor

A continuación se muestran los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor isoterma para los sistemas binarios a la temperatura de 313.15 K. Para cada sistema binario estudiado se presentan los datos experimentales de presión total,  $P$ , en función de las composiciones de la fase líquida,  $x_i$ , y la fase vapor,  $y_i$ .

En las tablas, también se recopilan los datos de los componentes puros, como la presión de vapor de los componentes puros obtenida experimentalmente,  $P_i^{sat}$ , así como los volúmenes molares,  $V_i^L$ , obtenidos de la bibliografía y los coeficientes del virial de los componentes puros,  $B_{ii}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , calculados por el método Hayden O'Connell [18].

Los datos se han ajustado mediante la ecuación de Margules (hasta seis parámetros) [19], los modelos de Wilson [20], NRTL [21] y UNIQUAC [22], utilizando del método de Barker [23] haciendo mínima la diferencia cuadrática entre los valores experimentales y los calculados, tal como se expuso en el capítulo 2. Junto con los valores de los parámetros para los diferentes modelos utilizados se incluyen también la desviación cuadrática media de la presión y la máxima desviación entre la presión experimental y la presión calculada.

Para finalizar el estudio del equilibrio líquido vapor de los sistemas binarios, se muestran las tablas de los datos calculados mediante la ecuación de Margules, presión  $P$ , composición de la fase vapor,  $y_i$ , así como la función termodinámica de la energía de Gibbs de exceso.

Para el sistema ternario medido, se ha seguido la misma sistemática de tabulación de resultados que para los binarios. Se presentan los valores de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{sat}$ , los volúmenes molares de los compuestos puros,  $V_i^L$  y los coeficientes del virial de los puros,  $B_{ii}$ , y los cruzados,  $B_{ij}$ .

También se recogen los datos de composición de la fase líquida,  $x_i$ , de la fase vapor,  $y_i$ , presión,  $P$ , y de la función termodinámica de la energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; calculada mediante la expansión de Wohl [24].

Los datos experimentales de los sistemas ternarios se han ajustado mediante la expansión de Wohl y mediante los modelos de Wilson, NRTL y UNIQUAC. Al igual que con los binarios se presentan los parámetros obtenidos de la reducción de los datos con los diferentes modelos, la desviación cuadrática media de la presión y la máxima desviación entre la presión experimental y la presión calculada.

**3.3.1. Binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2)**
**Tabla 3.3.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K.

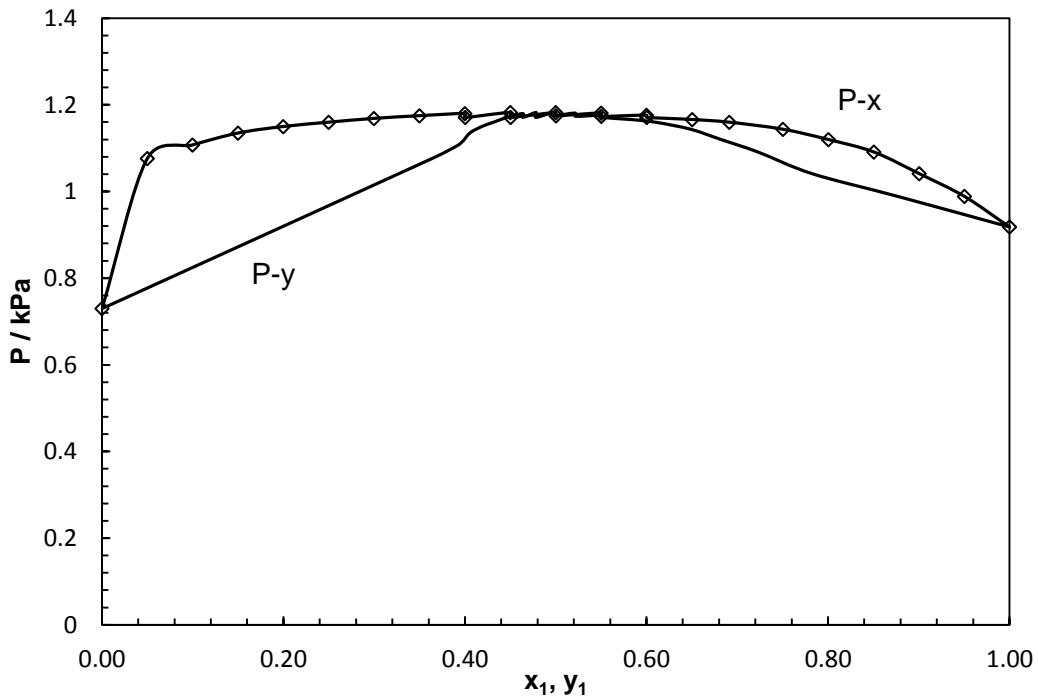
$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	0.730	0.00	0.5003	0.4971	1.175	1017.40
0.0500	0.3638	1.076	336.16	0.5500	0.5214	1.181	975.61
0.0997	0.3928	1.107	568.76	0.5502	0.5215	1.173	975.45
0.1499	0.4053	1.135	737.04	0.6000	0.5507	1.176	921.42
0.1997	0.4184	1.150	859.12	0.6002	0.5508	1.171	921.09
0.2498	0.4314	1.160	947.84	0.6503	0.5832	1.166	855.80
0.2996	0.4427	1.168	1007.85	0.6912	0.6102	1.160	794.36
0.3498	0.4529	1.175	1042.65	0.7503	0.6488	1.144	690.23
0.3999	0.4640	1.180	1054.09	0.8004	0.6823	1.120	584.46
0.4002	0.4641	1.171	1054.09	0.8505	0.7228	1.091	4589.53
0.4499	0.4781	1.182	1044.75	0.9005	0.7525	1.041	314.80
0.4502	0.4782	1.171	1044.65	0.9503	0.8769	0.989	156.21
0.5000	0.4970	1.182	1017.59	1.0000	1.0000	0.918	0.00

**Tabla 3.4.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{sat}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ii}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno(2).

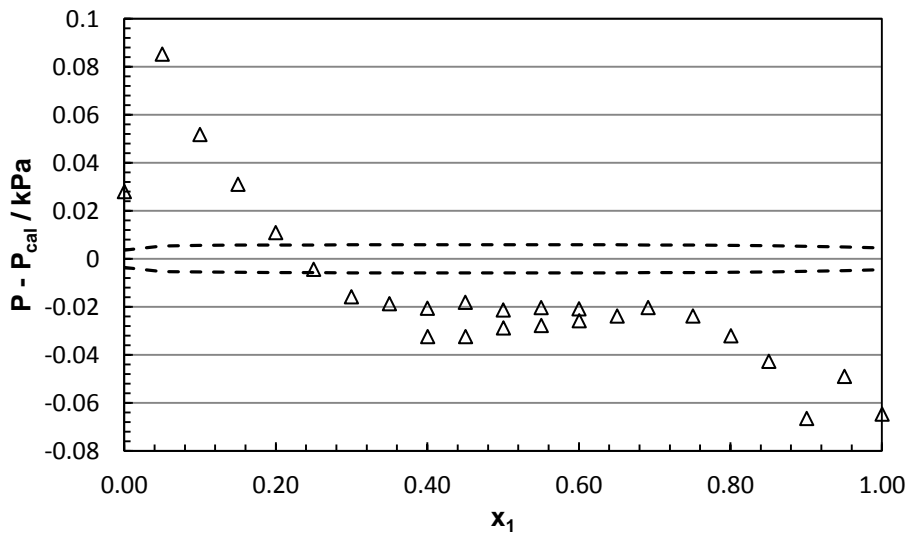
$P_1^{sat}$ kPa	$P_2^{sat}$ kPa	$V_1^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_2^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{12}$
0.905	0.730	110.11	139.93	-3001	-4348	-3290

**Tabla 3.5.** Parámetros de ajuste del sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2).

	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	3.1148	0.0422	0.7801	1.8745
$A_{21}$	1.1267	0.7475	2.5264	0.1551
$\lambda_{12}$	7.2318			
$\lambda_{21}$	-1.7501			
$\eta_{12}$	12.7162			
$\eta_{21}$	-8.6270			
$\alpha$			0.5754	
rms $\Delta P / \text{kPa}$	0.008	0.009	0.008	0.016
max $ \Delta P  / \text{kPa}$	0.028	0.028	0.028	0.040
$x_{1, az}$	0.5229	0.5211	0.5227	
$P_{az} / \text{kPa}$	1.204	1.204	1.206	

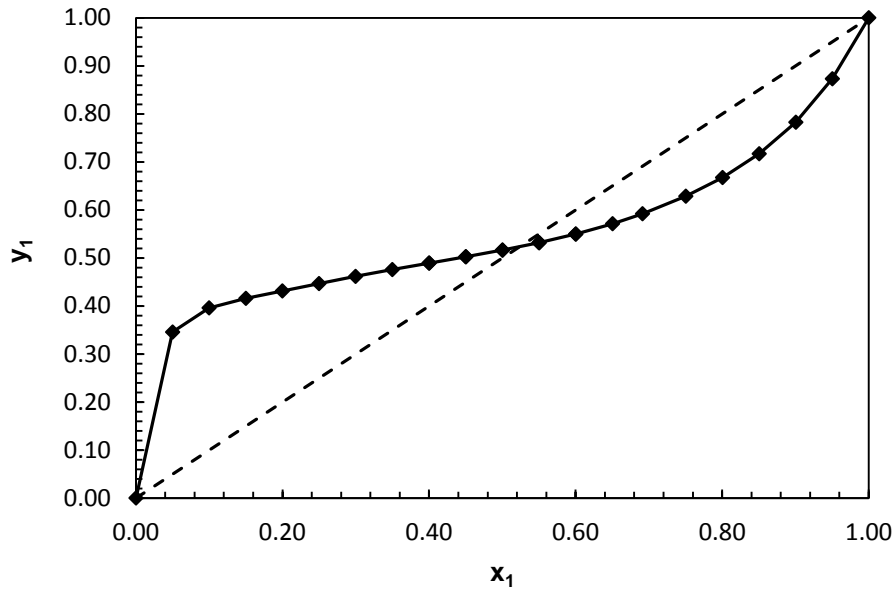


**Figura 3.1.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K. (◊) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.

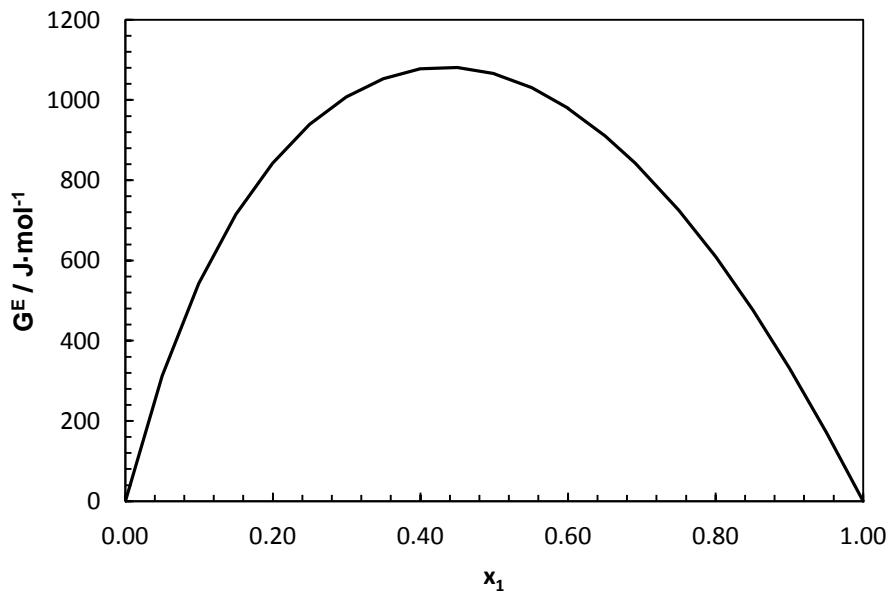


**Figura 3.2.** Sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.





**Figura 3.3.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K. (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.4.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de 1-Pentanol  $x_1$  para el sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K.

**3.3.2. Binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2)**
**Tabla 3.6.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K.

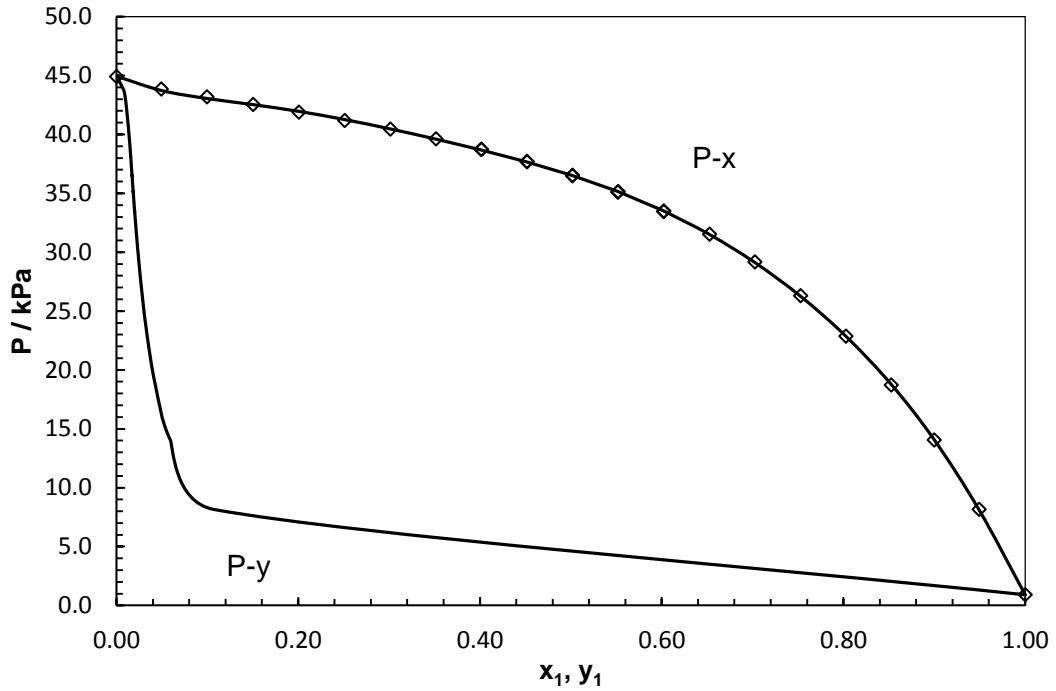
$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	44.914	0.00	0.5019	0.0171	36.529	989.80
0.0492	0.0075	43.855	290.19	0.5517	0.0184	35.097	956.41
0.0995	0.0096	43.191	507.84	0.5521	0.0184	35.144	956.09
0.1503	0.0106	42.546	670.51	0.6021	0.0200	33.446	906.18
0.2007	0.0115	41.892	790.79	0.6024	0.0200	33.498	905.89
0.2511	0.0124	41.184	879.80	0.6527	0.0220	31.526	840.08
0.3014	0.0133	40.452	943.00	0.7025	0.0247	29.174	760.09
0.3516	0.0142	39.624	983.94	0.7528	0.0284	26.304	665.01
0.4014	0.0151	38.751	1004.53	0.8028	0.0338	22.866	556.55
0.4016	0.0151	38.713	1004.57	0.8526	0.0428	18.716	434.34
0.4517	0.0161	37.717	1006.24	0.8999	0.0593	14.050	306.11
0.4518	0.0161	37.672	1006.23	0.9493	0.0593	8.159	159.92
0.5017	0.0171	36.487	989.88	1.0000	1.0000	0.913	0.00

**Tabla 3.7.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{\text{sat}}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ij}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2).

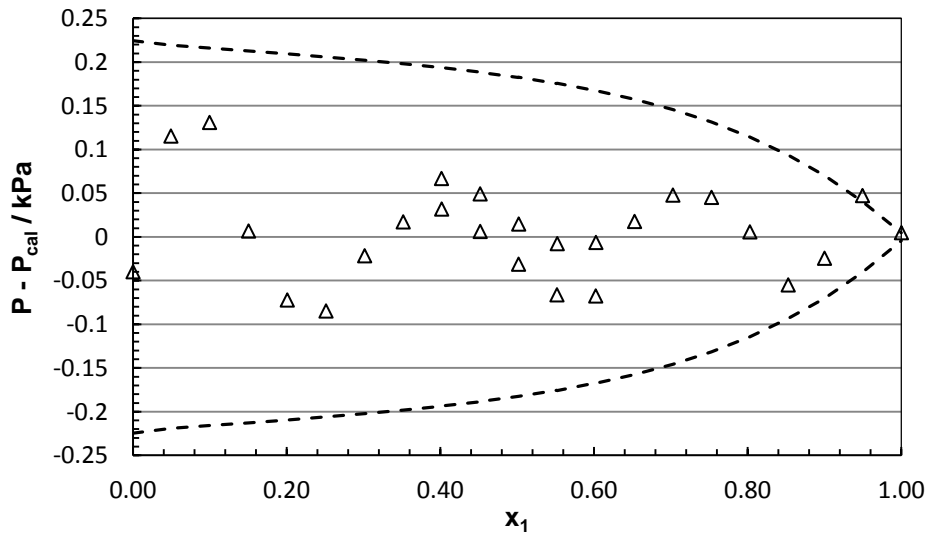
$P_1^{\text{sat}}$ kPa	$P_2^{\text{sat}}$ kPa	$V_1^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_2^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{12}$
0.905	44.963	110.11	128.00	-3001	-1518	-1893

**Tabla 3.8.** Parámetros de ajuste del sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2).

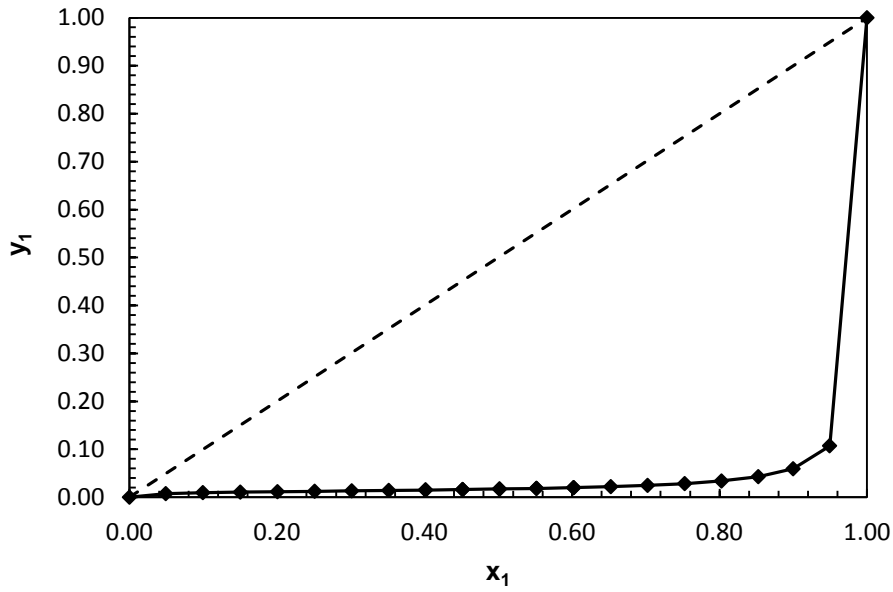
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	2.6379	0.1103	0.7145	1.7539
$A_{21}$	1.2387	0.6840	1.9874	0.2117
$\lambda_{12}$	4.4954			
$\lambda_{21}$	0.5331			
$\eta_{12}$	6.1458			
$\eta_{21}$	0.6479			
$\alpha$			0.5769	
rms $\Delta P / \text{kPa}$	0.061	0.184	0.206	0.498
max $ \Delta P  / \text{kPa}$	0.131	0.418	0.469	1.051



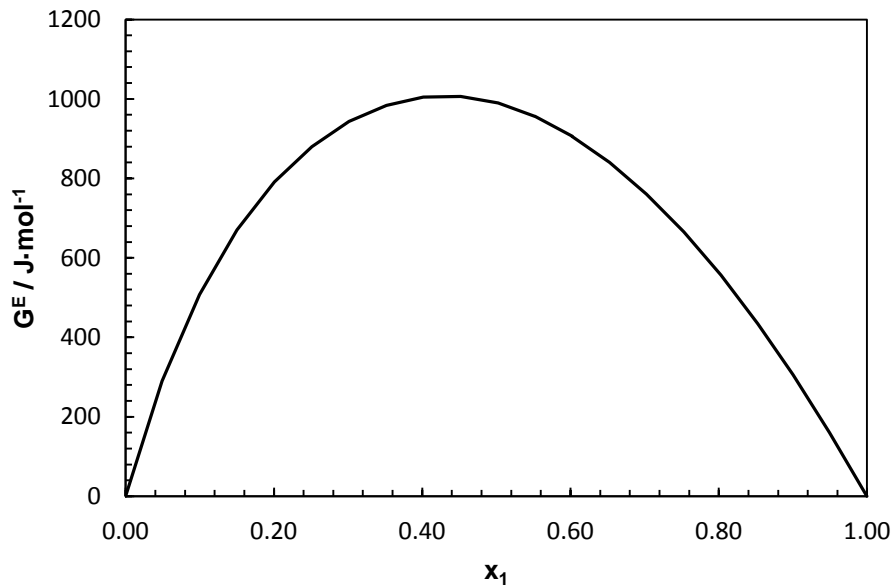
**Figura 3.5.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K. ( $\nabla$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.6.** Sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.



**Figura 3.7.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K. (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.8.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de 1-Pentanol  $x_1$  para el sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K.

**3.3.3. Binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2)**
**Tabla 3.9.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K.

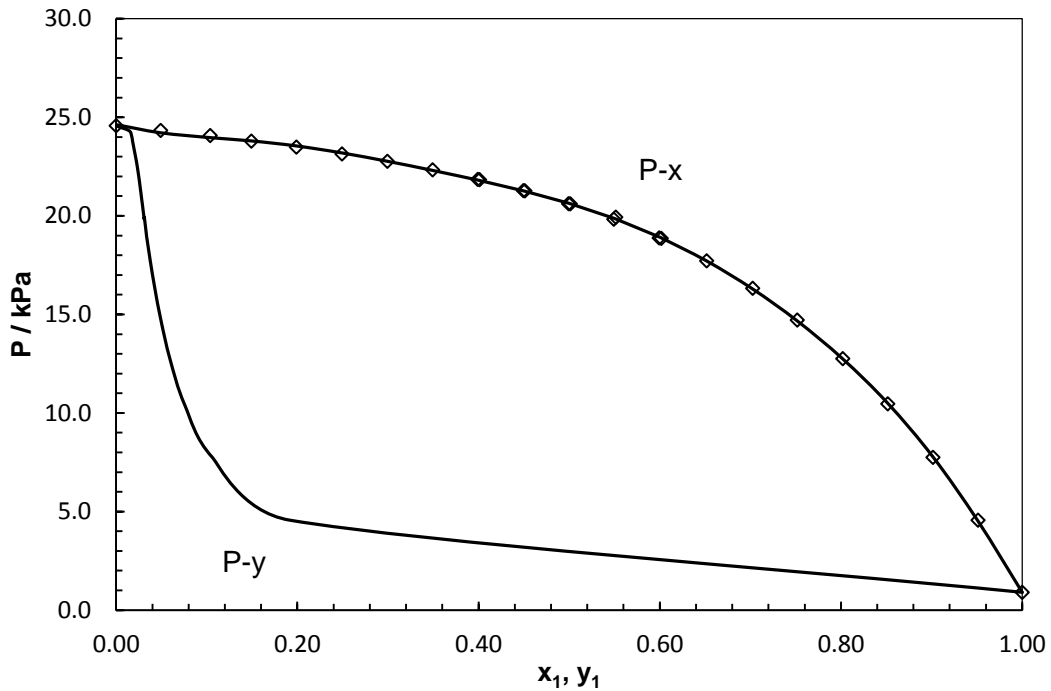
$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	24.569	0.00	0.5012	0.0290	20.606	983.18
0.0491	0.0143	24.329	308.24	0.5492	0.0311	19.826	947.14
0.1037	0.0172	24.071	548.18	0.5514	0.0312	19.931	945.16
0.1492	0.0183	23.788	691.48	0.5993	0.0339	18.880	894.15
0.1989	0.0195	23.485	807.69	0.6016	0.0341	18.856	891.31
0.2492	0.0210	23.139	893.25	0.6517	0.0378	17.716	822.97
0.2993	0.0225	22.764	952.64	0.7025	0.0428	16.322	739.82
0.3493	0.0240	22.330	989.79	0.7517	0.0495	14.712	646.50
0.3991	0.0255	21.846	1006.70	0.8019	0.0594	12.754	538.47
0.4010	0.0256	21.832	1006.97	0.8516	0.0753	10.462	419.03
0.4494	0.0272	21.276	1004.51	0.9015	0.1063	7.746	286.95
0.4511	0.0272	21.267	1004.12	0.9512	0.1918	4.560	145.04
0.4993	0.0290	20.614	984.29	1.0000	1.0000	0.900	0.00

**Tabla 3.10.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{sat}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ii}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2).

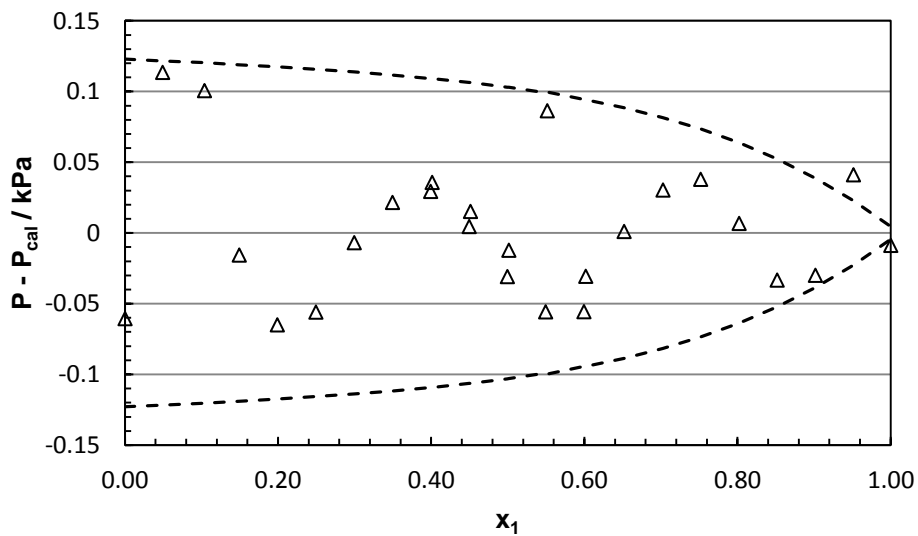
$P_1^{sat}$ kPa	$P_2^{sat}$ kPa	$V_1^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_2^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{12}$
0.905	24.572	110.11	111.08	-3001	-1925	-1505

**Tabla 3.11.** Parámetros de ajuste del sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2).

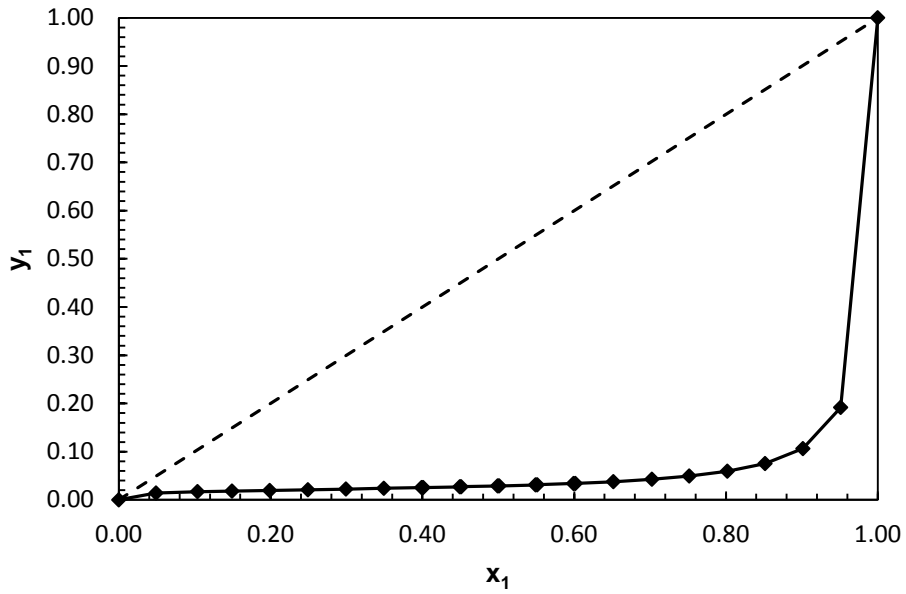
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	2.8605	0.0765	0.6461	1.8305
$A_{21}$	1.1470	0.7443	2.1906	0.1834
$\lambda_{12}$	5.7913			
$\lambda_{21}$	0.4046			
$\eta_{12}$	8.7510			
$\eta_{21}$	0.2810			
$\alpha$			0.5630	
rms $\Delta P / \text{kPa}$	0.054	0.088	0.137	0.279
max $ \Delta P  / \text{kPa}$	0.114	0.228	0.330	0.601



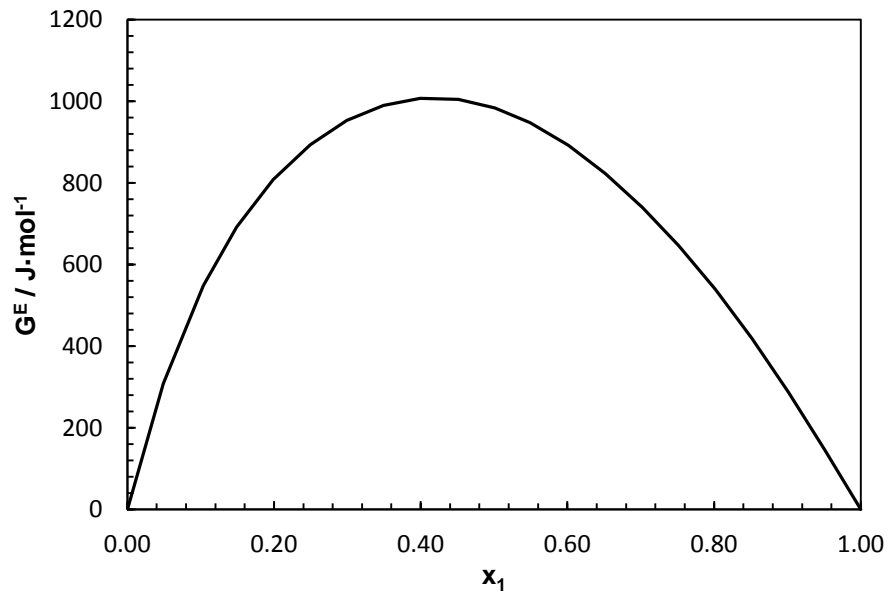
**Figura 3.9.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K. ( $\nabla$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.10.** Sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.



**Figura 3.11.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K. (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.12.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de 1-Pentanol  $x_1$  para el sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K.

**3.3.4. Binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2)**
**Tabla 3.12.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	12.324	0.00	0.5005	0.0578	10.962	1105.12
0.0490	0.0315	12.377	322.82	0.5030	0.0579	10.972	1103.81
0.0997	0.0375	12.292	564.22	0.5505	0.0610	10.672	1070.57
0.1498	0.0401	12.183	739.94	0.5506	0.0610	10.693	1070.46
0.2003	0.0426	12.061	872.77	0.6004	0.0649	10.318	1017.76
0.2502	0.0452	11.922	970.96	0.6026	0.0651	10.314	1015.02
0.3002	0.0478	11.771	1042.43	0.6513	0.0700	9.893	945.94
0.3503	0.0503	11.602	1090.32	0.7023	0.0765	9.317	855.57
0.3999	0.0527	11.417	1115.83	0.7513	0.0849	8.656	751.68
0.4008	0.0527	11.455	1116.07	0.8015	0.0975	7.752	627.28
0.4504	0.0551	11.207	1120.57	0.8634	0.1262	6.306	449.61
0.4511	0.0551	11.238	1120.50	1.0000	1.0000	0.908	0.00

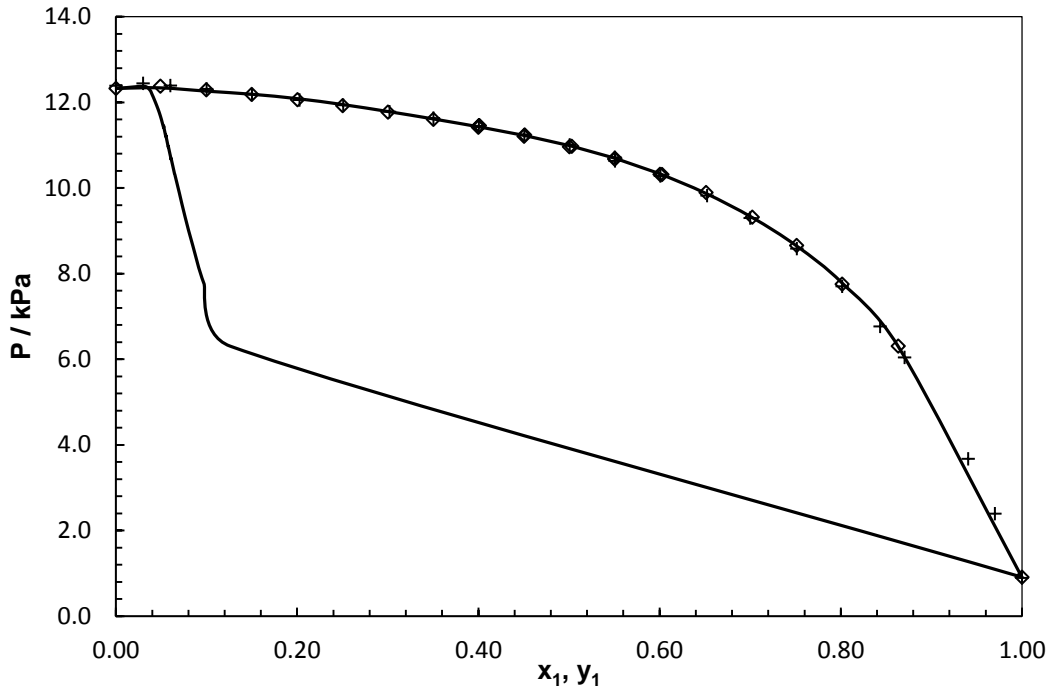
**Tabla 3.13.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{sat}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ii}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2).

$P_1^{sat}$ kPa	$P_2^{sat}$ kPa	$V_1^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_2^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{12}$
0.905	12.316	110.11	150.00	-3001	-2414	-2408

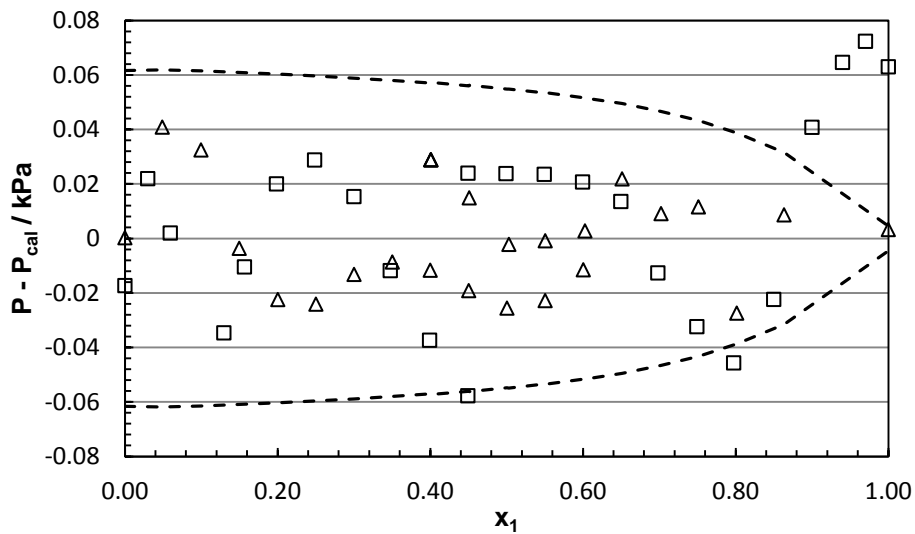
**Tabla 3.14.** Parámetros de ajuste del sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2).

	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	2.9784	0.0940	0.9821	1.6652
$A_{21}$	1.2347	0.5488	2.1608	0.2140
$\lambda_{12}$	5.6439			
$\lambda_{21}$	-0.9540			
$\eta_{12}$	8.2290			
$\eta_{21}$	-2.5387			
$\alpha$			0.5492	
rms $\Delta P / \text{kPa}$	0.023	0.063	0.063	0.176
max $ \Delta P  / \text{kPa}$	0.041	0.134	0.142	0.342
$x_{1, az}$	0.0191	0.0122	0.0092	
$P_{az} / \text{kPa}$	12.369	12.341	12.332	

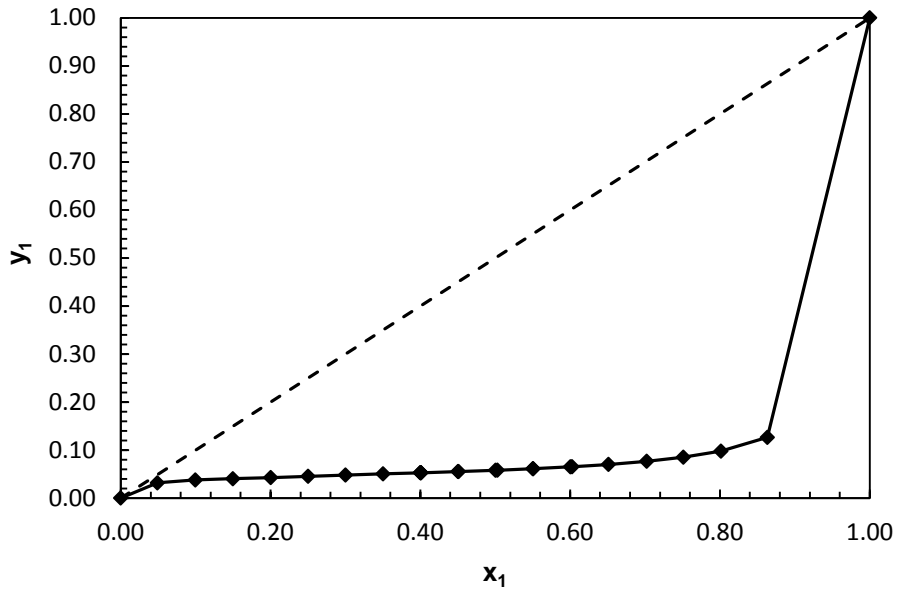




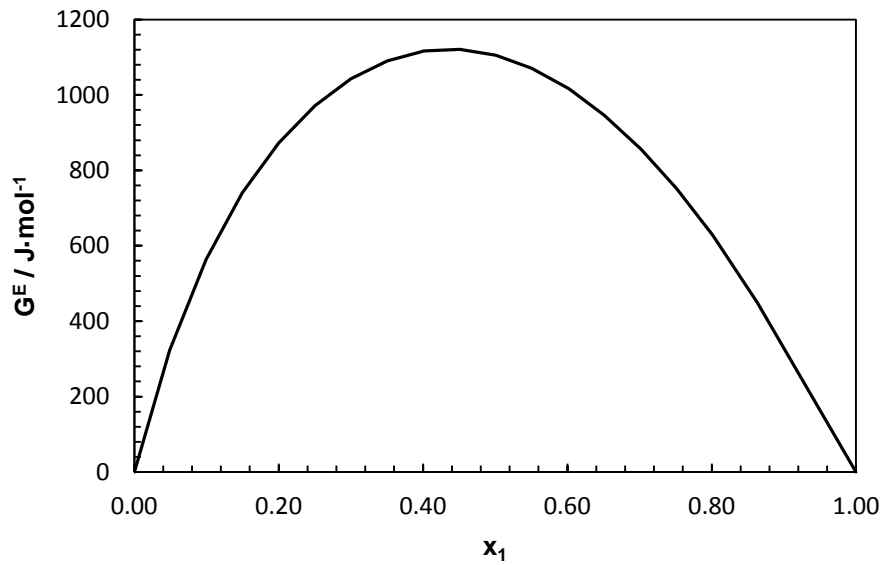
**Figura 3.13.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K. ( $\diamond$ ) Datos experimentales. (+) J.M. Rhodes 1997 [3]. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.14.** Sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Diferencias entre la presión experimental medida por J.M. Rhodes 1997 [3] y la presión calculada mediante la ecuación de Margules ( $\square$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.



**Figura 3.15.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K.  
 (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.16.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de 1-Pentanol  $x_1$  para el sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K.

**3.3.5. Binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2)**
**Tabla 3.15.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K.

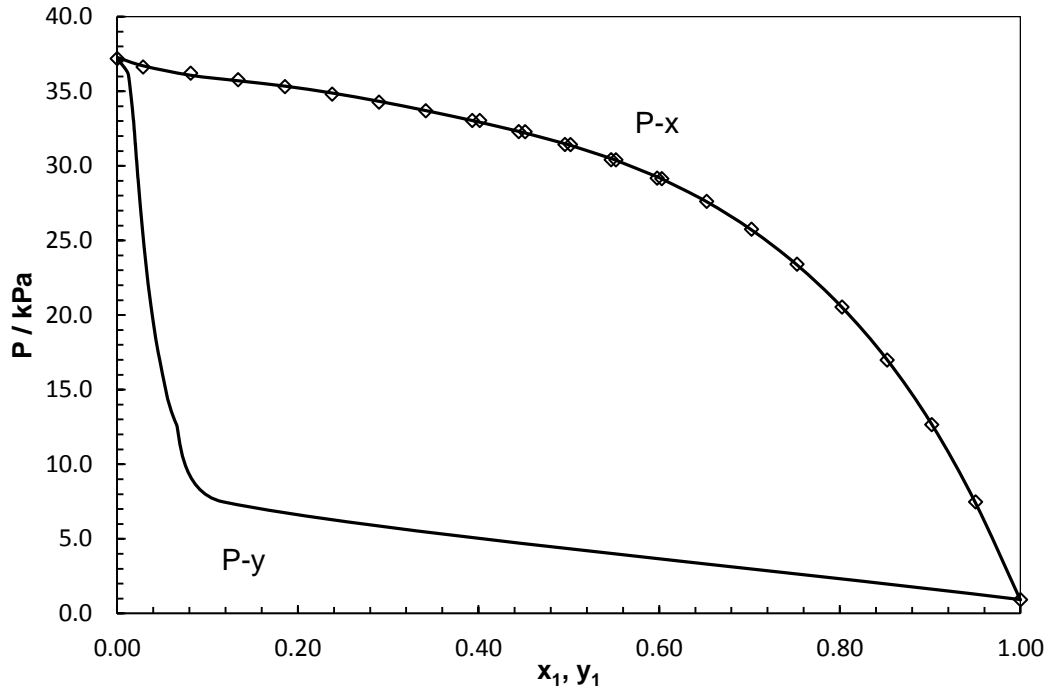
$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	37.188	0.00	0.5018	0.0204	31.426	1064.54
0.0287	0.0077	36.627	191.54	0.5468	0.0215	30.411	1034.02
0.0813	0.0120	36.210	464.99	0.5521	0.0217	30.404	1029.48
0.1338	0.0134	35.774	664.51	0.5977	0.0231	29.178	982.19
0.1857	0.0143	35.310	810.26	0.6029	0.0233	29.141	975.94
0.2380	0.0152	34.807	918.75	0.6526	0.0253	27.617	906.82
0.2899	0.0162	34.271	996.05	0.7022	0.0281	25.752	821.81
0.3416	0.0172	33.692	1047.39	0.7526	0.0320	23.409	719.81
0.3931	0.0182	33.040	1075.36	0.8024	0.0378	20.537	603.61
0.4013	0.0183	33.041	1077.81	0.8524	0.0473	16.984	471.78
0.4445	0.0192	32.295	1081.69	0.9018	0.0659	12.652	326.80
0.4516	0.0193	32.289	1080.93	0.9502	0.1172	7.474	171.13
0.4957	0.0202	31.431	1067.57	1.0000	1.0000	0.920	0.00

**Tabla 3.16.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{sat}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ii}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2).

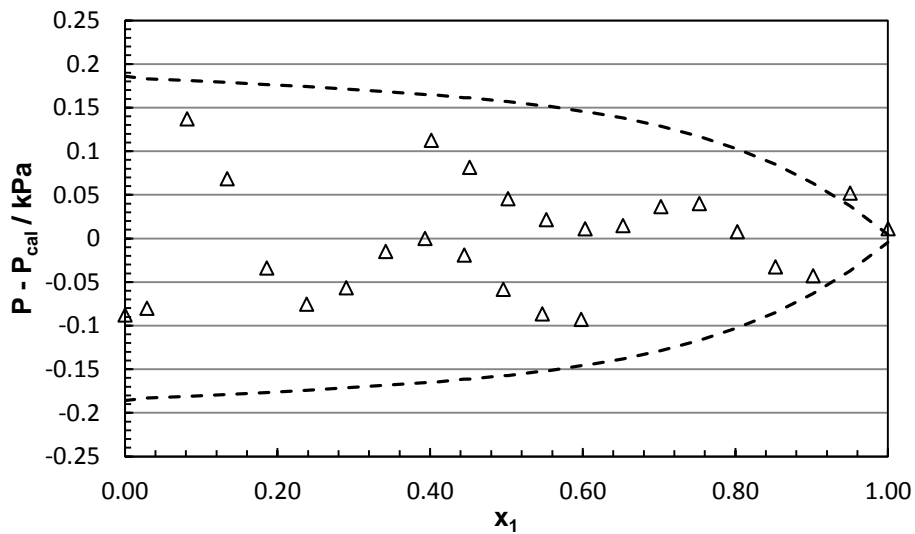
$P_1^{sat}$ kPa	$P_2^{sat}$ kPa	$V_1^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_2^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{12}$
0.905	37.188	110.11	134.48	-3001	-1649	-1973

**Tabla 3.17.** Parámetros de ajuste del sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2).

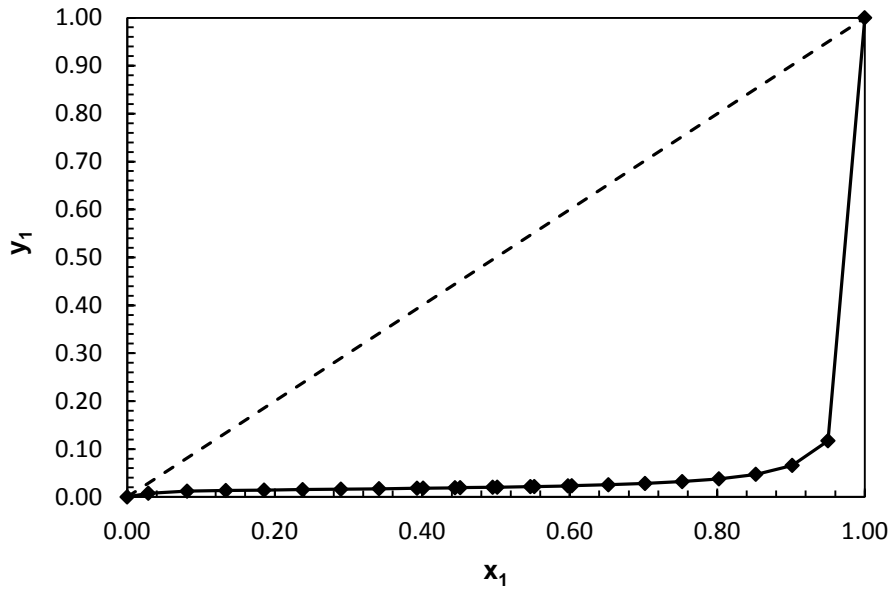
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	2.8030	0.0948	0.7829	1.7049
$A_{21}$	1.3554	0.6109	2.0893	0.2106
$\lambda_{12}$	4.7153			
$\lambda_{21}$	0.6402			
$\eta_{12}$	6.3642			
$\eta_{21}$	0.9037			
$\alpha$			0.5397	
rms $\Delta P / \text{kPa}$	0.070	0.131	0.194	0.452
max $ \Delta P  / \text{kPa}$	0.137	0.320	0.442	0.954



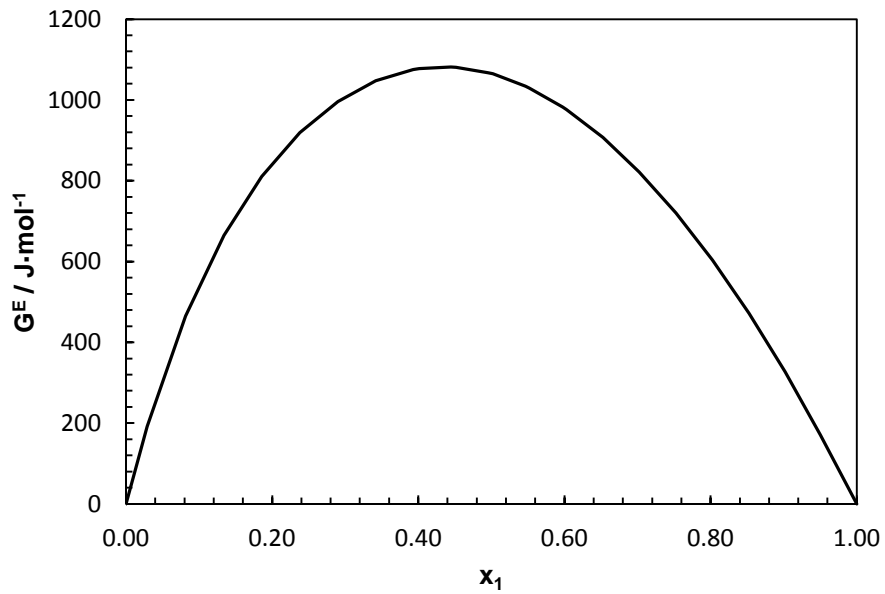
**Figura 3.17.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K. ( $\diamond$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.18.** Sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.



**Figura 3.19.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K. (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.20.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de 1-Pentanol  $x_1$  para el sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K.

**3.3.6. Binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2)**
**Tabla 3.18.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K.

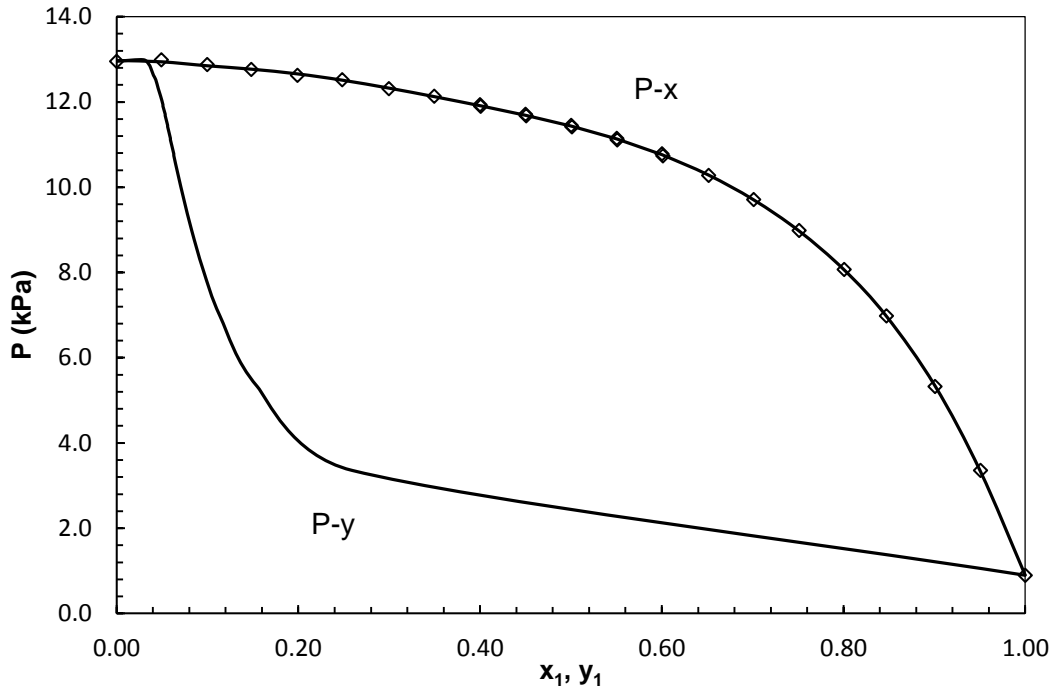
$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	12.952	0.00	0.5011	0.0561	11.415	1104.78
0.0492	0.0293	12.987	318.66	0.5504	0.0591	11.145	1072.92
0.0997	0.0355	12.876	557.01	0.5509	0.0592	11.108	1072.52
0.1482	0.0381	12.762	727.56	0.6002	0.0628	10.783	1022.52
0.1990	0.0405	12.623	862.07	0.6012	0.0629	10.734	1021.37
0.2483	0.0430	12.520	959.99	0.6515	0.0677	10.276	952.03
0.2997	0.0458	12.311	1034.52	0.7011	0.0740	9.710	866.45
0.3495	0.0484	12.134	1083.41	0.7511	0.0826	8.984	762.85
0.3999	0.0509	11.934	1111.13	0.8007	0.0950	8.069	643.06
0.4006	0.0509	11.897	1111.36	0.8472	0.1136	6.979	515.18
0.4500	0.0534	11.710	1118.09	0.9007	0.1547	5.323	350.19
0.4508	0.0534	11.674	1118.04	0.9507	0.2589	3.355	179.59
0.5003	0.0561	11.450	1105.14	1.0000	1.0000	0.893	0.00

**Tabla 3.19.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{sat}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ii}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2).

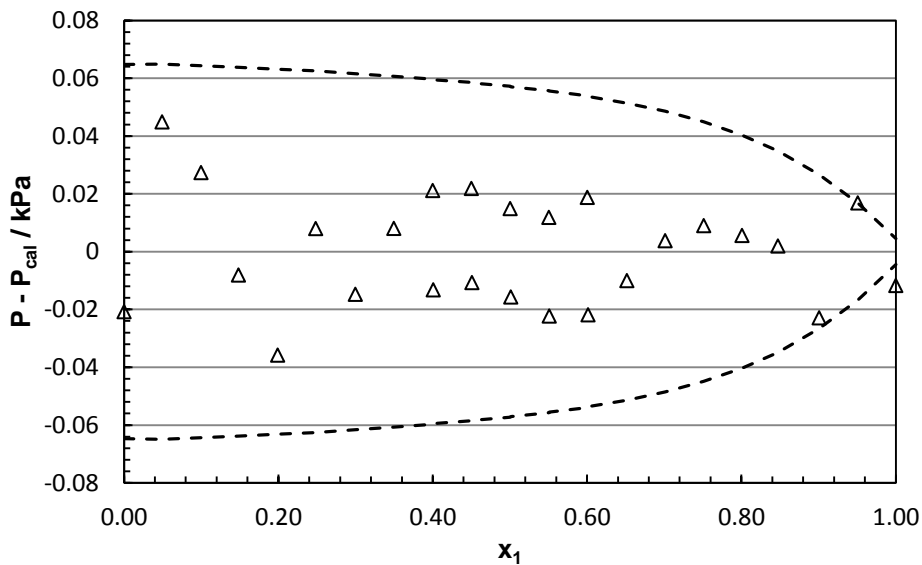
$P_1^{sat}$ kPa	$P_2^{sat}$ kPa	$V_1^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_2^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{12}$
0.905	12.944	110.11	169.2	-3001	-2511	-2474

**Tabla 3.20.** Parámetros de ajuste del sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2).

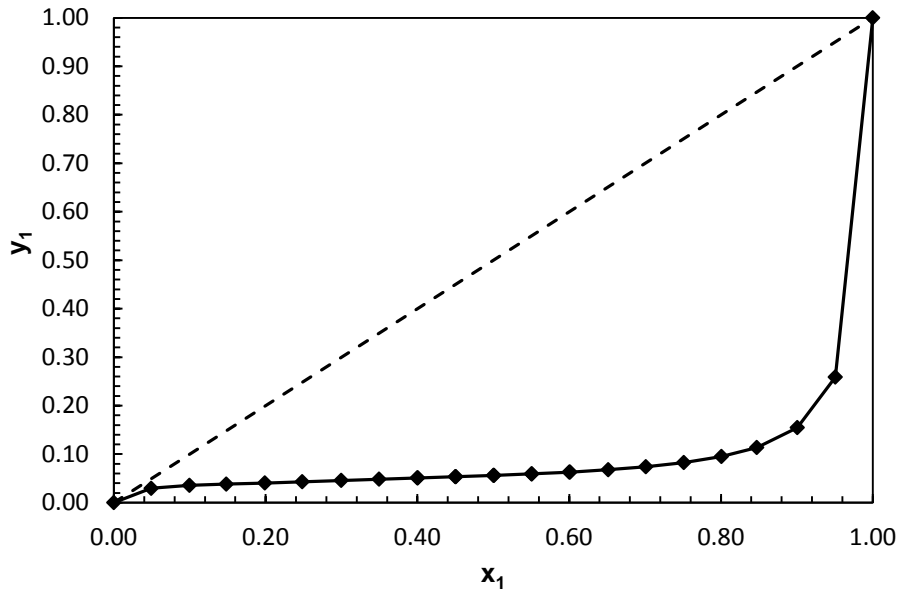
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	2.9075	0.1017	0.9098	1.6419
$A_{21}$	1.4293	0.5510	2.1000	0.2250
$\lambda_{12}$	5.2663			
$\lambda_{21}$	0.4398			
$\eta_{12}$	7.2465			
$\eta_{21}$	0.5258			
$\alpha$			0.5438	
rms $\Delta P / \text{kPa}$	0.021	0.073	0.080	0.194
max $ \Delta P  / \text{kPa}$	0.045	0.143	0.152	0.368
$x_{1, az}$	0.0138	0.0047		
$P_{az} / \text{kPa}$	12.996	12.976		



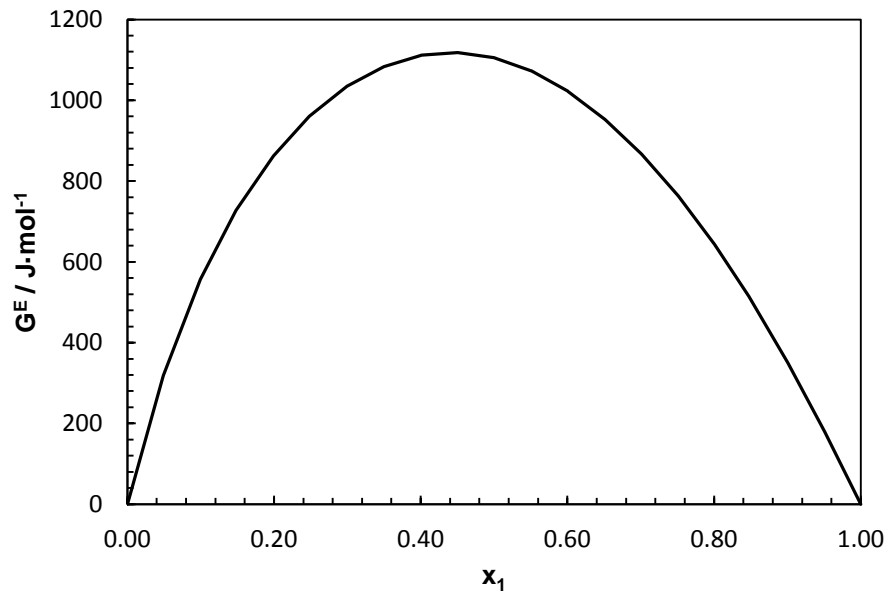
**Figura 3.21.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K. ( $\diamond$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.22.** Sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.



**Figura 3.23.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K.  
 (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.24.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de 1-Pentanol  $x_1$  para el sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K.



**3.3.7. Binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2)**
**Tabla 3.21.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K.

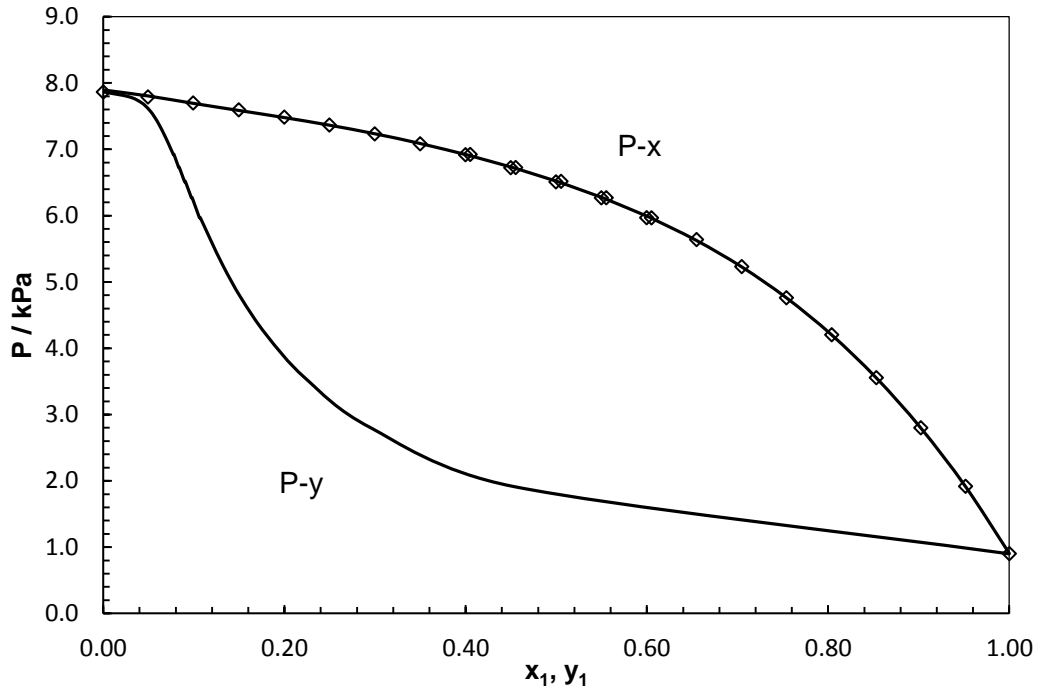
$x_1$	$y_1, \text{cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$y_1, \text{cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	7.864	0.00	0.5052	0.0906	6.516	854.37
0.0493	0.0286	7.789	230.23	0.5497	0.0973	6.268	828.68
0.0991	0.0424	7.698	413.71	0.5551	0.0981	6.269	824.77
0.1495	0.0506	7.595	557.90	0.5997	0.1061	5.968	786.28
0.1997	0.0566	7.485	668.24	0.6050	0.1072	5.966	780.91
0.2495	0.0618	7.365	750.13	0.6548	0.1183	5.638	723.64
0.2995	0.0669	7.232	808.92	0.7046	0.1327	5.230	653.27
0.3497	0.0720	7.082	847.22	0.7539	0.1520	4.760	571.48
0.3997	0.0774	6.918	866.96	0.8040	0.1800	4.203	476.75
0.4049	0.0780	6.922	868.03	0.8532	0.2225	3.555	372.44
0.4497	0.0833	6.723	869.78	0.9023	0.2955	2.799	285.05
0.4551	0.0840	6.725	869.11	0.9517	0.4525	1.917	132.57
0.4996	0.0898	6.508	856.79	1.0000	1.0000	0.901	0.00

**Tabla 3.22.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{\text{sat}}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ii}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2).

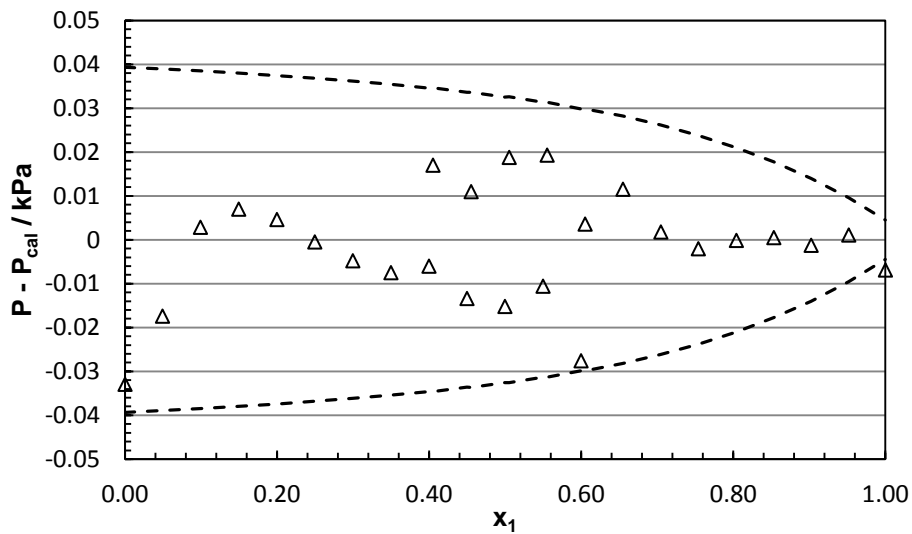
$P_1^{\text{sat}}$ kPa	$P_2^{\text{sat}}$ kPa	$V_1^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_2^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{12}$
0.905	7.871	110.11	108.63	-3001	-2043	-2250

**Tabla 3.23.** Parámetros de ajuste del sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2).

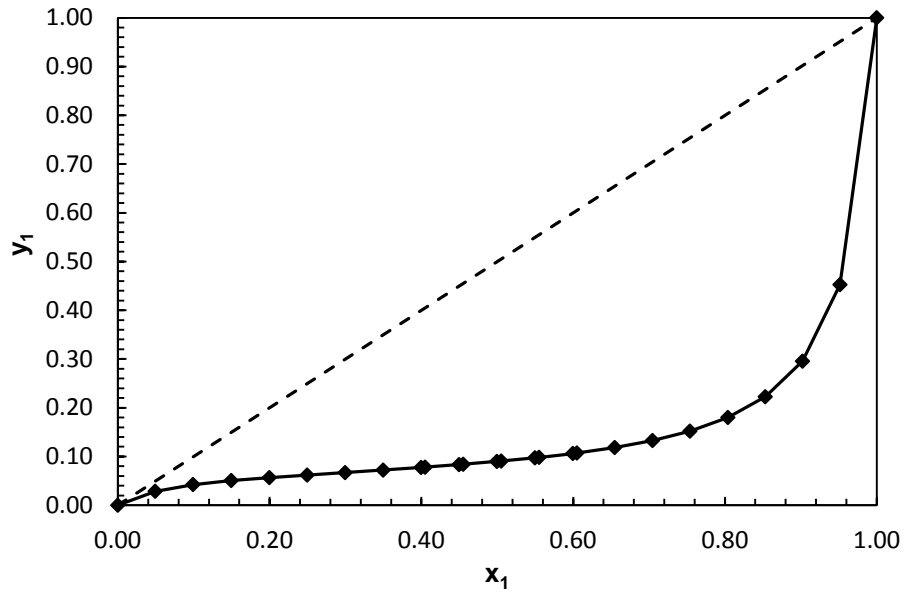
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	1.9594	0.1705	0.5156	1.1491
$A_{21}$	1.0374	0.7702	1.5908	0.6050
$\lambda_{12}$	1.2906			
$\lambda_{21}$	0.2011			
$\alpha$			0.6024	
rms $\Delta P / \text{kPa}$	0.018	0.018	0.019	0.047
max $ \Delta P  / \text{kPa}$	0.033	0.034	0.033	0.086



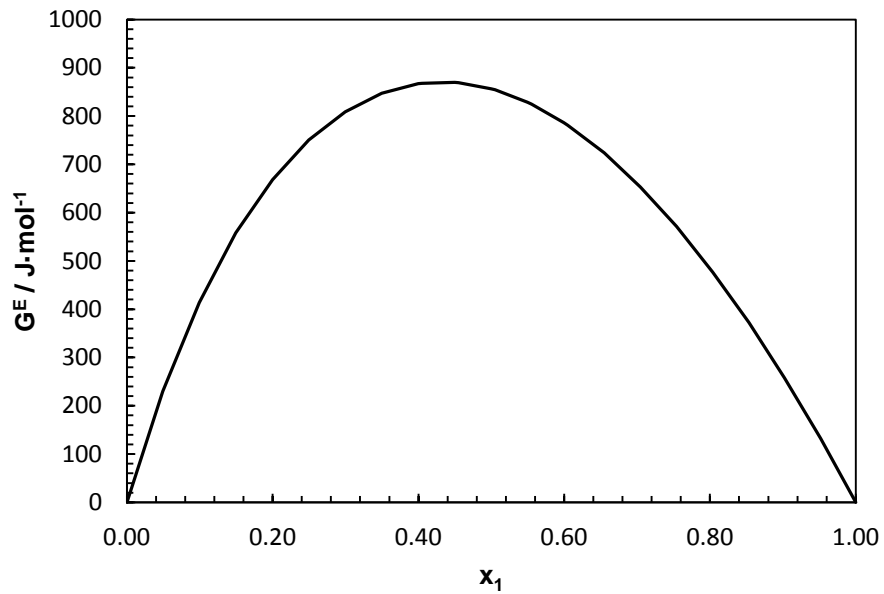
**Figura 3.25.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K. ( $\nabla$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.26.** Sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.



**Figura 3.27.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K. (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.28.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de 1-Pentanol  $x_1$  para el sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K.

### 3.3.8. Binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2)

**Tabla 3.24.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K.

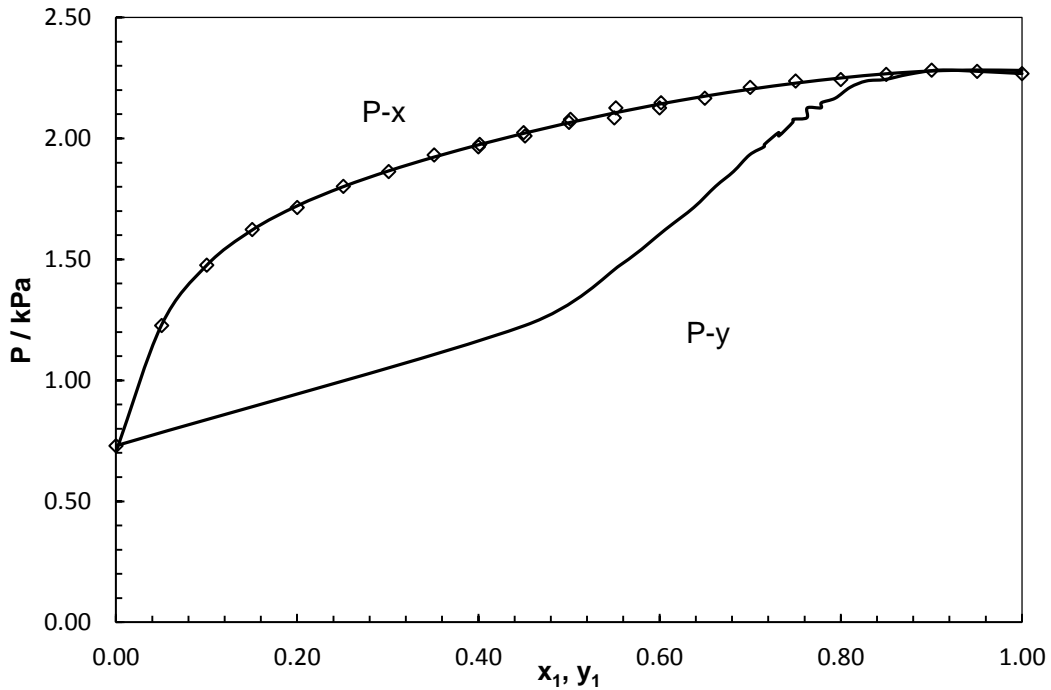
$x_1$	$y_1$ , cal	$P$ / kPa	$G^E$ / J·mol <sup>-1</sup>	$x_1$	$y_1$ , cal	$P$ / kPa	$G^E$ / J·mol <sup>-1</sup>
0.0000	0.0000	0.730	0.00	0.5016	0.7475	2.079	908.12
0.0504	0.4515	1.227	231.31	0.5500	0.7626	2.086	888.74
0.1002	0.5566	1.477	412.59	0.5517	0.7631	2.127	887.80
0.1504	0.6065	1.624	558.06	0.5999	0.7781	2.127	853.88
0.2000	0.6378	1.715	671.76	0.6016	0.7787	2.148	852.44
0.2509	0.6619	1.802	761.89	0.6499	0.7939	2.167	803.64
0.3010	0.6816	1.864	827.96	0.7000	0.8103	2.212	737.41
0.3512	0.6993	1.932	874.16	0.7501	0.8282	2.238	654.33
0.4000	0.7154	1.966	901.53	0.8000	0.8489	2.244	554.47
0.4015	0.7159	1.976	902.12	0.8501	0.8747	2.265	436.53
0.4499	0.7313	2.024	912.97	0.9003	0.9079	2.283	302.02
0.4515	0.7318	2.011	913.07	0.9504	0.9506	2.278	153.81
0.5000	0.7470	2.067	908.52	1.0000	1.0000	2.268	0.00

**Tabla 3.25.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{sat}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ii}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2).

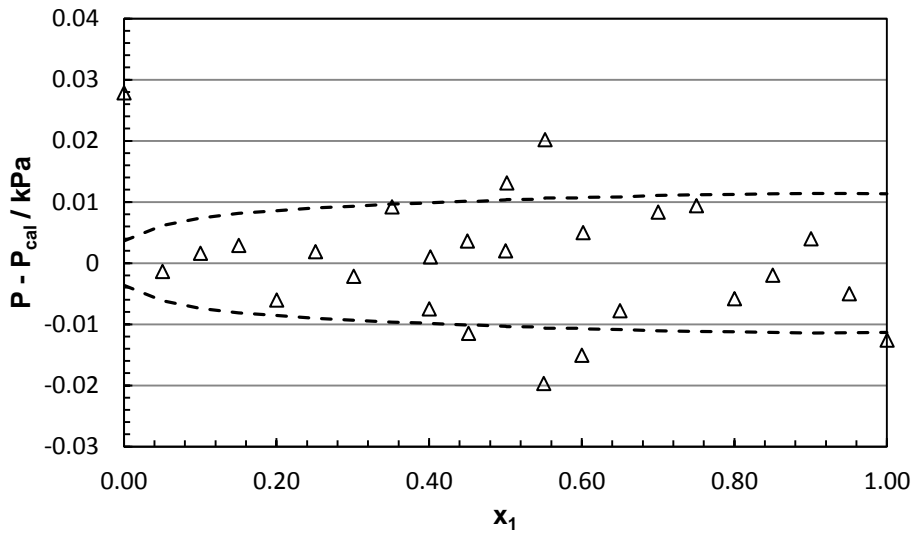
$P_1^{sat}$ kPa	$P_2^{sat}$ kPa	$V_1^L$ cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$V_2^L$ cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$B_{11}$	$B_{22}$ cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$B_{12}$
2.295	0.730	111.20	139.83	-2560	-4348	-3048

**Tabla 3.26.** Parámetros de ajuste del sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2).

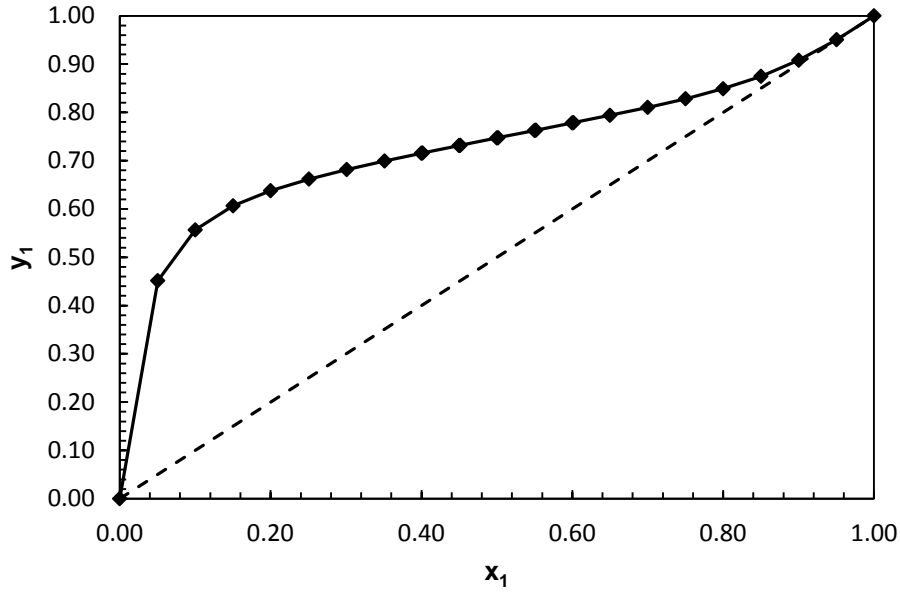
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	1.9782	0.2360	0.8258	1.5914
$A_{21}$	1.1972	0.6063	1.4598	0.3034
$\lambda_{12}$	1.9108			
$\lambda_{21}$	-0.6108			
$\eta_{12}$	1.3168			
$\eta_{21}$	-2.2594			
$\alpha$			0.6763	
rms $\Delta P$ / kPa	0.012	0.017	0.012	0.024
max $ \Delta P $ / kPa	0.028	0.032	0.028	0.053
$x_{1,az}$	0.9978	0.9995	0.9995	
$P_{az}$ / kPa	2.281	2.281	2.281	



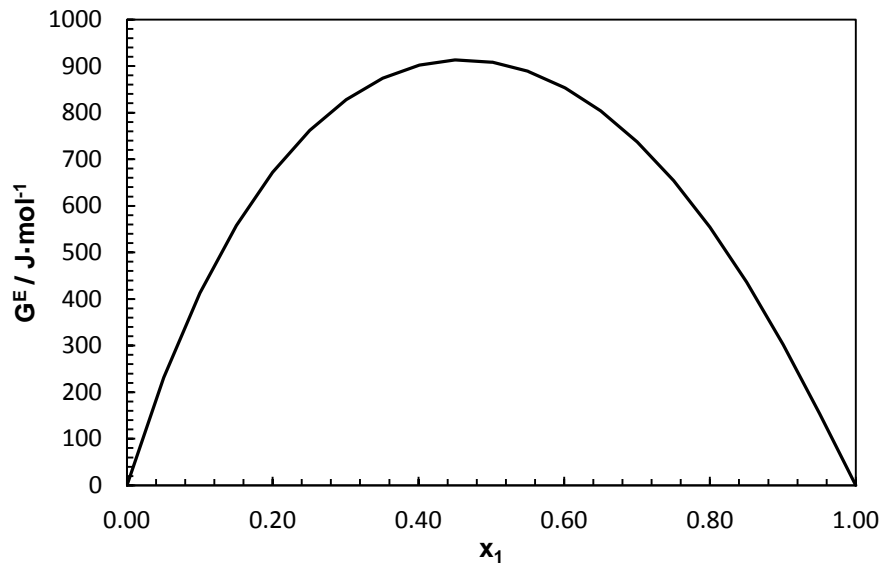
**Figura 3.29.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K. ( $\nabla$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.30.** Sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.



**Figura 3.31.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K. (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.32.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de 2-Pentanol  $x_1$  para el sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K.

**3.3.9. Binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2)**
**Tabla 3.27.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K.

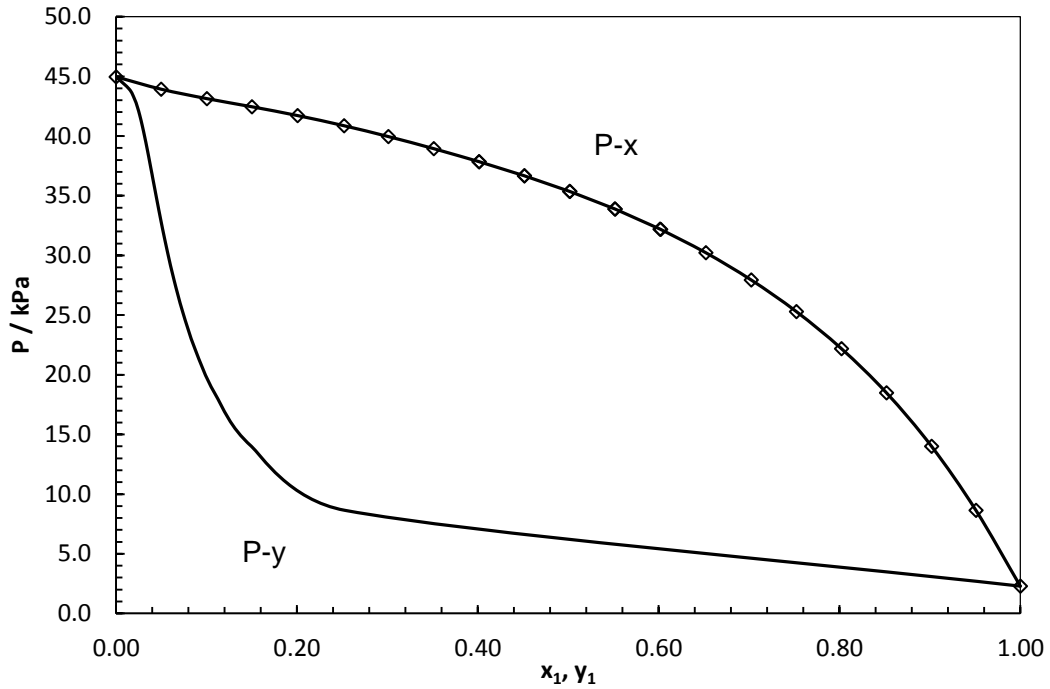
$x_1$	$y_{1, \text{cal}}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$y_{1, \text{cal}}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	44.954	0.00	0.5018	0.0434	35.350	889.22
0.0498	0.0147	43.919	254.39	0.5514	0.0471	33.891	862.08
0.1004	0.0203	43.129	446.97	0.5519	0.0471	33.874	861.73
0.1502	0.0235	42.445	589.80	0.6014	0.0515	32.194	820.20
0.2007	0.0263	41.709	699.04	0.6022	0.0516	32.175	819.41
0.2521	0.0290	40.857	781.81	0.6522	0.0571	30.220	763.24
0.3011	0.0316	39.951	838.44	0.7024	0.0641	27.937	692.98
0.3513	0.0344	38.940	877.03	0.7523	0.0736	25.288	609.47
0.4013	0.0372	37.850	897.59	0.8022	0.0872	22.180	512.64
0.4015	0.0372	37.838	897.62	0.8520	0.1088	18.481	402.43
0.4514	0.0401	36.671	901.42	0.9014	0.1497	14.000	278.78
0.4516	0.0401	36.656	901.41	0.9509	0.2531	8.643	144.59
0.5016	0.0434	35.363	889.29	1.0000	1.0000	2.281	0.00

**Tabla 3.28.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{\text{sat}}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ij}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2).

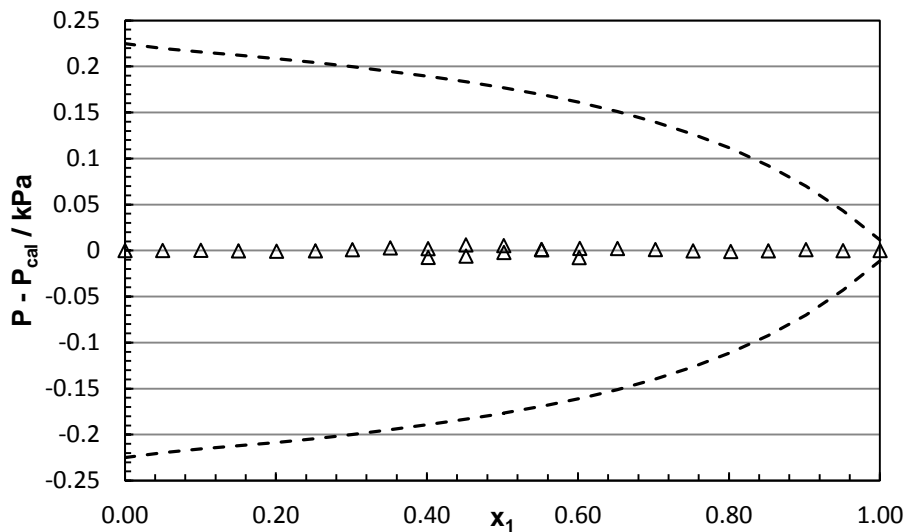
$P_1^{\text{sat}}$ kPa	$P_2^{\text{sat}}$ kPa	$V_1^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_2^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{12}$
2.295	44.963	111.20	128.00	-2560	-1518	-1766

**Tabla 3.29.** Parámetros de ajuste del sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2).

	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	2.2684	0.1658	0.7081	1.7533
$A_{21}$	1.1642	0.7373	1.7105	0.2406
$\lambda_{12}$	3.4969			
$\lambda_{21}$	0.5007			
$\eta_{12}$	4.3217			
$\eta_{21}$	0.4965			
$\alpha$			0.6673	
rms $\Delta P / \text{kPa}$	0.043	0.279	0.140	0.462
max $ \Delta P  / \text{kPa}$	0.079	0.528	0.293	0.881

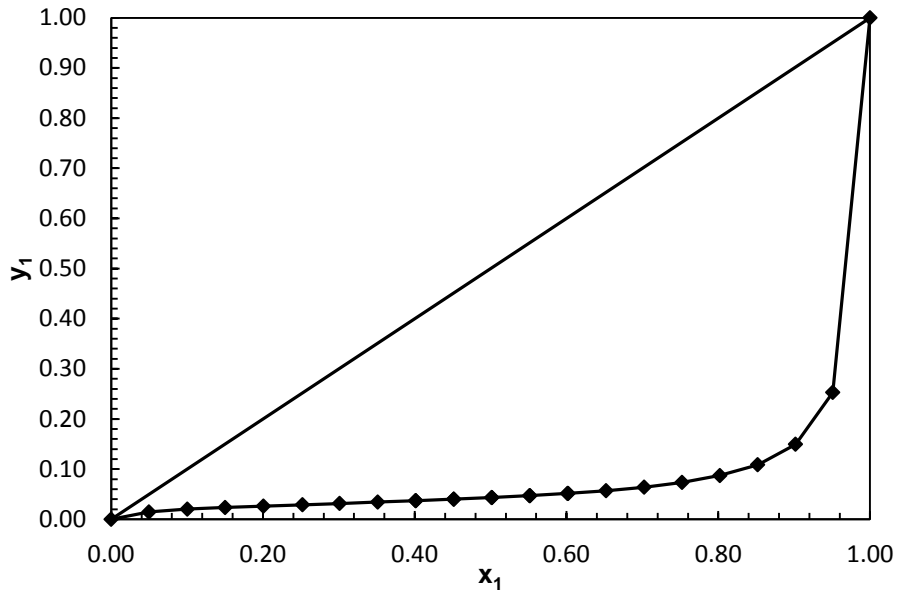


**Figura 3.33.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K. ( $\diamond$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.

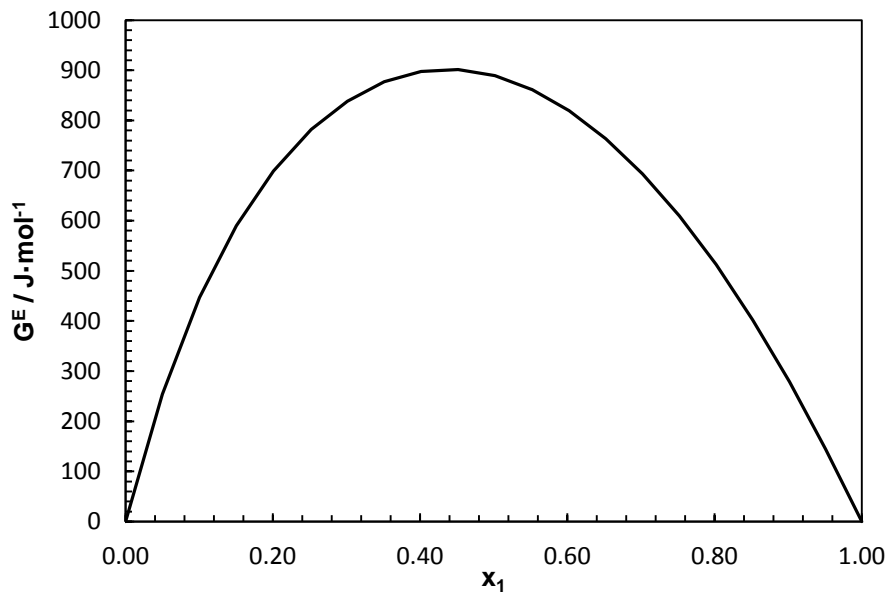


**Figura 3.34.** Sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.





**Figura 3.35.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K.  
 (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.36.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de 2-Pentanol  $x_1$  para el sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K.

**3.3.10. Binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2)**
**Tabla 3.30.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K.

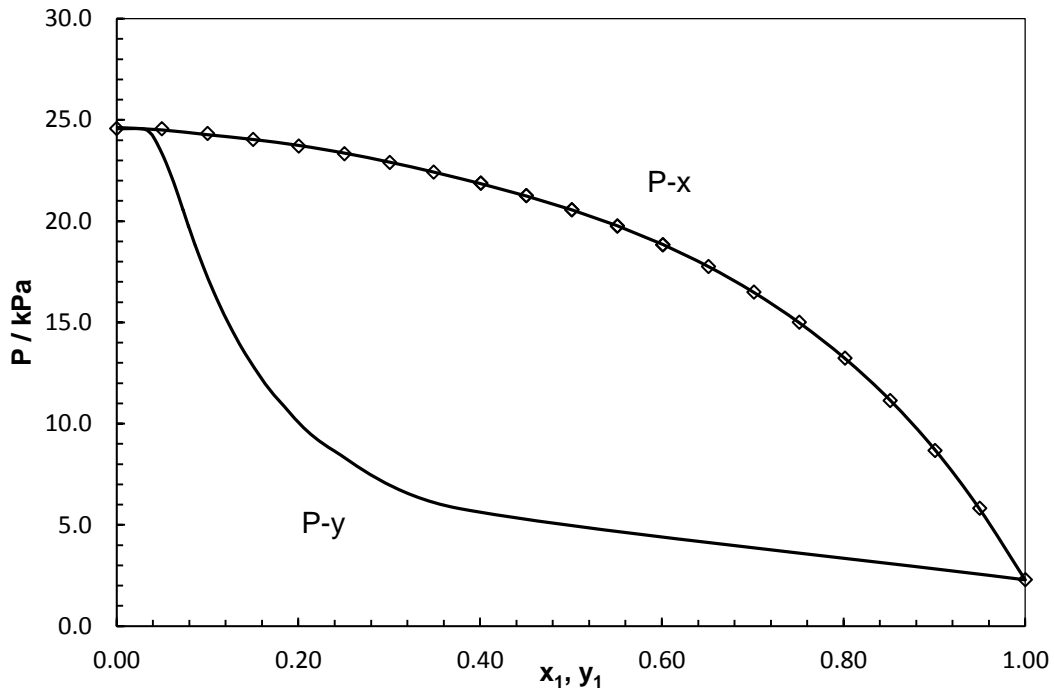
$x_1$	$y_{1, \text{cal}}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$y_{1, \text{cal}}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	24.575	0.00	0.5010	0.0730	20.565	909.54
0.0497	0.0293	24.563	277.08	0.5510	0.0790	19.753	878.11
0.1000	0.0377	24.330	480.17	0.5511	0.0790	19.765	877.97
0.1502	0.0421	24.036	628.10	0.6008	0.0862	18.832	832.13
0.2004	0.0460	23.708	737.20	0.6013	0.0863	18.834	831.61
0.2507	0.0501	23.328	816.88	0.6513	0.0953	17.759	771.52
0.3006	0.0543	22.899	872.47	0.7013	0.1070	16.497	698.11
0.3489	0.0585	22.421	907.15	0.7513	0.1225	15.008	611.88
0.4007	0.0631	21.879	925.43	0.8016	0.1448	13.234	512.27
0.4007	0.0631	21.875	925.43	0.8513	0.1788	11.140	401.28
0.4508	0.0678	21.263	925.63	0.9007	0.2391	8.672	278.77
0.4509	0.0678	21.259	925.62	0.9498	0.3765	5.820	145.49
0.5009	0.0730	20.558	909.59	1.0000	1.0000	2.294	0.00

**Tabla 3.31.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{\text{sat}}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ii}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2).

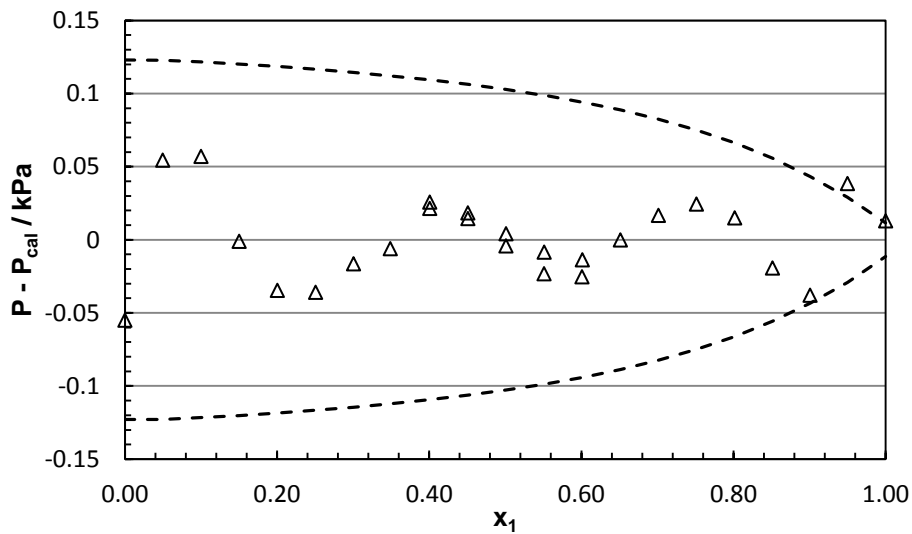
$P_1^{\text{sat}}$ kPa	$P_2^{\text{sat}}$ kPa	$V_1^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_2^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{12}$
2.295	24.572	111.20	111.08	-2560	-1508	-1794

**Tabla 3.32.** Parámetros de ajuste del sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2).

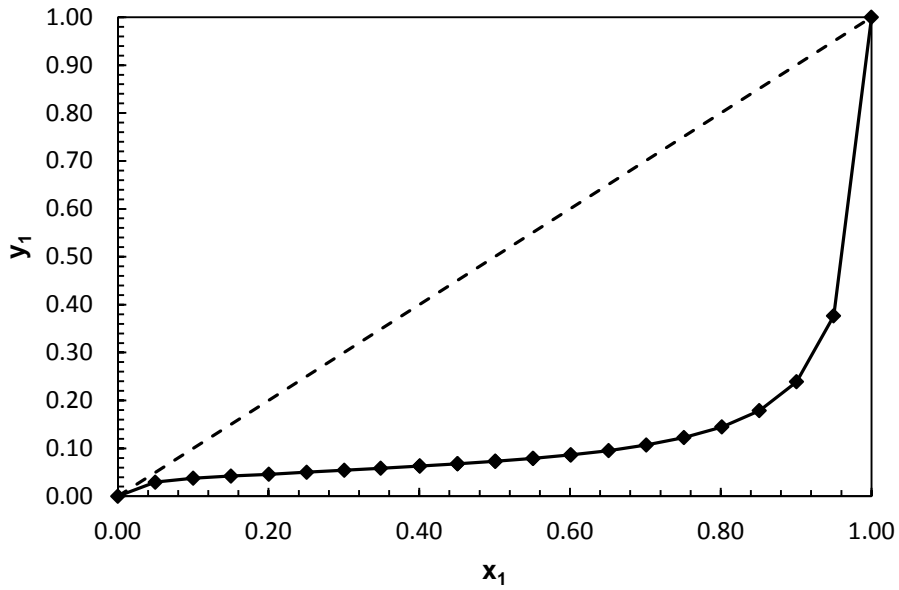
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	2.5113	0.1210	0.6698	1.8150
$A_{21}$	1.1411	0.7783	1.9306	0.2097
$\lambda_{12}$	4.4992			
$\lambda_{21}$	0.6424			
$\eta_{12}$	5.9819			
$\eta_{21}$	0.8839			
$\alpha$			0.6372	
rms $\Delta P / \text{kPa}$	0.031	0.137	0.092	0.264
max $ \Delta P  / \text{kPa}$	0.057	0.263	0.194	0.521



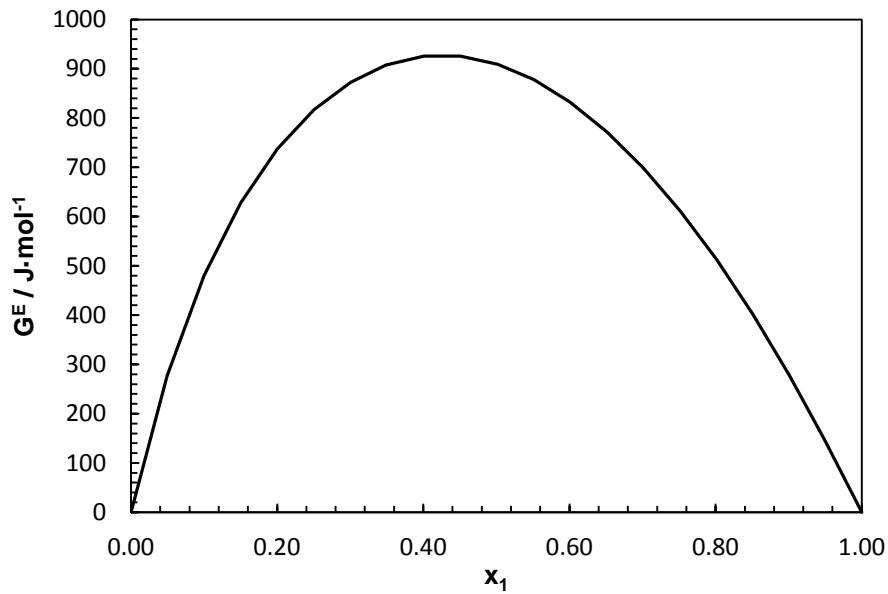
**Figura 3.37.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K. ( $\diamond$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.38.** Sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.



**Figura 3.39.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K. (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.40.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de 2-Pentanol  $x_1$  para el sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K.

**3.3.11. Binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2)**
**Tabla 3.33.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K.

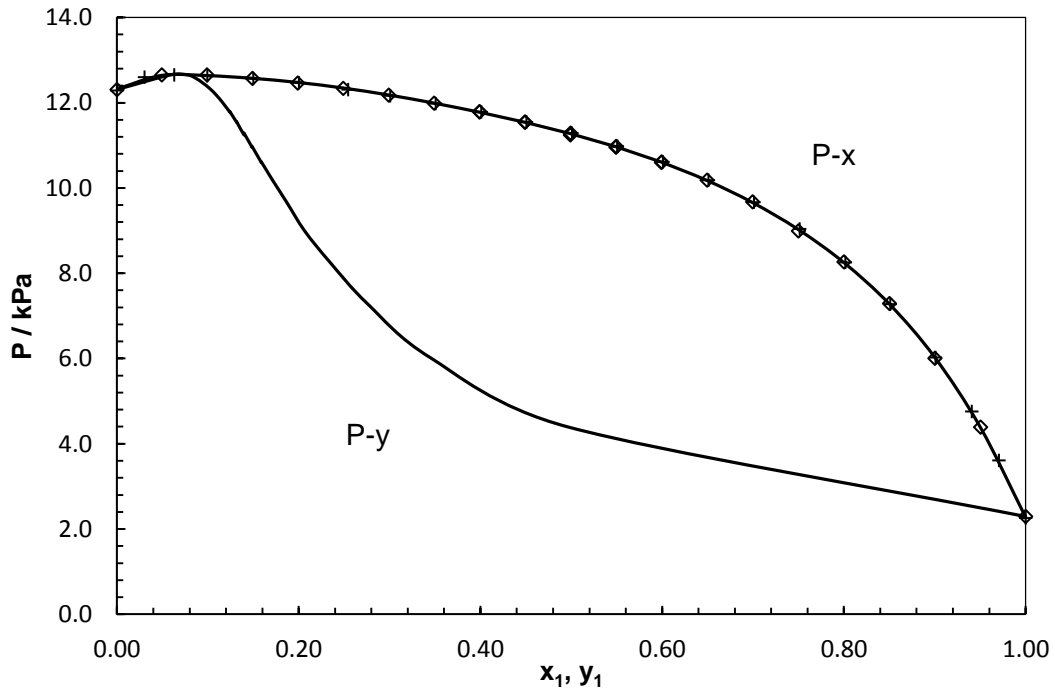
$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	12.311	0.00	0.4991	0.1399	11.291	1004.63
0.0493	0.0593	12.656	279.11	0.5491	0.1487	10.959	978.66
0.0991	0.0776	12.656	490.21	0.5493	0.1487	10.979	978.55
0.1491	0.0870	12.573	650.60	0.5991	0.1589	10.602	936.11
0.1989	0.0946	12.464	772.03	0.5994	0.1590	10.615	935.80
0.2490	0.1020	12.339	864.25	0.6494	0.1713	10.188	876.86
0.2991	0.1094	12.181	931.87	0.6995	0.1866	9.678	801.52
0.3490	0.1168	11.993	978.04	0.7499	0.2067	8.995	709.35
0.3990	0.1243	11.785	1004.95	0.8000	0.2342	8.269	601.14
0.3990	0.1243	11.797	1004.97	0.8502	0.2755	7.292	475.89
0.4490	0.1318	11.543	1013.59	0.9001	0.3460	6.007	334.02
0.4491	0.1319	11.554	1013.59	0.9504	0.4972	4.392	173.80
0.4990	0.1398	11.248	1004.68	1.0000	1.0000	2.296	0.00

**Tabla 3.34.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{sat}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ii}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2).

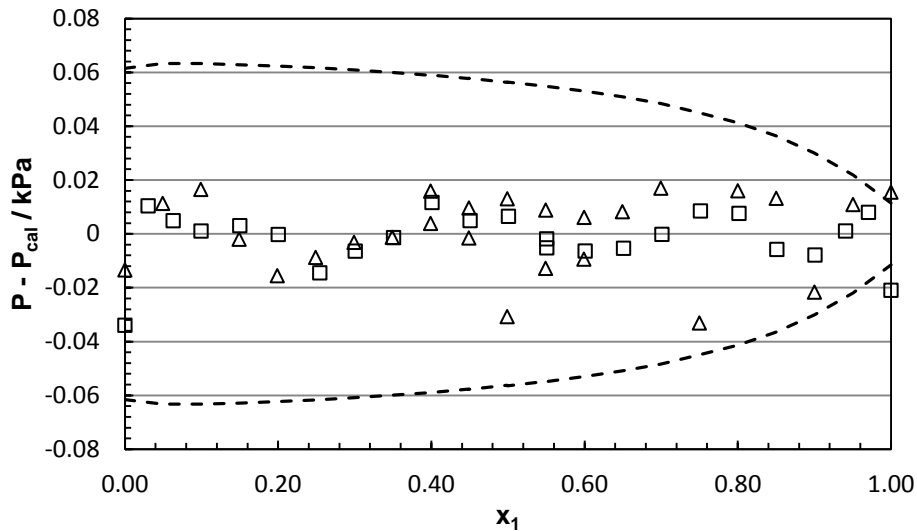
$P_1^{sat}$ kPa	$P_2^{sat}$ kPa	$V_1^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_2^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{12}$
2.295	12.316	111.20	150.00	-2560	-2414	-2240

**Tabla 3.35.** Parámetros de ajuste del sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2).

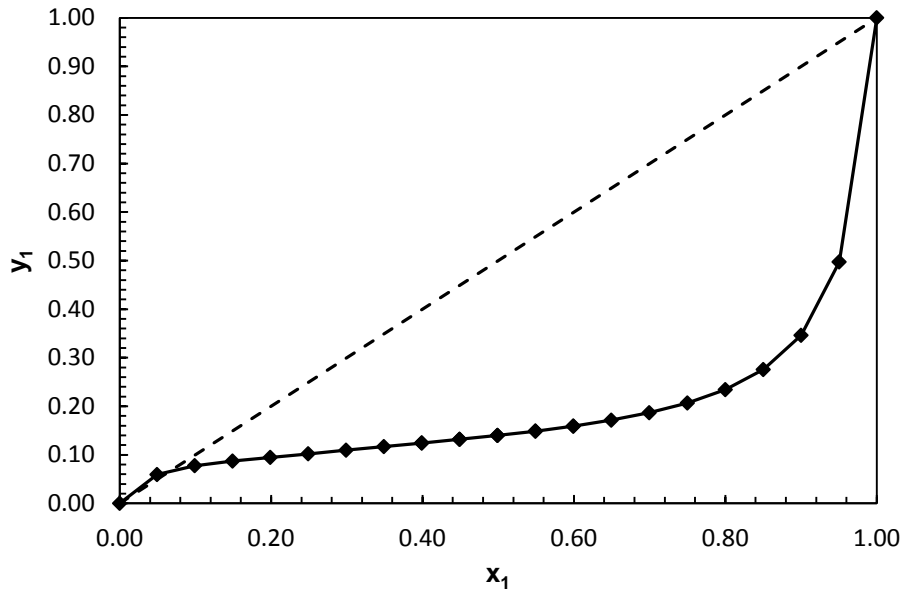
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	2.5100	0.1563	0.8964	1.6432
$A_{21}$	1.4014	0.5998	1.8494	0.2531
$\lambda_{12}$	3.9711			
$\lambda_{21}$	0.7372			
$\eta_{12}$	4.7945			
$\eta_{21}$	0.8300			
$\alpha$			0.6197	
rms $\Delta P / \text{kPa}$	0.017	0.093	0.042	0.162
max $ \Delta P  / \text{kPa}$	0.033	0.150	0.077	0.263
$x_{1,az}$	0.0683	0.0616	0.0675	
$P_{az} / \text{kPa}$	12.656	12.533	12.598	



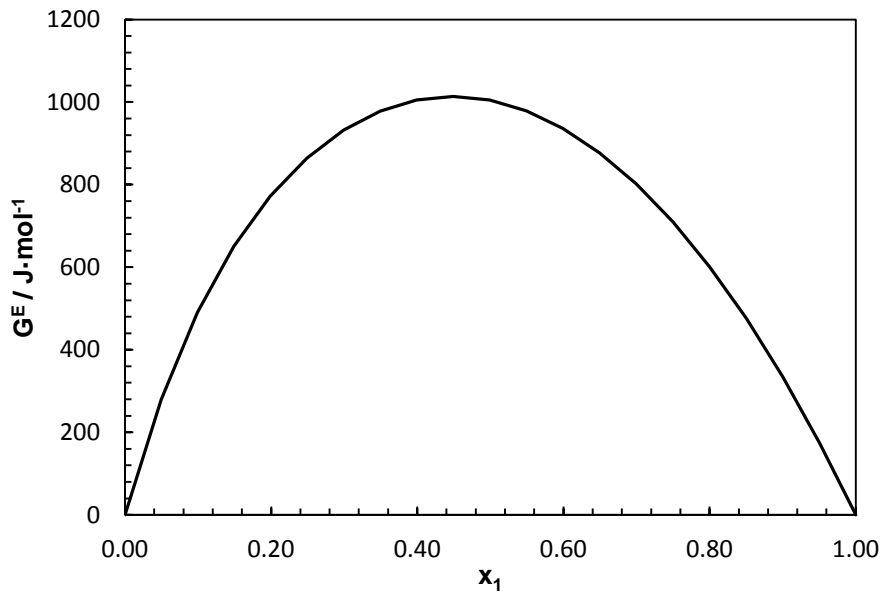
**Figura 3.41.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K. ( $\nabla$ ) Datos experimentales. (+) J.M. Rhodes 1997 [3]. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.42.** Sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Diferencias entre la presión experimental medida por J.M. Rhodes 1997 [3] y la presión calculada mediante la ecuación de Margules ( $\square$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.



**Figura 3.43.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K. (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.44.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de 2-Pentanol  $x_1$  para el sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K.

**3.3.12. Binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2)**
**Tabla 3.36.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	37.188	0.00	0.5016	0.0515	30.590	970.48
0.0497	0.0204	36.773	279.36	0.5515	0.0554	29.432	942.42
0.1005	0.0268	36.315	489.67	0.5518	0.0554	29.459	942.19
0.1504	0.0302	35.805	643.88	0.6013	0.0599	28.106	898.52
0.2008	0.0331	35.258	760.96	0.6019	0.0600	28.153	897.92
0.2510	0.0360	34.647	848.20	0.6520	0.0657	26.651	838.24
0.3012	0.0389	33.993	911.36	0.7020	0.0729	24.866	763.39
0.3513	0.0419	33.273	953.57	0.7517	0.0826	22.750	673.98
0.4010	0.0449	32.480	976.73	0.8018	0.0964	20.176	568.43
0.4012	0.0449	32.453	976.79	0.8520	0.1185	17.003	447.04
0.4514	0.0481	31.557	982.23	0.9017	0.1596	13.108	311.29
0.4514	0.0481	31.603	982.23	0.9496	0.2594	8.456	165.93
0.5014	0.0515	30.574	970.57	1.0000	1.0000	2.307	0.00

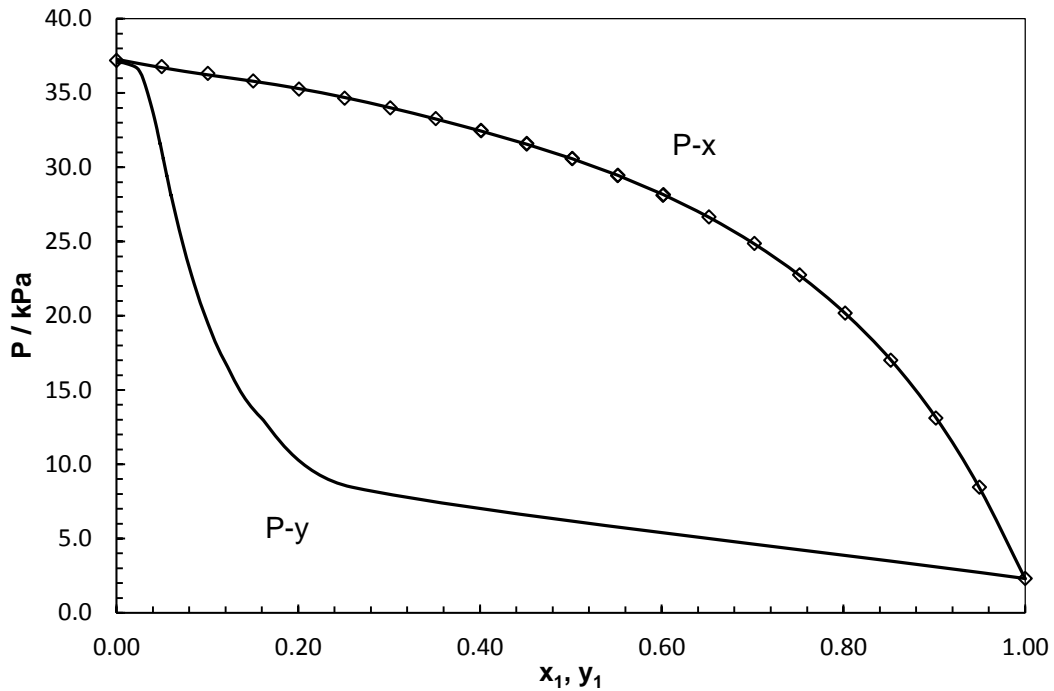
**Tabla 3.37.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{sat}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ij}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2).

$P_1^{sat}$ kPa	$P_2^{sat}$ kPa	$V_1^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_2^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{12}$
2.295	37.188	11.20	134.48	-2560	-1649	-1839

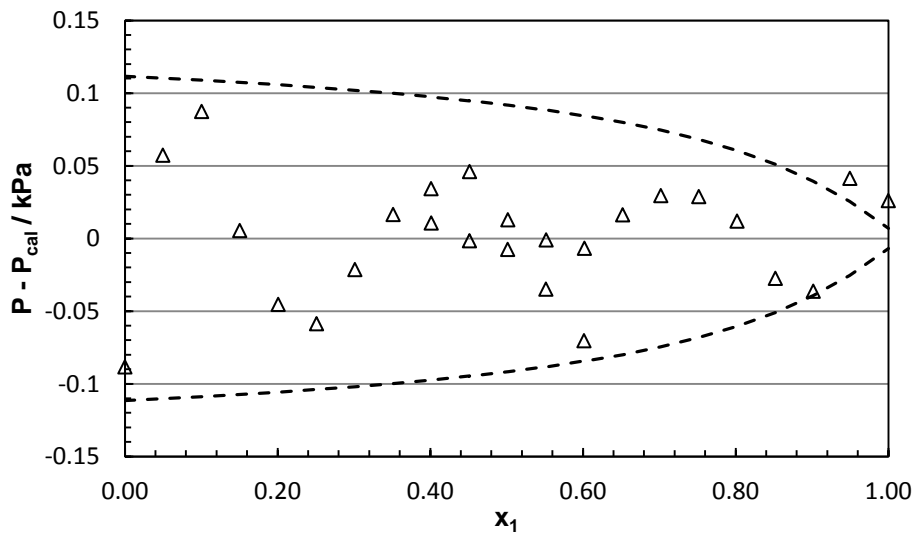
**Tabla 3.38.** Parámetros de ajuste del sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2).

	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	2.5114	0.1473	0.8345	1.7023
$A_{21}$	1.3081	0.6580	1.8717	0.2389
$\lambda_{12}$	4.2414			
$\lambda_{21}$	0.6165			
$\eta_{12}$	5.4526			
$\eta_{21}$	0.6091			
$\alpha$			0.6326	
rms $\Delta P / \text{kPa}$	0.045	0.290	0.142	0.500
max $ \Delta P  / \text{kPa}$	0.088	0.540	0.310	0.926

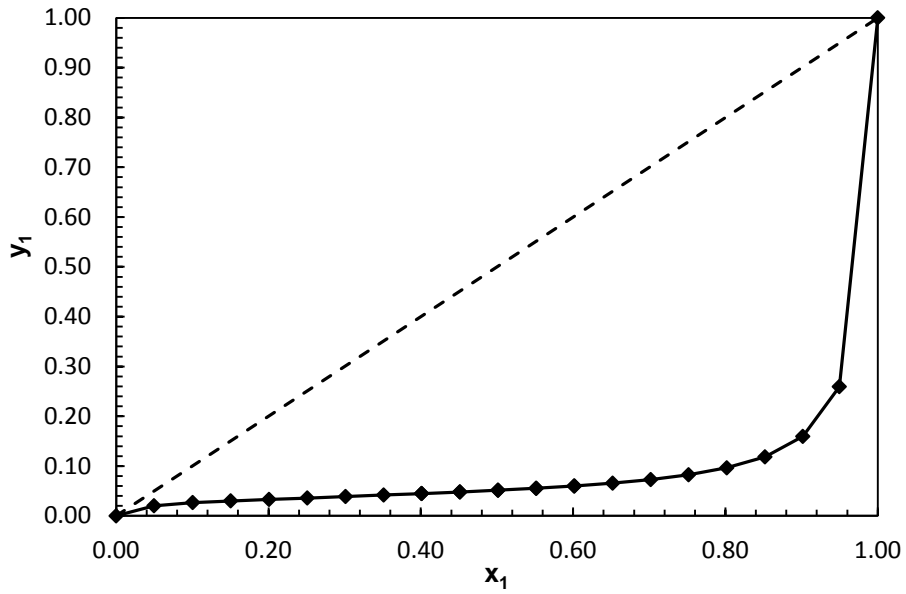




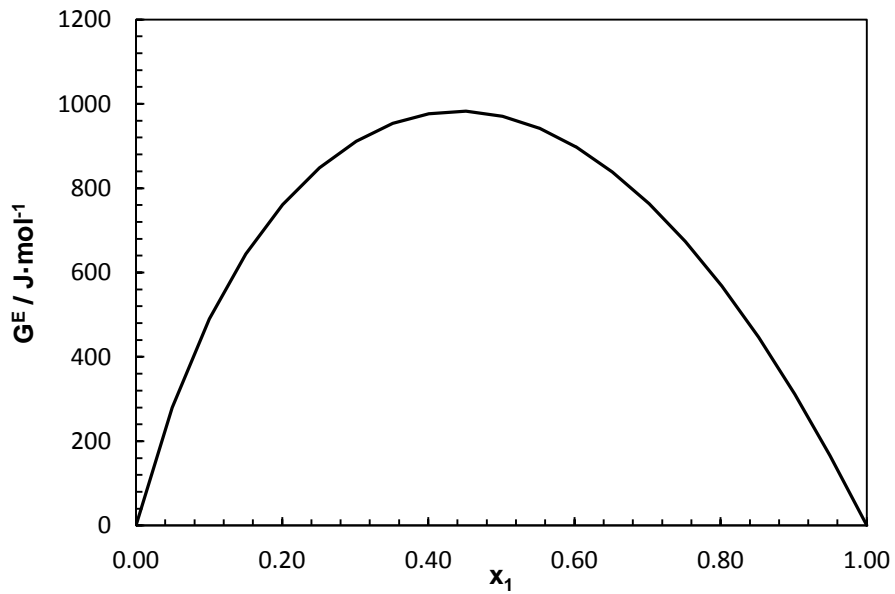
**Figura 3.45.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K. ( $\diamond$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.46.** Sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.



**Figura 3.47.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K.  
 (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.48.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de 2-Pentanol  $x_1$  para el sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K.

**3.3.13. Binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2)**
**Tabla 3.39.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K.

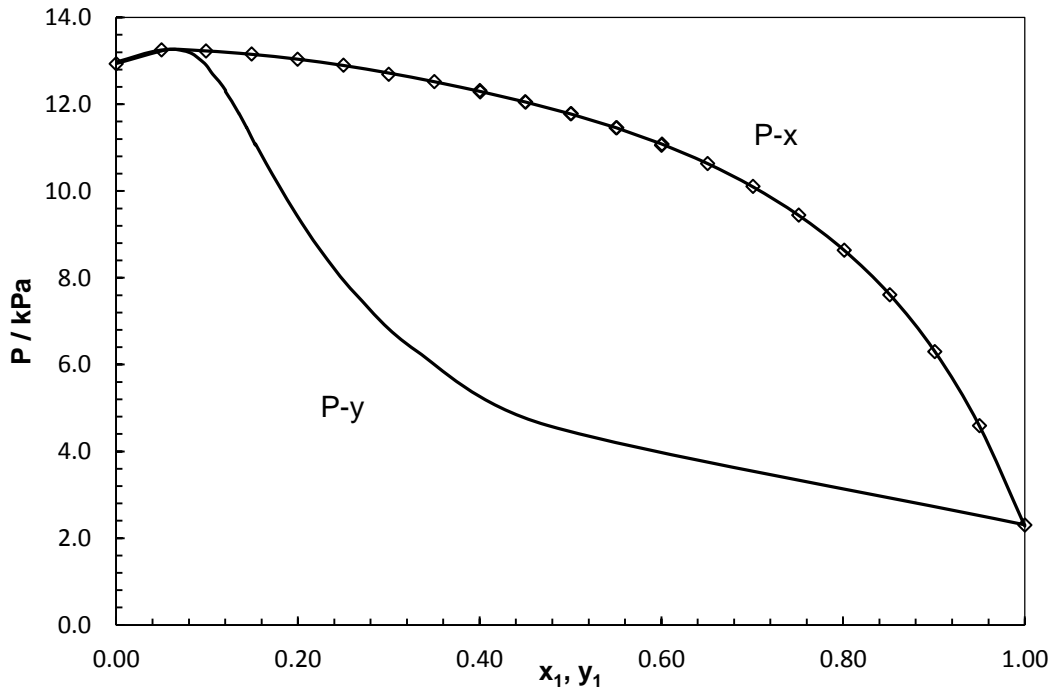
$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	12.936	0.00	0.5008	0.1353	11.787	1013.57
0.0499	0.0560	13.256	278.52	0.5502	0.1436	11.461	988.68
0.0988	0.0740	13.231	484.98	0.5509	0.1438	11.463	988.15
0.1490	0.0839	13.162	646.91	0.6001	0.1533	11.058	946.76
0.1996	0.0917	13.041	771.73	0.6007	0.1535	11.085	946.22
0.2501	0.0991	12.904	866.26	0.6508	0.1652	10.636	887.33
0.2999	0.1063	12.694	935.26	0.7008	0.1797	10.110	812.17
0.3501	0.1134	12.526	983.36	0.7512	0.1987	9.449	719.64
0.4002	0.1205	12.320	1011.75	0.8012	0.2248	8.640	610.49
0.4006	0.1205	12.288	1011.90	0.8513	0.2642	7.612	483.64
0.4500	0.1276	12.059	1021.64	0.9009	0.3314	6.302	340.32
0.4506	0.1277	12.054	1021.65	0.9501	0.4749	4.596	180.08
0.5001	0.1352	11.784	1013.79	1.0000	1.0000	2.305	0.00

**Tabla 3.40.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{sat}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ii}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2).

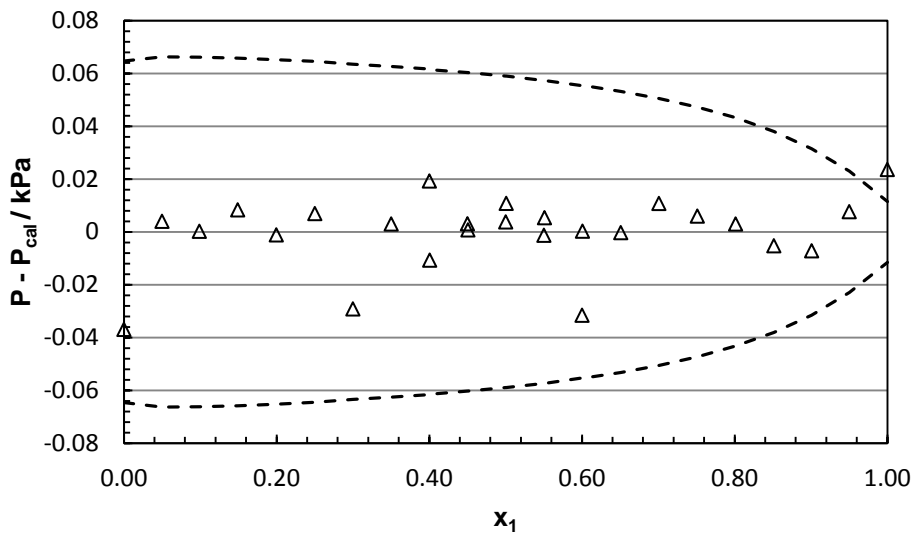
$P_1^{sat}$ kPa	$P_2^{sat}$ kPa	$V_1^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_2^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{12}$
2.295	12.944	111.20	169.20	-2560	-2511	-2303

**Tabla 3.41.** Parámetros de ajuste del sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2).

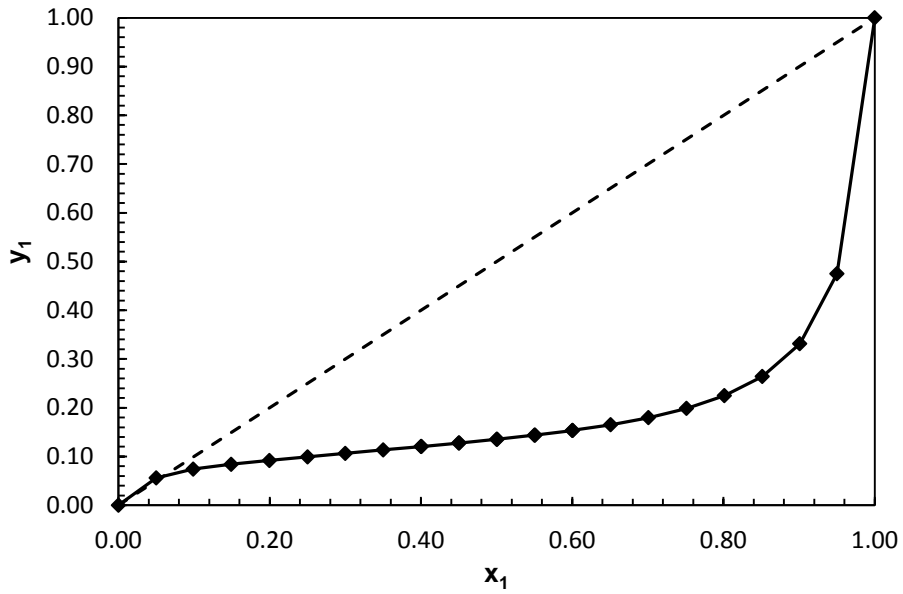
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	2.4687	0.1682	0.9293	1.6097
$A_{21}$	1.4493	0.5719	1.8028	0.2652
$\lambda_{12}$	3.7768			
$\lambda_{21}$	0.7752			
$\eta_{12}$	4.5840			
$\eta_{21}$	0.7769			
$\alpha$			0.6184	
rms $\Delta P / \text{kPa}$	0.016	0.099	0.041	0.173
max $ \Delta P  / \text{kPa}$	0.037	0.168	0.073	0.286
$x_{1,az}$	0.0620	0.0535	0.0605	
$P_{az} / \text{kPa}$	13.257	13.134	13.199	



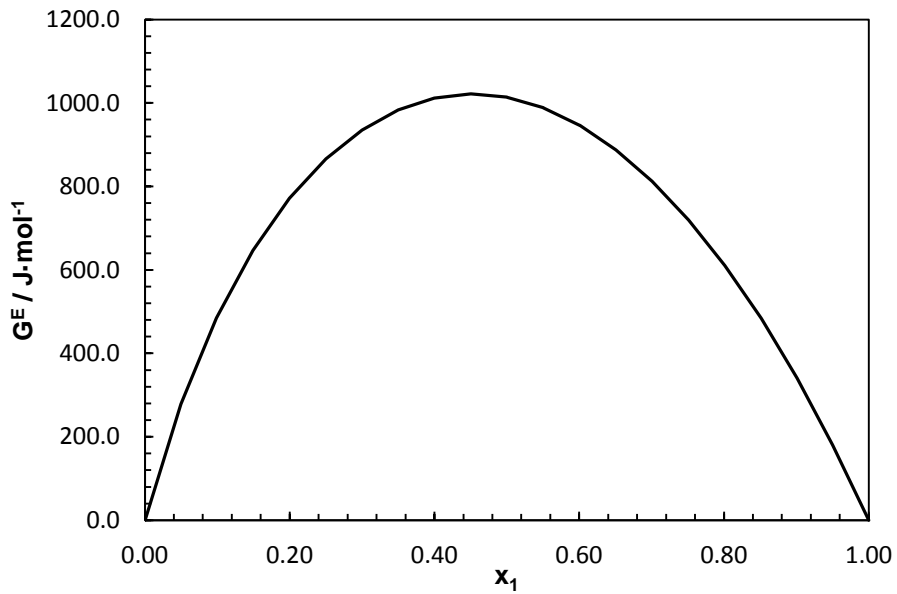
**Figura 3.49.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K. ( $\nabla$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.50.** Sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.



**Figura 3.51.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K. (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.52.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de 2-Pentanol  $x_1$  para el sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K.

**3.3.14. Binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2)**
**Tabla 3.42.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K.

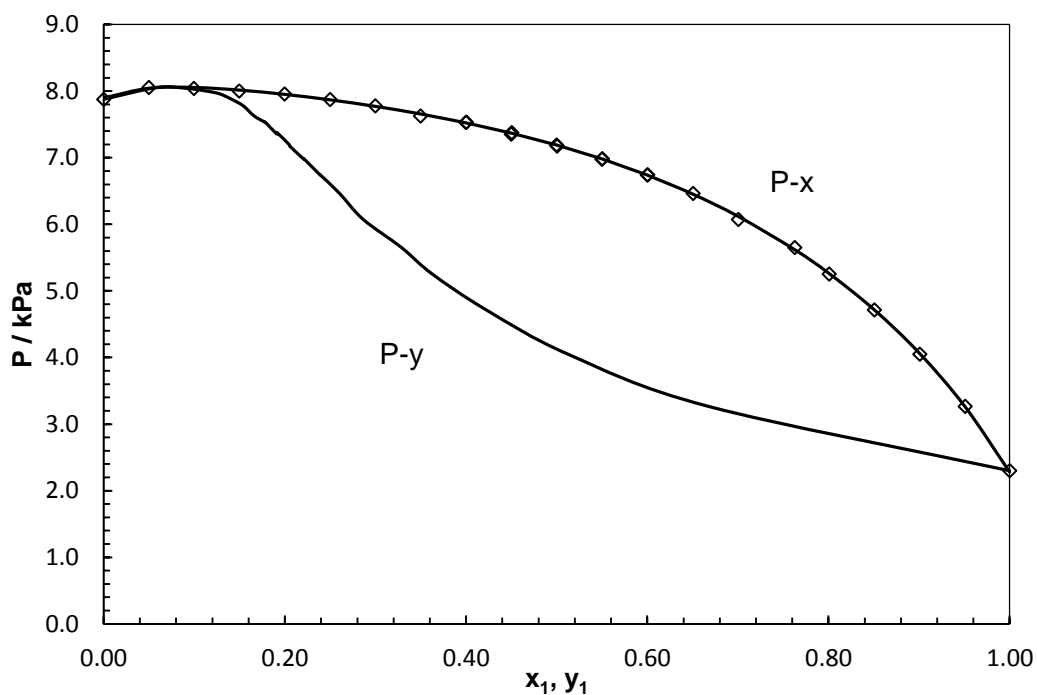
$x_1$	$y_1, \text{cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$y_1, \text{cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	7.877	0.00	0.5004	0.2053	7.176	811.17
0.0498	0.0592	8.055	205.39	0.5499	0.2207	6.979	789.03
0.0995	0.0912	8.042	370.36	0.5504	0.2209	6.896	788.71
0.1495	0.1122	8.003	503.25	0.5999	0.2388	6.743	752.99
0.1996	0.1281	7.958	608.21	0.6005	0.2390	6.744	752.53
0.2499	0.1416	7.875	689.23	0.6506	0.2604	6.464	703.11
0.2998	0.1540	7.780	748.58	0.7006	0.2865	6.074	640.99
0.3497	0.1660	7.628	788.99	0.7628	0.3287	5.653	546.19
0.3997	0.1782	7.532	812.21	0.8008	0.3626	5.255	478.67
0.4004	0.1784	7.534	812.39	0.8507	0.4223	4.716	379.05
0.4498	0.1911	7.355	819.34	0.9008	0.5125	4.051	265.85
0.4504	0.1913	7.378	819.34	0.9509	0.6675	3.268	138.98
0.4999	0.2051	7.193	811.35	1.0000	1.0000	2.302	0.00

**Tabla 3.43.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{\text{sat}}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ii}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2).

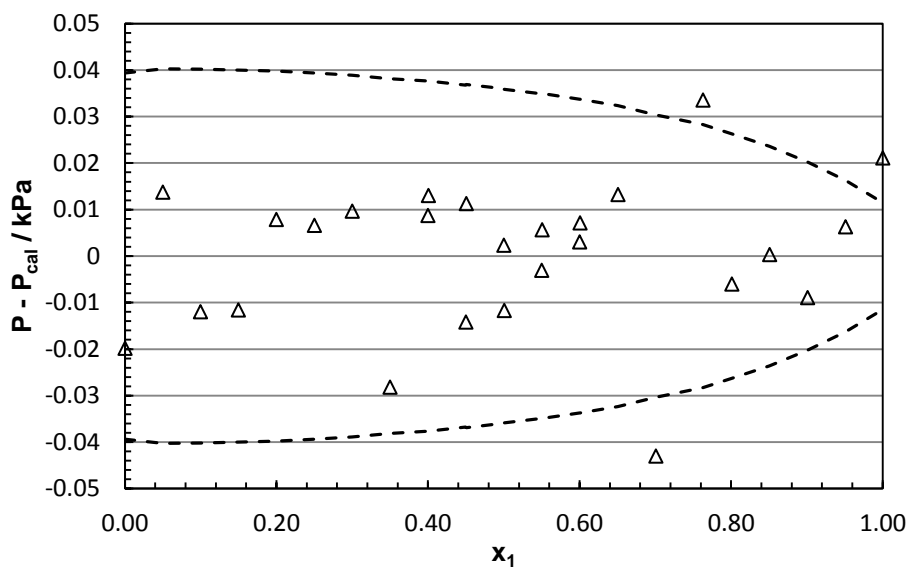
$P_1^{\text{sat}}$ kPa	$P_2^{\text{sat}}$ kPa	$V_1^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_2^L$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{12}$
2.295	7.871	111.20	108.63	-2560	-2043	-2092

**Tabla 3.44.** Parámetros de ajuste del sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2).

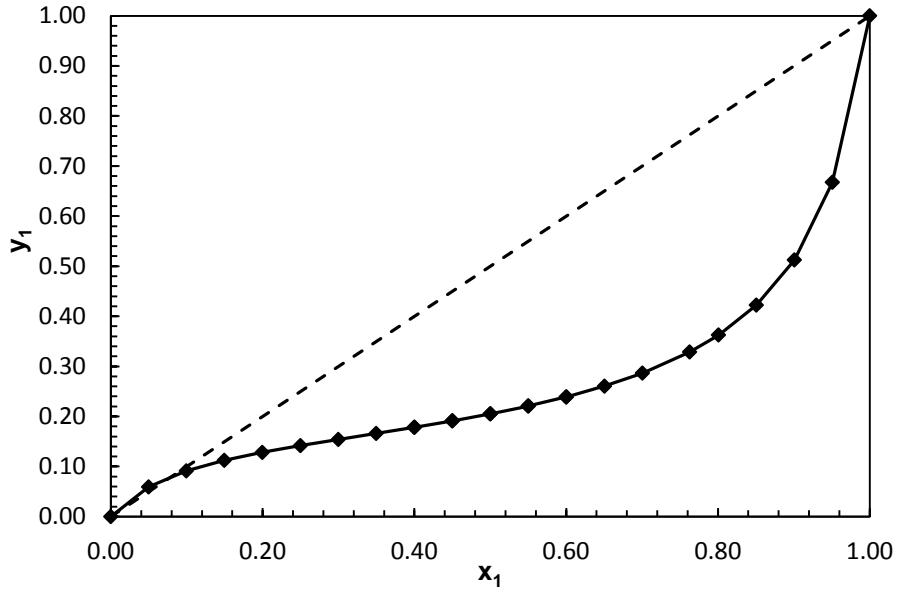
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	1.7580	0.2385	0.5870	1.7043
$A_{21}$	1.1453	0.7339	1.3480	0.2829
$\lambda_{12}$	1.3903			
$\lambda_{21}$	0.7090			
$\eta_{12}$	1.1377			
$\eta_{21}$	0.6917			
$\alpha$			0.6757	
rms $\Delta P / \text{kPa}$	0.018	0.026	0.016	0.040
max $ \Delta P  / \text{kPa}$	0.043	0.062	0.042	0.070
$x_{1,\text{az}}$	0.0811	0.0787	0.0813	
$P_{\text{az}} / \text{kPa}$	8.058	8.036	8.054	



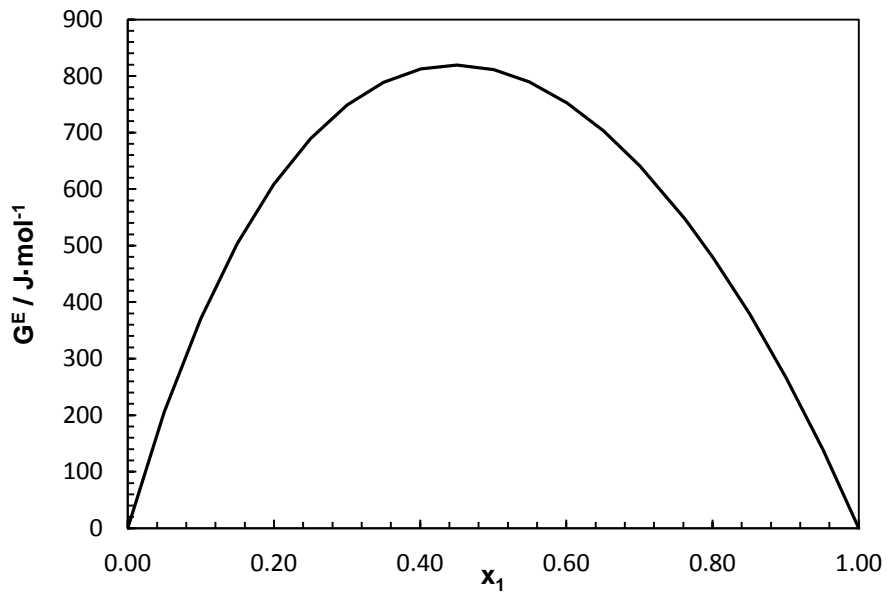
**Figura 3.53.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K. (◊) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.54.** Sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.



**Figura 3.55.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K.  
 (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.56.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de 2-Pentanol  $x_1$  para el sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K.



**3.3.15. Binario B15: Isoctano (1) + Heptano (2)**
**Tabla 3.45.** Datos experimentales  $P$ - $x$ - $y$  y energía de Gibbs de exceso calculada mediante la ecuación de Margules para el sistema binario B15: Isoctano (1) + Heptano (2) a 313.15 K.

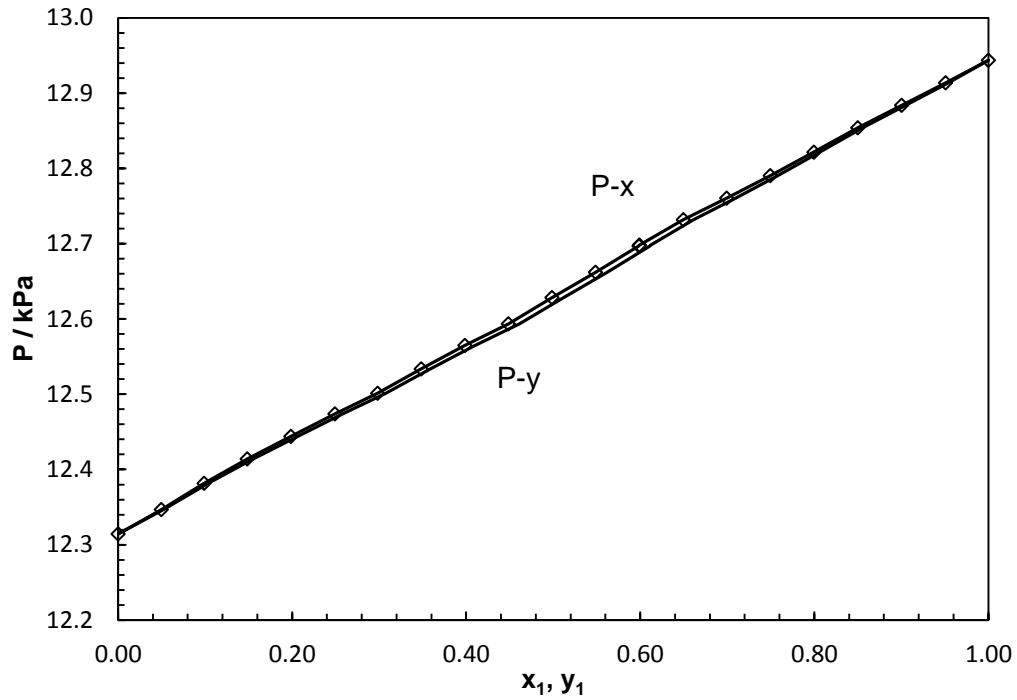
$x_1$	$y_1$ , cal	$P$ / kPa	$G^E$ / $J \cdot mol^{-1}$	$x_1$	$y_1$ , cal	$P$ / kPa	$G^E$ / $J \cdot mol^{-1}$
0.0000	0.0000	12.314	0.00	0.5485	0.5618	12.662	-2.18
0.0496	0.0518	12.347	-1.09	0.5986	0.6114	12.697	-1.81
0.0988	0.1034	12.382	-1.12	0.5990	0.6119	12.698	-1.81
0.1484	0.1548	12.414	-0.91	0.6495	0.6613	12.732	-1.56
0.1985	0.2064	12.444	-0.88	0.6993	0.7096	12.760	-1.63
0.2491	0.2580	12.474	-1.13	0.7494	0.7579	12.790	-2.16
0.2982	0.3079	12.501	-1.57	0.7995	0.8064	12.821	-3.13
0.3483	0.3589	12.534	-2.07	0.8499	0.8555	12.854	-4.29
0.3985	0.4101	12.565	-2.45	0.9003	0.9048	12.884	-4.99
0.4485	0.4609	12.593	-2.60	0.9508	0.9540	12.914	-4.11
0.4985	0.5116	12.628	-2.50	1.0000	1.0000	12.944	0.00

**Tabla 3.46.** Valor medio experimental de la presión de vapor de los compuestos puros,  $P_i^{sat}$ , volúmenes molares,  $V_i^L$ , y coeficientes del virial de los puros,  $B_{ii}$ , y de la mezcla,  $B_{ij}$ , para el sistema binario B15: Isoctano (1) + Heptano (2).

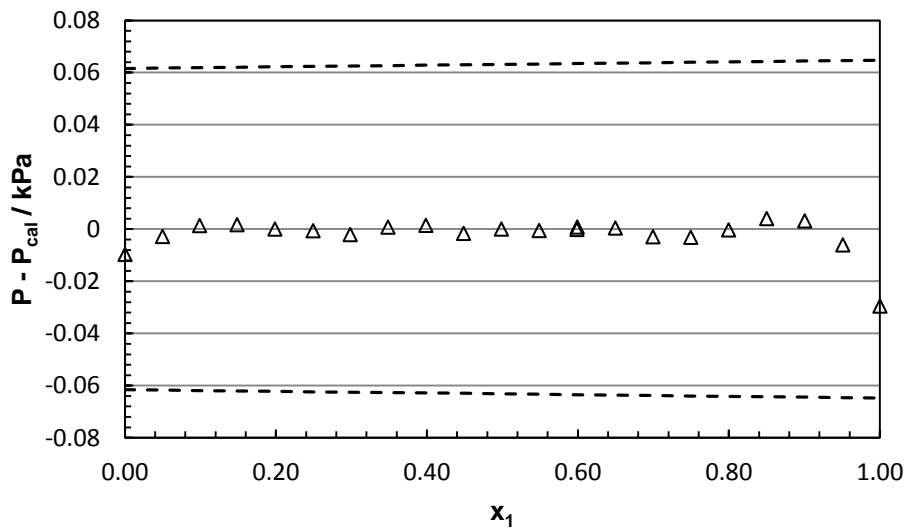
$P_1^{sat}$ kPa	$P_2^{sat}$ kPa	$V_1^L$ $cm^3 \cdot mol^{-1}$	$V_2^L$ $cm^3 \cdot mol^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $cm^3 \cdot mol^{-1}$	$B_{12}$
12.944	12.316	169.2	150.0	-2511	-2414	-2233

**Tabla 3.47.** Parámetros de ajuste del sistema binario B15: Isoctano (1) + Heptano (2).

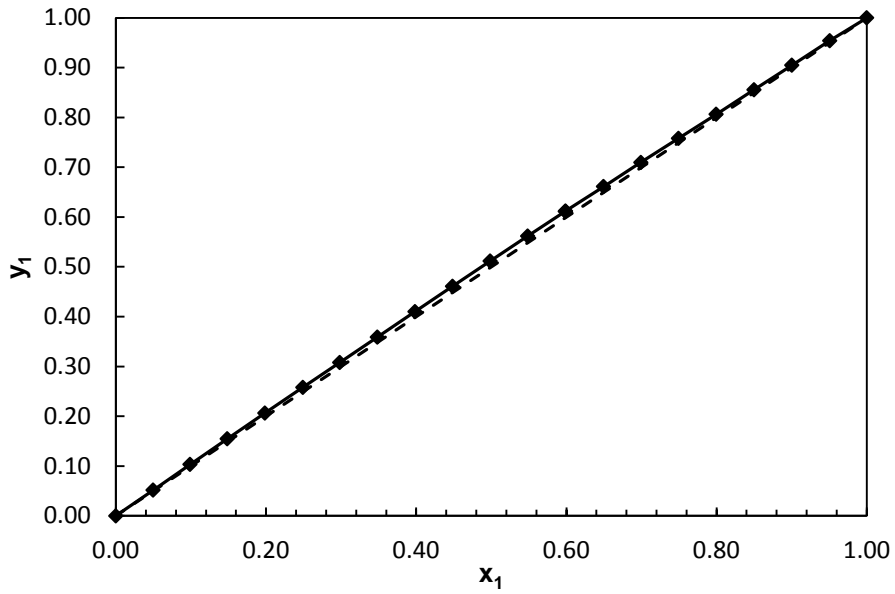
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	-0.0159	1.0926	-0.0040	0.3537
$A_{21}$	-0.0503	0.9151	2.1161	2.1240
$\lambda_{12}$	-0.2100			
$\lambda_{21}$	-0.3554			
$\eta_{12}$	-0.7045			
$\eta_{21}$	-0.6200			
$\alpha$			4.5775	
rms $\Delta P$ / kPa	0.007	0.010	0.010	0.023
max $ \Delta P $ / kPa	0.029	0.029	0.029	0.045



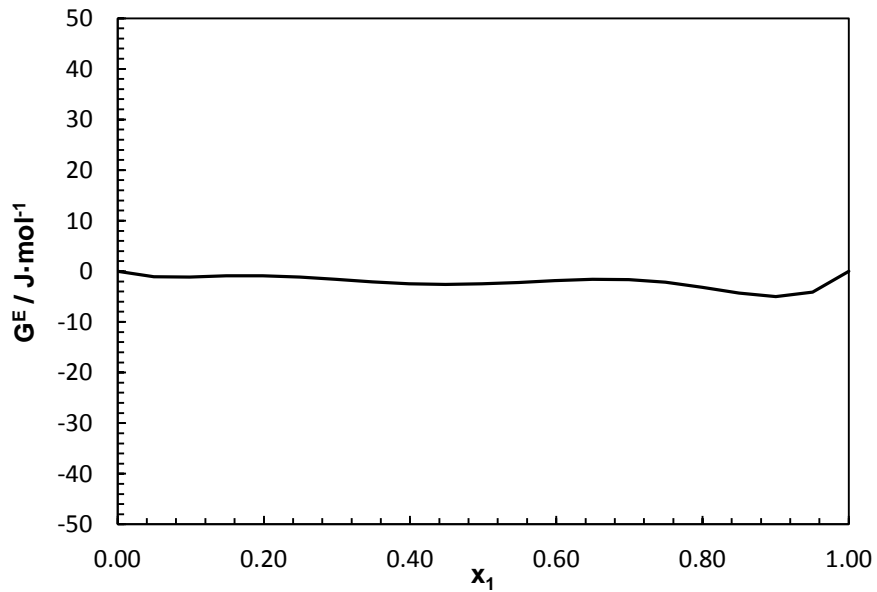
**Figura 3.57.** Presión de vapor ( $P$ ) en función de las fracciones molares de la fase líquida  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ , para el sistema binario B15: Isoctano (1) + Heptano (2) a 313.15 K. ( $\diamond$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.58.** Sistema binario B15: Isoctano (1) + Heptano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la presión experimental ( $P$ ) y la presión calculada ( $P_{cal}$ ) mediante la ecuación de Margules ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 0.5\%$  de la presión experimental a cada fracción molar.



**Figura 3.59.** Fracción molar de la fase vapor del ( $y_1$ ) en función de la fracción molar de la fase líquida ( $x_1$ ) del compuesto 1-Pentanol para el sistema binario B15: Isoctano (1) + Heptano (2) a 313.15 K. (♦) Datos calculados mediante la ecuación de Margules.



**Figura 3.60.** Energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) en función de la fase líquida de Isoctano  $x_1$  para el sistema binario B15: Isoctano (1) + Heptano (2) a 313.15 K.

### 3.3.16. Ternario T01: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + Heptano (3)

**Tabla 3.48.** Valores medios utilizados para la reducción de los datos experimentales de presión de vapor ( $P_i^{\text{sat}}$ ), volúmenes molares ( $V_i^L$ ) y segundos coeficientes del virial a la temperatura de 313.15 K.

	$P_i^{\text{sat}}$ kPa	$V_i^L$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$B_{i1}$	$B_{i2}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$B_{i3}$
1-Pentanol (i=1)	0.905	110.11	-3001	-2474	-2408
Isoctano (i=2)	12.944	169.20	-2474	-2511	-2233
Heptano (i=3)	12.316	150.00	-2408	-2233	-2414

**Tabla 3.49.** Parámetros de ajuste de los datos experimentales para el sistema ternario T01: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + Heptano (3) a 313.15 K.

	Wohl	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$C_0$	4.3405			
$C_1$	-2.8118			
$C_2$	0.1309			
$A_{12}$		0.1042	0.6778	1.3977
$A_{21}$		0.5307	1.9925	0.3824
$A_{13}$		0.0843	0.0874	1.2718
$A_{31}$		0.5747	2.3202	0.4225
$A_{23}$		1.7702	0.6230	0.5903
$A_{32}$		0.4227	-0.4777	1.4825
$\alpha_{12}$			0.47	
$\alpha_{13}$			0.30	
$\alpha_{23}$			0.30	
rms $\Delta P$ / kPa	0.102	0.045	0.110	0.124
max $ \Delta P $ / kPa	0.213	0.150	0.204	0.324

**Tabla 3.50.** Datos experimentales de presión de vapor para diferentes composiciones de la fase líquida y la composición de la fase vapor, calculada mediante el modelo de Wilson, para el sistema ternario T01: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + Heptano (3) a 313.15 K.

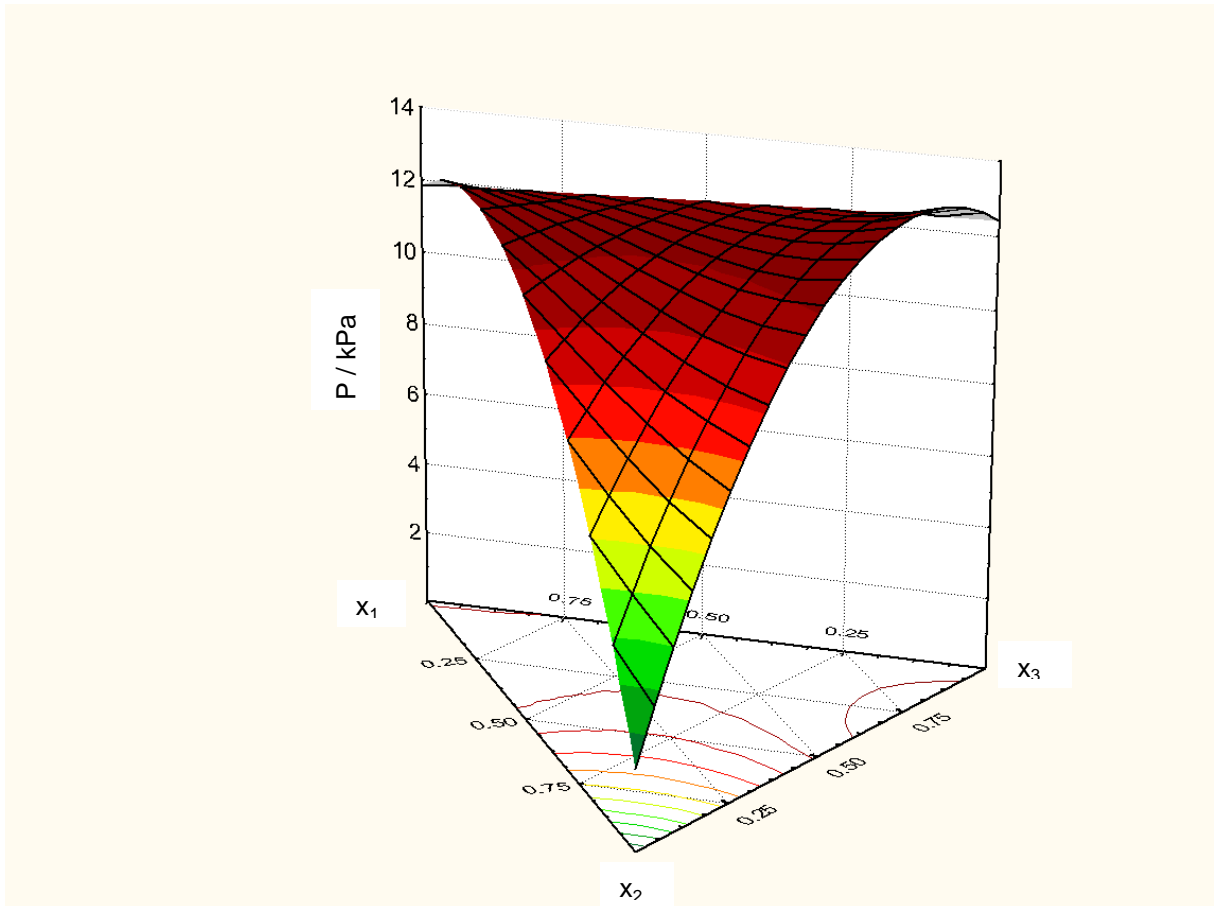
$x_1$	$x_2$	$y_{1, cal}$	$y_{2, cal}$	P / kPa	$G^E / J \cdot mol^{-1}$
1.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.898	0.00
0.7012	0.2988	0.0738	0.9262	9.795	879.17
0.6839	0.2914	0.0719	0.8636	9.954	906.20
0.6663	0.2839	0.0701	0.8040	10.119	932.52
0.6310	0.2689	0.0666	0.6972	10.399	980.93
0.5966	0.2543	0.0636	0.6075	10.634	1021.98
0.5607	0.2391	0.0608	0.5268	10.854	1057.75
0.5255	0.2241	0.0584	0.4584	11.036	1085.20
0.4908	0.2093	0.0563	0.3997	11.199	1104.28
0.4552	0.1942	0.0543	0.3470	11.345	1115.06
0.4201	0.1793	0.0527	0.3013	11.475	1116.42
0.3851	0.1643	0.0511	0.2608	11.593	1107.97
0.3498	0.1493	0.0497	0.2244	11.832	1088.88
0.0000	1.0000	0.0000	1.0000	12.940	0.00
0.2993	0.7007	0.0475	0.9525	12.308	1046.10
0.2918	0.6830	0.0470	0.9208	12.314	1035.74
0.2845	0.6659	0.0465	0.8908	12.320	1025.30
0.2694	0.6307	0.0457	0.8302	12.333	1002.21
0.2543	0.5953	0.0449	0.7711	12.345	976.84
0.2393	0.5603	0.0442	0.7144	12.355	949.43
0.2242	0.5251	0.0436	0.6590	12.370	919.41
0.2092	0.4900	0.0430	0.6055	12.384	886.91
0.1943	0.4549	0.0424	0.5536	12.398	851.65
0.1792	0.4196	0.0418	0.5029	12.416	813.14
0.1642	0.3846	0.0411	0.4540	12.430	771.72
0.1492	0.3495	0.0404	0.4066	12.445	726.84
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	12.313	0.00
0.2990	0.0000	0.0483	0.0000	11.751	1047.69
0.2917	0.0244	0.0479	0.0336	11.789	1037.03
0.2842	0.0494	0.0476	0.0675	11.831	1025.69
0.2692	0.0995	0.0468	0.1336	11.916	1001.64
0.2544	0.1491	0.0460	0.1966	11.997	976.08
0.2395	0.1989	0.0452	0.2576	12.071	948.42

**Tabla 3.50.** (Continuación)

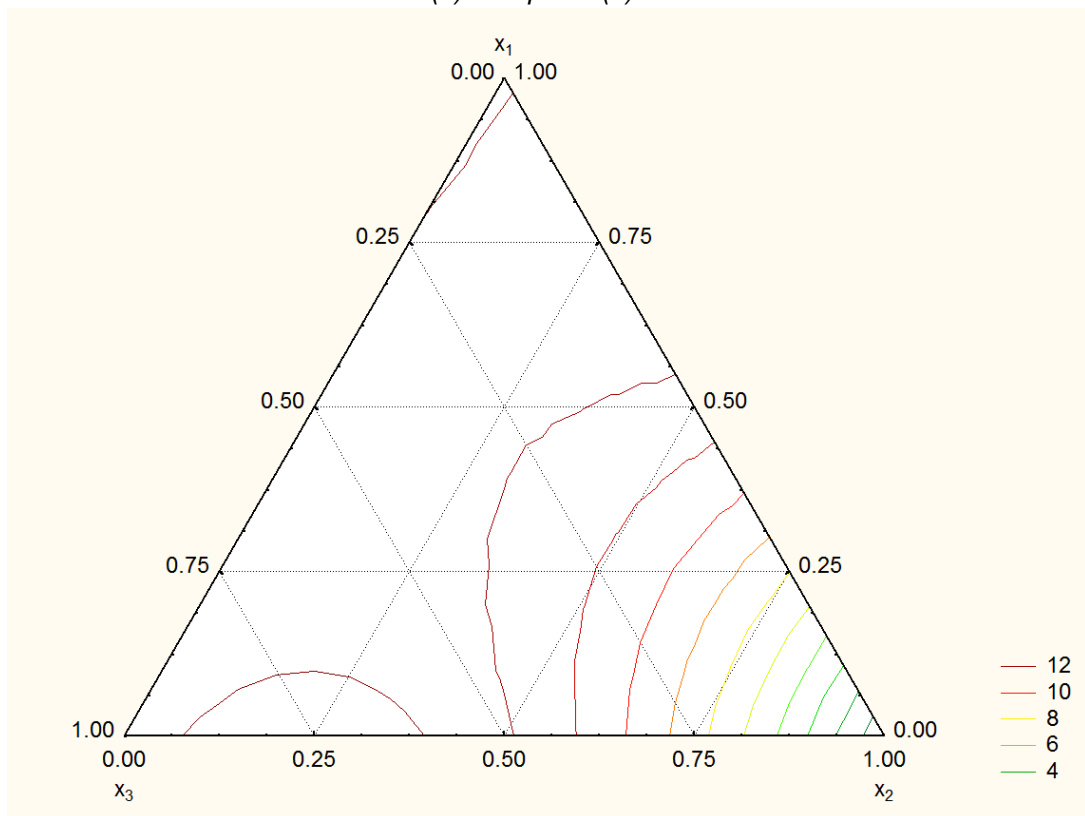
$x_1$	$x_2$	$y_{1, cal}$	$y_{2, cal}$	P / kPa	$G^E / J \cdot mol^{-1}$
0.2245	0.2488	0.0444	0.3162	12.153	918.63
0.2096	0.2988	0.0436	0.3727	12.227	886.43
0.1946	0.3488	0.0428	0.4268	12.298	851.77
0.1797	0.3986	0.0419	0.4785	12.370	814.44
0.1648	0.4484	0.0409	0.5280	12.440	774.18
0.1499	0.4985	0.0399	0.5758	12.506	730.36
1.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.898	0.00
0.7010	0.0000	0.0772	0.0000	9.298	859.43
0.6835	0.0250	0.0745	0.0753	9.542	890.68
0.6664	0.0493	0.0721	0.1415	9.764	919.31
0.6312	0.0996	0.0678	0.2599	10.168	972.93
0.5961	0.1495	0.0641	0.3578	10.515	1018.53
0.5608	0.1998	0.0610	0.4408	10.815	1056.39
0.5257	0.2499	0.0583	0.5110	11.702	1085.72
0.4906	0.2999	0.0559	0.5711	11.306	1106.31
0.4553	0.3503	0.0538	0.6234	11.514	1117.80
0.4203	0.4002	0.0520	0.6686	11.695	1119.55
0.3853	0.4501	0.0503	0.7082	11.867	1111.17
0.3499	0.5006	0.0488	0.7438	12.027	1091.74
0.0000	1.0000	0.0000	1.0000	12.939	0.00
0.0000	0.7001	0.0000	0.7114	12.750	25.52
0.0235	0.6837	0.0175	0.6985	12.822	179.41
0.0491	0.6657	0.0269	0.6916	12.790	323.68
0.0990	0.6308	0.0355	0.6855	12.690	552.26
0.1493	0.5956	0.0397	0.6828	12.571	729.29
0.1986	0.5610	0.0424	0.6813	12.445	863.31
0.2494	0.5255	0.0447	0.6803	12.300	967.34
0.2998	0.4902	0.0467	0.6795	12.141	1041.48
0.3497	0.4553	0.0488	0.6788	11.970	1089.75
0.3999	0.4201	0.0510	0.6780	11.777	1115.49
0.4501	0.3850	0.0535	0.6771	11.554	1120.13
0.5000	0.3500	0.0563	0.6760	11.303	1105.15
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	12.308	0.00
0.0000	0.2981	0.0000	0.3124	12.500	9.71

Tabla 3.50. (Continuación)

$x_1$	$x_2$	$y_{1, \text{cal}}$	$y_{2, \text{cal}}$	P / kPa	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0234	0.2911	0.0189	0.3054	12.576	167.50
0.0484	0.2837	0.0284	0.3016	12.550	312.19
0.0982	0.2688	0.0368	0.2979	12.452	544.53
0.1490	0.2537	0.0408	0.2958	12.336	726.03
0.1987	0.2389	0.0434	0.2944	12.210	861.85
0.2490	0.2239	0.0455	0.2934	12.063	965.14
0.2991	0.2089	0.0475	0.2924	11.912	1038.98
0.3490	0.1941	0.0495	0.2916	11.745	1087.06
0.3991	0.1791	0.0517	0.2908	11.548	1112.35
0.4493	0.1642	0.0541	0.2901	11.332	1116.47
0.4994	0.1492	0.0570	0.2894	11.211	1100.82

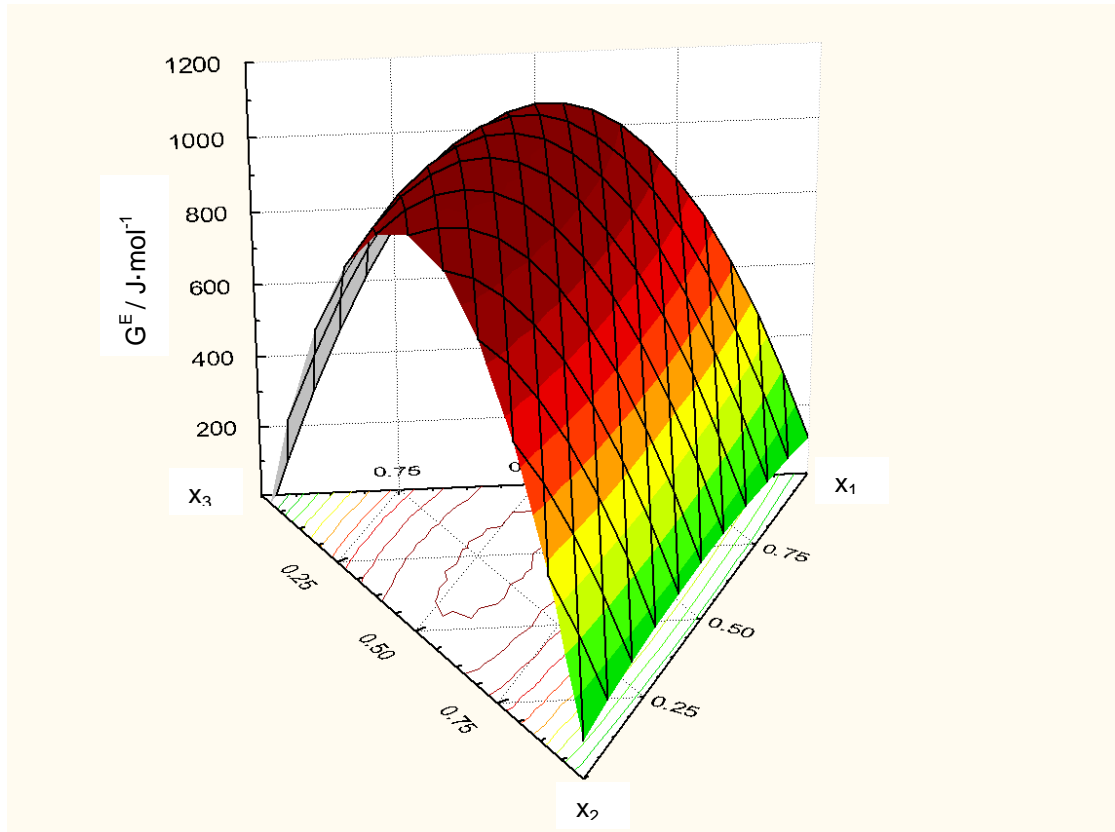


**Figura 3.61.** Vista de la superficie de presión de vapor para el sistema ternario T01: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + Heptano (3) a 313.15 k.

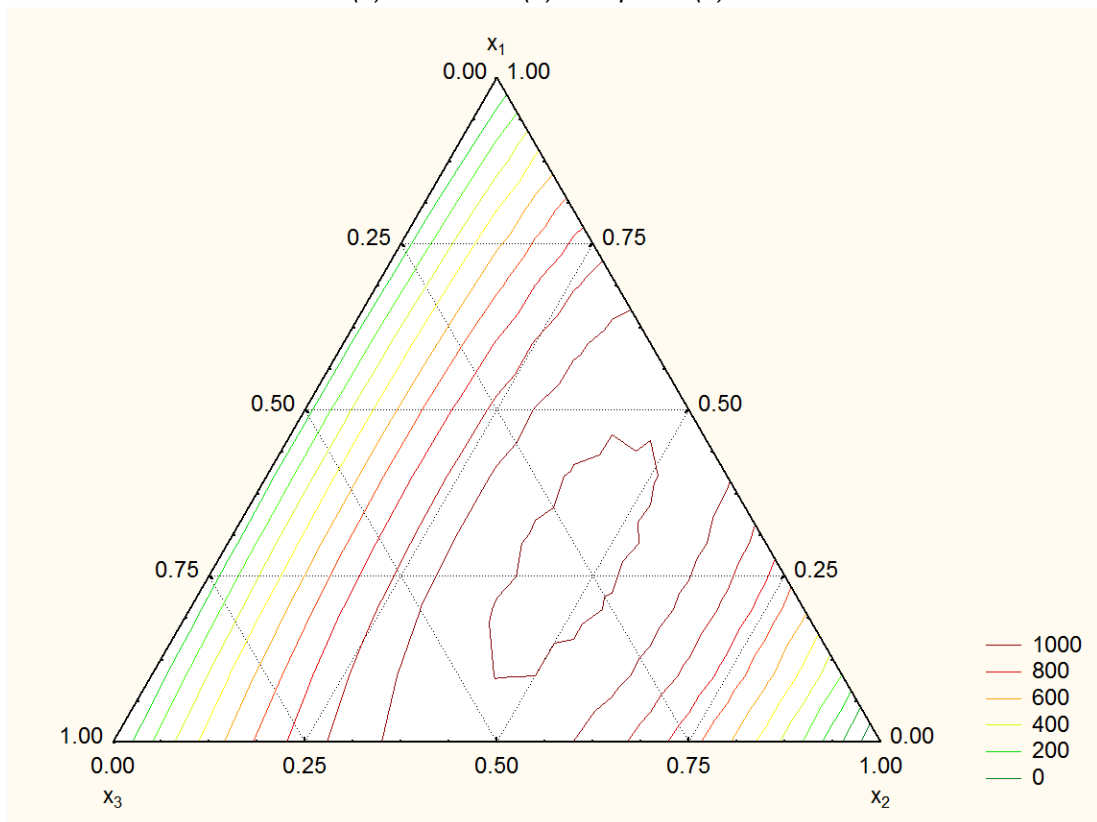


**Figura 3.62.** Curvas isobaras del sistema ternario T01: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + Heptano (3) a 313.15 K.

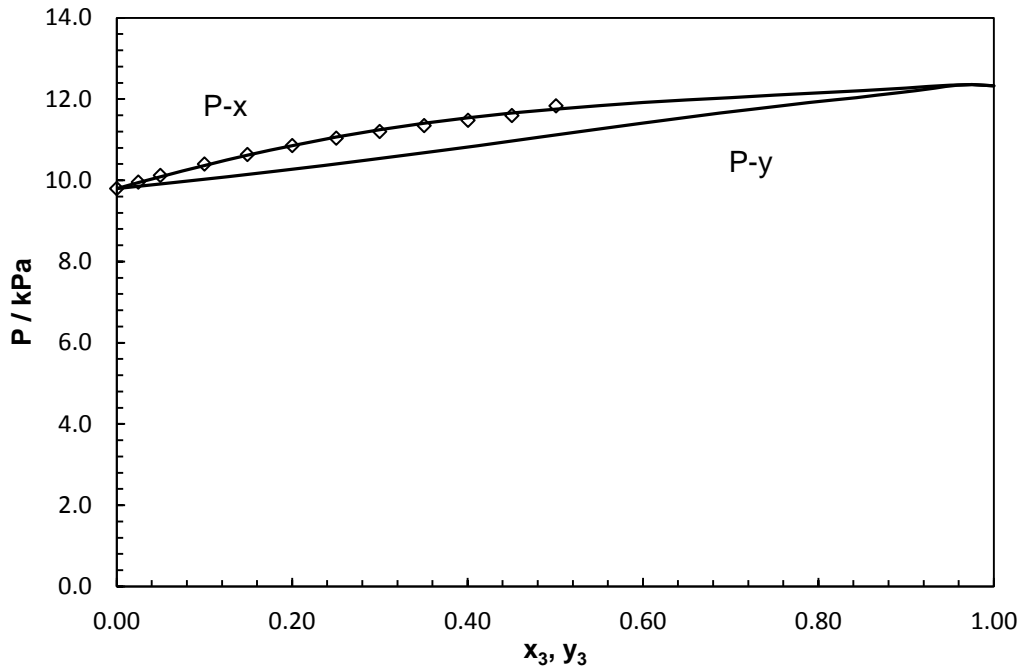




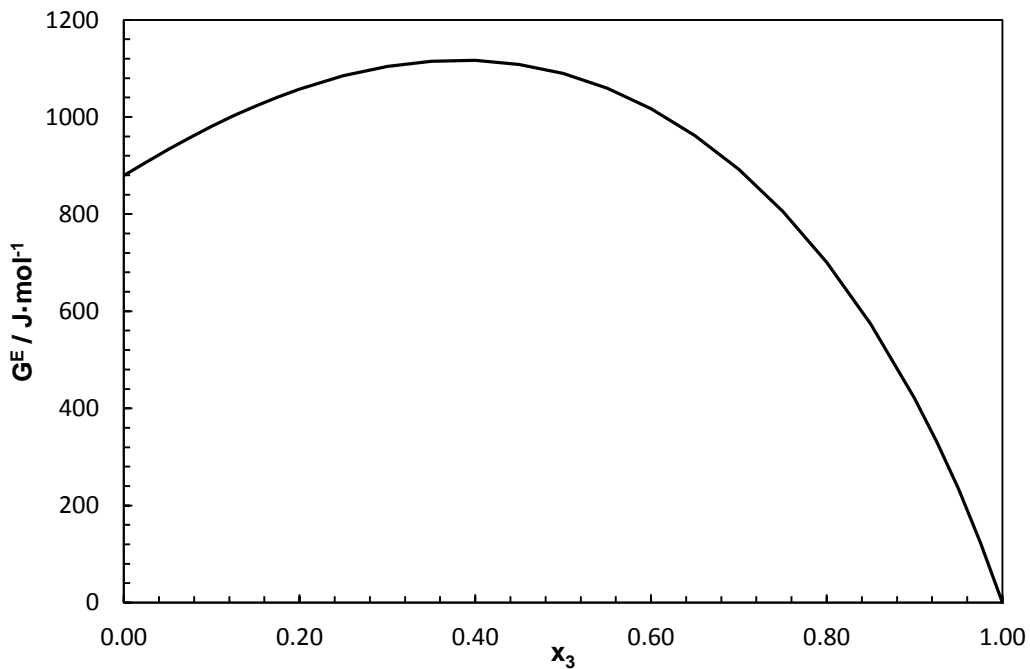
**Figura 3.63.** Vista de la superficie de la energía de Gibbs de exceso para el sistema ternario T01: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + Heptano (3) a 313.15 k.



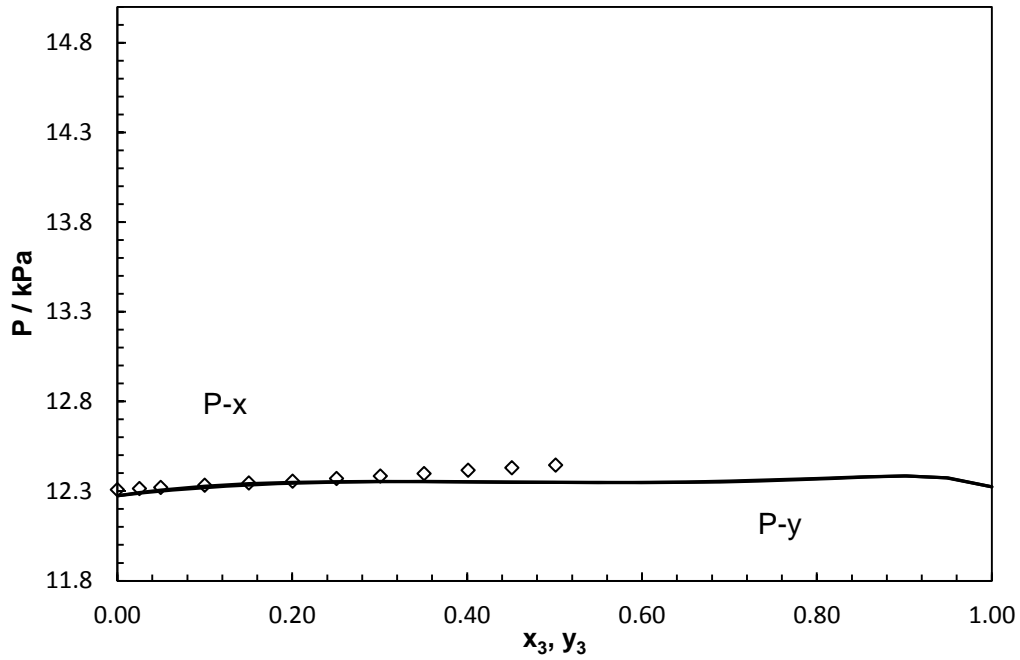
**Figura 3.64.** Curvas de energía de Gibbs constante del sistema ternario T01: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + Heptano (3) a 313.15 K.



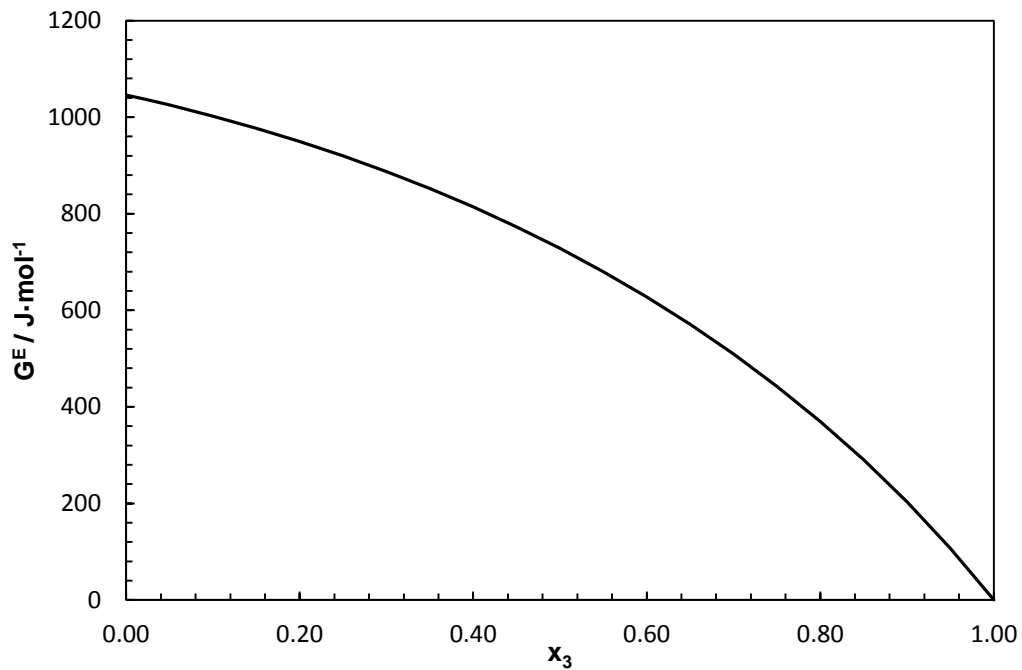
**Figura 3.65.** Representación del corte 1-2 del sistema (0.7012 1-Pentanol (1) + 0.2988 Isoctano (2) + Heptano (3)) a 313.15 K. Presión de vapor,  $P$  (kPa) en función de la fracción molar de la fase líquida de Heptano  $x_3$  y la fase vapor  $y_3$ . ( $\diamond$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante el modelo de Wilson.



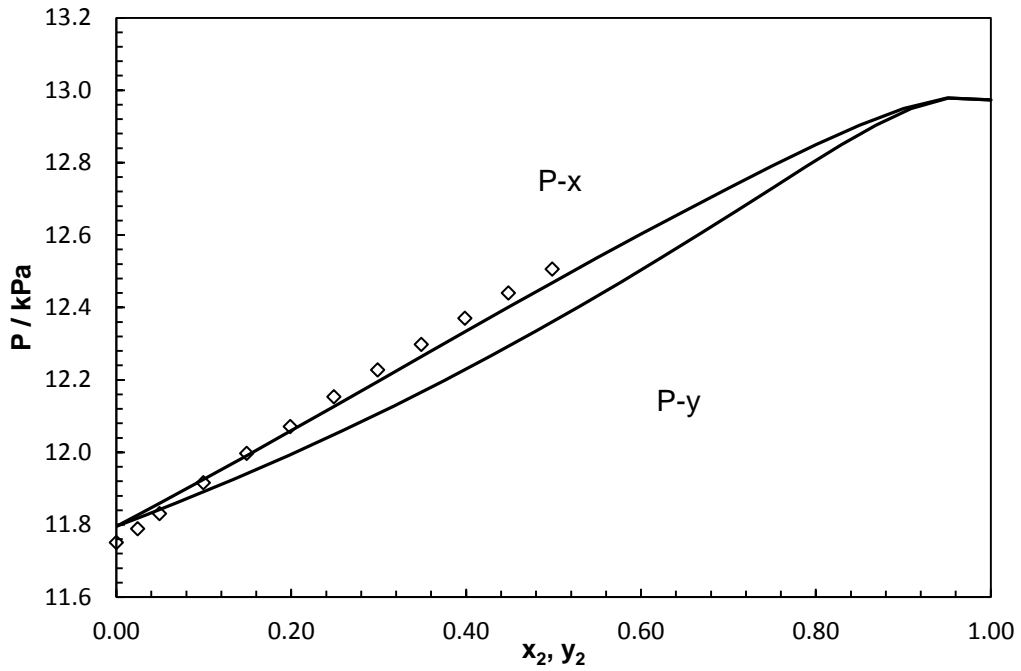
**Figura 3.66.** Representación del corte 1-2 del sistema (0.7012 1-Pentanol (1) + 0.2988 Isoctano (2) + Heptano (3)) a 313.15 K. Energía de Gibbs de exceso en función de la fracción molar de Heptano en la fase líquida.



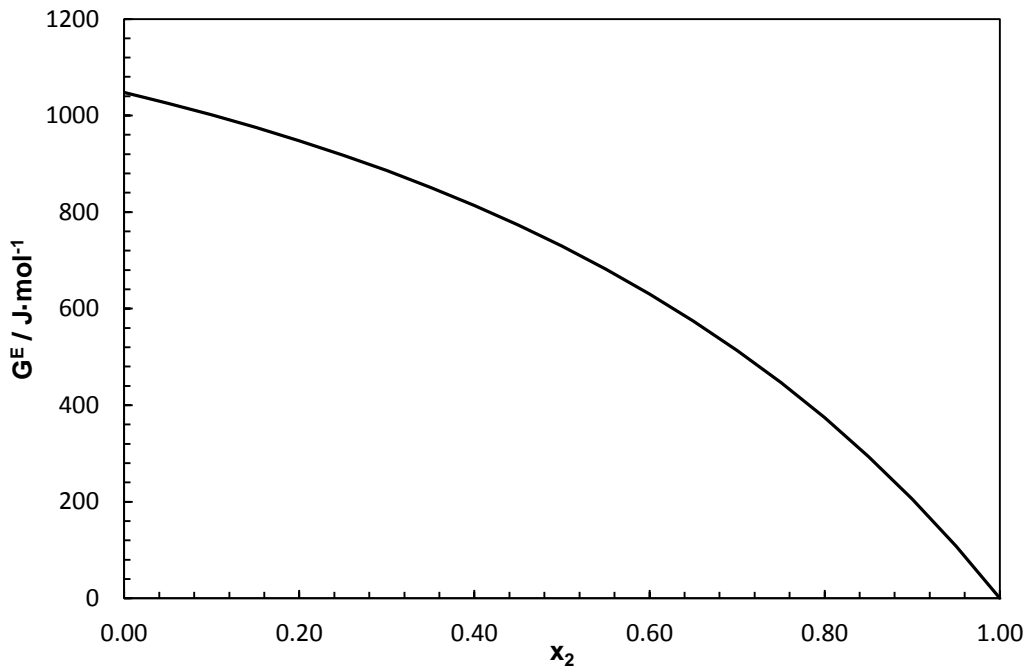
**Figura 3.67.** Representación del corte 1-2 del sistema (0.2993 1-Pentanol (1) + 0.7007 Isoctano (2) + Heptano (3)) a 313.15 K. Presión de vapor,  $P$  (kPa) en función de la fracción molar de la fase líquida de Heptano  $x_3$  y la fase vapor  $y_3$ . ( $\diamond$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante el modelo de Wilson.



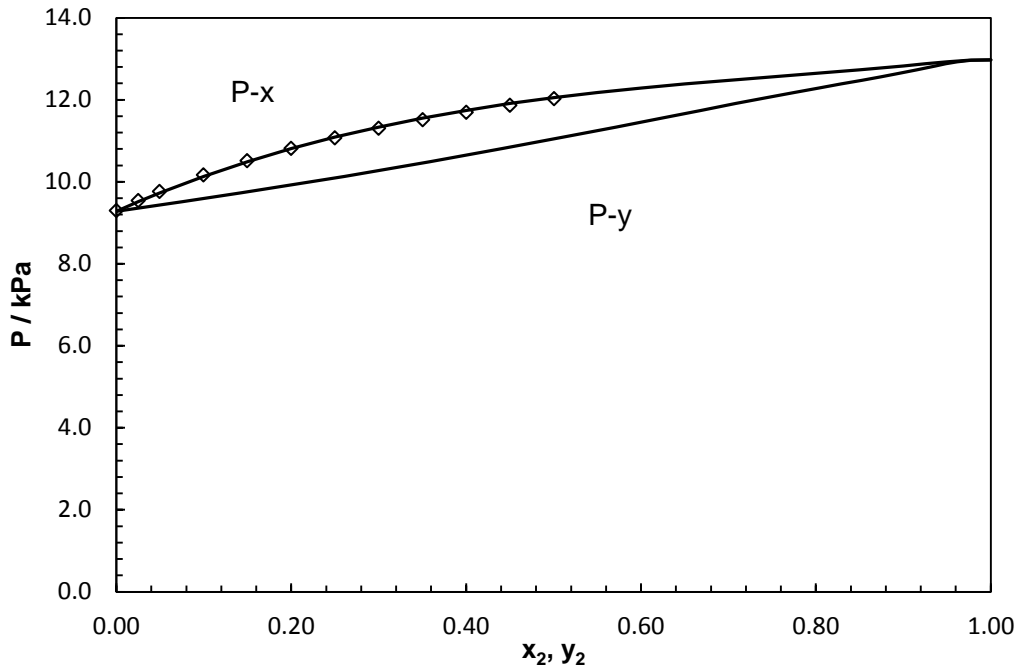
**Figura 3.68.** Representación del corte 1-2 del sistema (0.2993 1-Pentanol (1) + 0.7007 Isoctano (2) + Heptano (3)) a 313.15 K. Energía de Gibbs de exceso en función de la fracción molar de Heptano en la fase líquida.



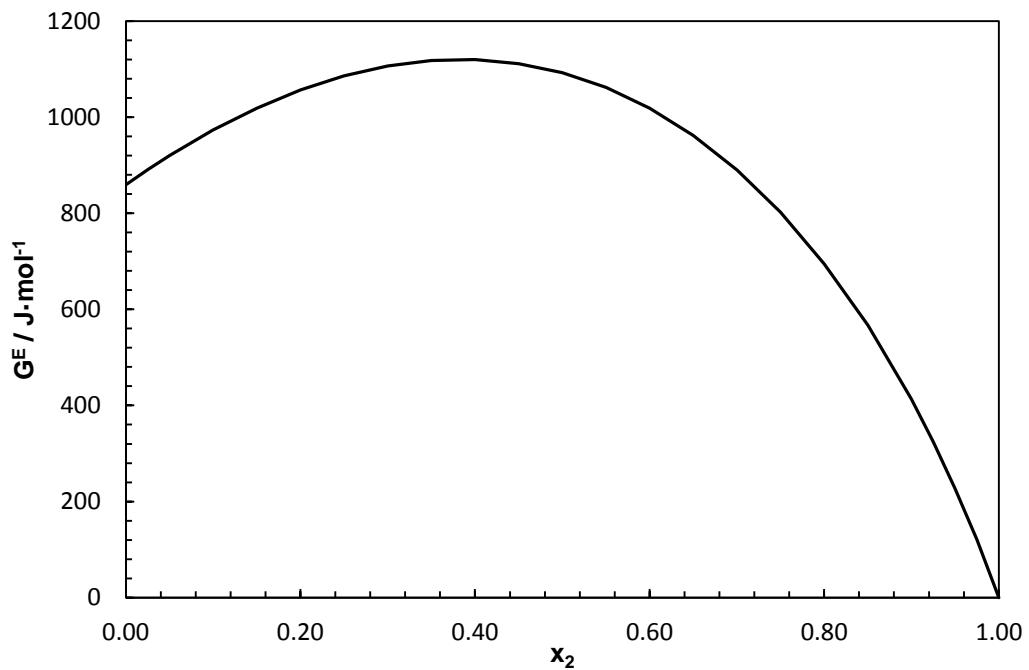
**Figura 3.69.** Representación del corte 1-3 del sistema (0.2990 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + 0.7010 Heptano (3)) a 313.15 K. Presión de vapor,  $P$  (kPa) en función de la fracción molar de la fase líquida de Isoctano  $x_2$  y la fase vapor  $y_2$ . ( $\diamond$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante el modelo de Wilson.



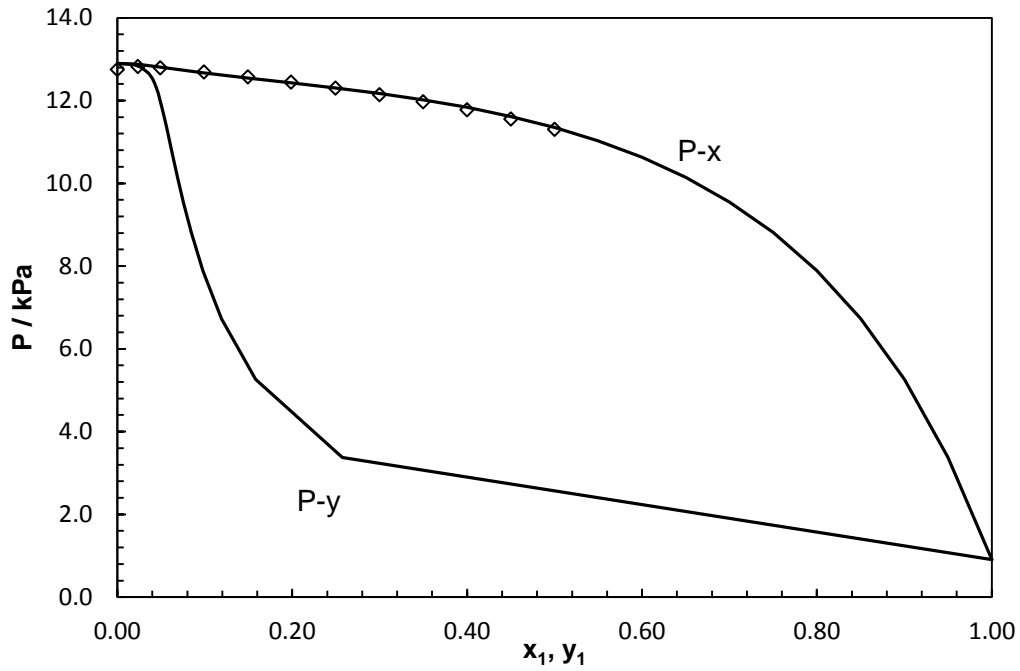
**Figura 3.70.** Representación del corte 1-3 del sistema (0.2990 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + 0.7010 Heptano (3)) a 313.15 K. Energía de Gibbs de exceso en función de la fracción molar de Isoctano en la fase líquida.



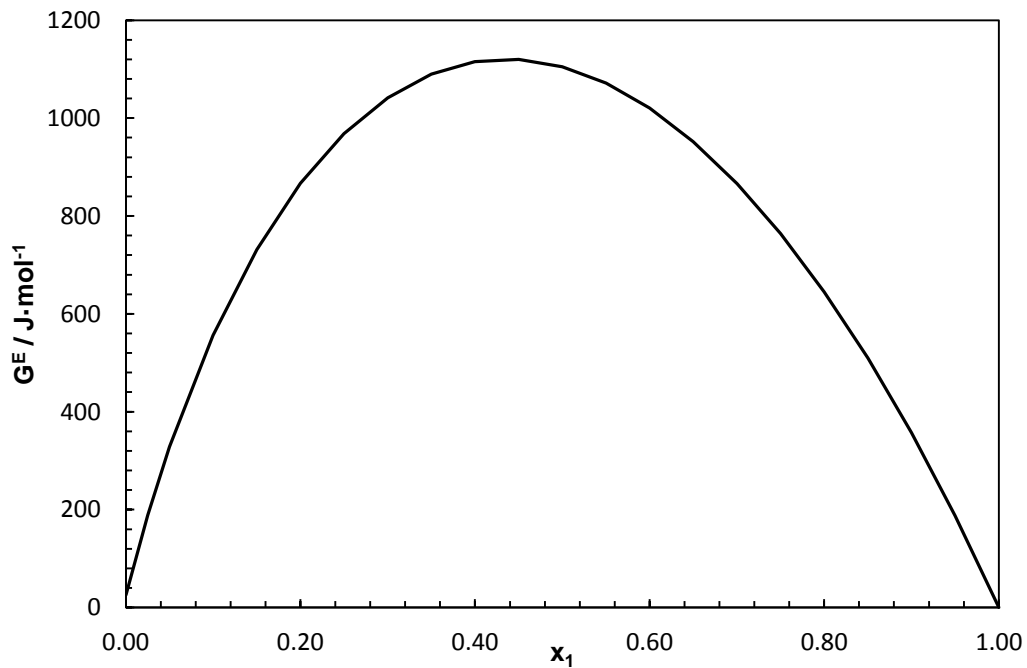
**Figura 3.71.** Representación del corte 1-3 del sistema (0.7011 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + 0.2989 Heptano (3)) a 313.15 K. Presión de vapor,  $P$  (kPa) en función de la fracción molar de la fase líquida de Isoctano  $x_2$  y la fase vapor  $y_2$ . ( $\diamond$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante el modelo de Wilson.



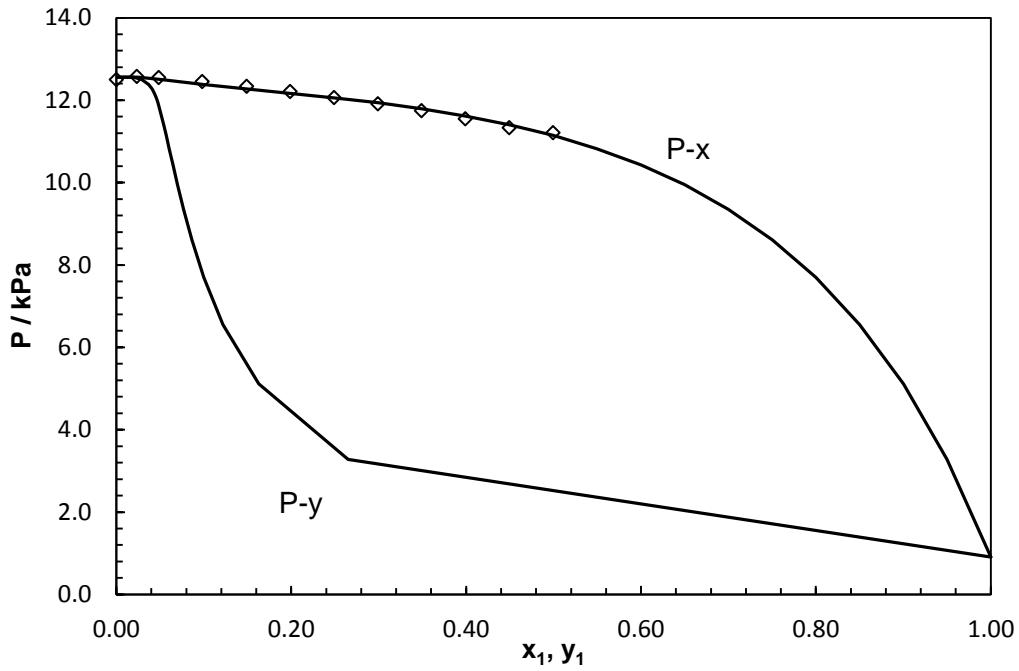
**Figura 3.72.** Representación del corte 1-3 del sistema (0.7011 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + 0.2989 Heptano (3)) a 313.15 K. Energía de Gibbs de exceso en función de la fracción molar de Isoctano en la fase líquida.



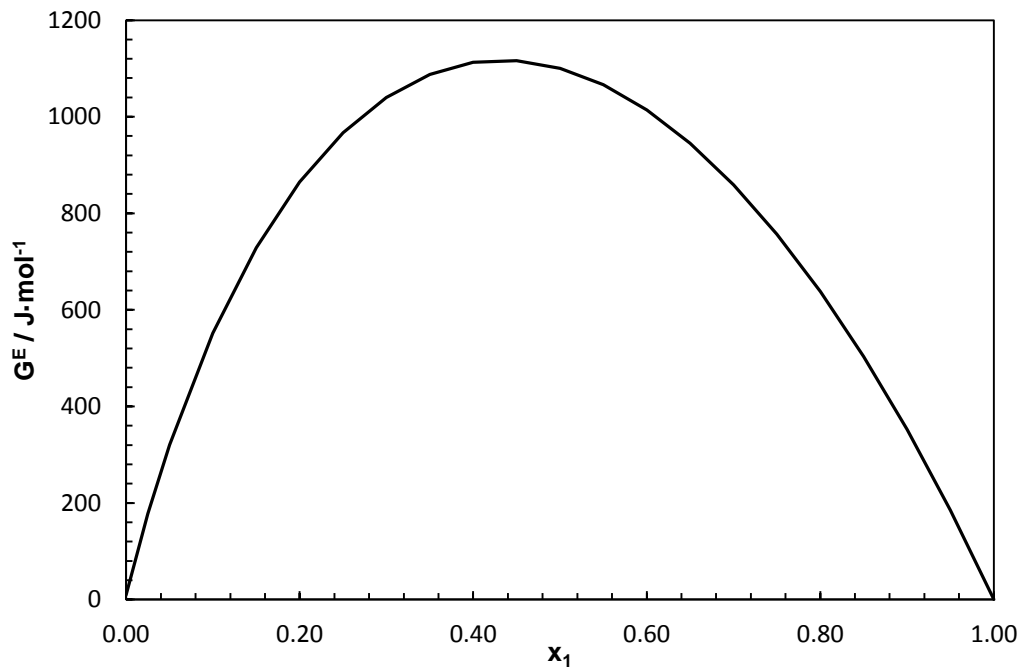
**Figura 3.73.** Representación del corte 2-3 del sistema (1-Pentanol (1) + 0.7001 Isoctano (2) + 0.2999 Heptano (3)) a 313.15 K. Presión de vapor,  $P$  (kPa) en función de la fracción molar de la fase líquida de 1-Pentanol  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ . (◊) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante el modelo de Wilson.



**Figura 3.74.** Representación del corte 2-3 del sistema (1-Pentanol (1) + 0.7001 Isoctano (2) + 0.2999 Heptano (3)) a 313.15 K. Energía de Gibbs de exceso en función de la fracción molar de 1-Pentanol en la fase líquida.



**Figura 3.75.** Representación del corte 2-3 del sistema (1-Pentanol (1) + 0.2981 Isoctano (2) + 0.7019 Heptano (3)) a 313.15 K. Presión de vapor,  $P$  (kPa) en función de la fracción molar de la fase líquida de 1-Pentanol  $x_1$  y la fase vapor  $y_1$ . ( $\diamond$ ) Datos experimentales. (—) Ajuste mediante el modelo de Wilson.



**Figura 3.76.** Representación del corte 2-3 del sistema (1-Pentanol (1) + 0.2981 Isoctano (2) + 0.7019 Heptano (3)) a 313.15 K. Energía de Gibbs de exceso en función de la fracción molar de 1-Pentanol en la fase líquida.

### 3.4. Discusión de los resultados

La desviación cuadrática media de los valores de presión experimental y calculados nos dan una idea de la calidad de los datos obtenidos. Esta desviación cuadrática media se define según la ecuación 2.43.

En la tabla 3.51 se resumen los valores del  $rms(\Delta P)$  obtenido de todos los sistemas binarios estudiados. Estando siempre en un rango de desviación de 0.008 kPa y 0.070 kPa en los sistemas binarios formados por el 1-Pentanol y siempre con desviaciones menores al 0.5% entre la presión calculada y la presión experimental, habiendo una excepción para el sistema binario 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) debido a la baja presión del aromático (730 kPa). Para los sistemas binarios formados por el 2-Pentanol, esta desviación cuadrática media disminuye, quedando en el rango de 0.007 kPa a 0.045 kPa. Como norma general, el mejor ajuste siempre se obtiene con la ecuación de Margules y el peor con el modelo UNIQUAC.

La máxima desviación entre los valores experimentales y los calculados, usando la ecuación de Margules, es de 139 Pa para el sistema binario 1-Pentanol (1) + Hexano (2) y de 88 Pa para el sistema 2-Pentanol (1) + Heptano (2), los cuales representan los mayores valores de la desviación cuadrática media.

**Tabla 3.51.** Desviación cuadrática media de los quince sistemas binarios calculada con la ecuación de Margules y los modelos de Wilson, NRTL y UNIQUAC.

	rms $\Delta P$ / kPa			
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
<b>1-Pentanol (1) + Hidrocarburos (2)</b>				
B01	0.008	0.009	0.008	0.016
B02	0.061	0.184	0.206	0.498
B03	0.054	0.088	0.137	0.279
B04	0.023	0.063	0.063	0.176
B05	0.070	0.131	0.194	0.452
B06	0.021	0.073	0.080	0.194
B07	0.018	0.018	0.019	0.047
<b>2-Pentanol (1) + Hidrocarburos (2)</b>				
B08	0.012	0.017	0.012	0.024
B09	0.043	0.279	0.140	0.462
B10	0.031	0.137	0.092	0.264
B11	0.017	0.093	0.042	0.162
B12	0.045	0.290	0.142	0.500
B13	0.016	0.099	0.041	0.173
B14	0.018	0.026	0.016	0.040
<b>Isoctano (1) + Heptano (2)</b>				
B15	0.007	0.010	0.010	0.023



Se han encontrado siete sistemas binarios con azeótropo, los datos del azeótropo (fracción molar y presión) están resumidos en la tabla 3.52. El mejor ajuste de los azeótropos se ha obtenido mediante la ecuación de Margules.

**Tabla 3.52.** *Sistemas binarios con azeótropo*

<b>Sistemas Binarios</b>	<b><math>x_{1,az}</math></b>	<b><math>P_{az}</math> / kPa</b>
B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene	0.5229	1.204
B04: 1-Pentanol (1) + Heptane (2)	0.0191	12.369
B06: 1-Pentanol (1) + Isoctane (2)	0.0138	12.996
B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene	0.9978	2.281
B11: 2-Pentanol (1) + Heptane (2)	0.0683	12.656
B13: 2-Pentanol (1) + Isoctane (2)	0.0620	13.257
B14: 2-Pentanol (1) + Toluene (2)	0.0811	8.058

Todos los sistemas binarios presentan una desviación positiva con respecto a la idealidad (Ley de Raoult). Sin embargo, no se aprecian grandes diferencias en la energía de Gibbs de exceso en los catorce sistemas binarios medidos, pero si se ve un incremento de aproximadamente del 9% en los sistemas binarios que contienen 1-Pentanol. La energía de Gibbs de exceso varía en el rango de  $901 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $1120 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , excepto para los sistemas binarios 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) ( $869 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) ( $819 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

La principal diferencia que se observa, es la debida a la presión de vapor de los alcoholes puros, habiendo una diferencia de más del doble,  $0.905 \text{ kPa}$  para el 1-Pentanol y  $2.295 \text{ kPa}$  para el 2-Pentanol. Esta presión de vapor esta obtenida a  $313.15 \text{ K}$ .

Siempre que ha sido posible, se ha comparado los datos del equilibrio líquido-vapor con los datos existentes en la bibliografía. En este caso se han encontrado datos bibliográficos para los sistemas 1-Pentanol (1) + Heptano (2) y 2-Pentanol (1) + Heptano (2) [3]. La comparación llevada a cabo con nuestros datos experimentales da una muy buena concordancia entre ellos.

Con respecto al sistema ternario medido, 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + Heptano (3), las desviaciones cuadráticas medias de la presión experimental con respecto a la calculada se presenta en la tabla 5.53. También se ha realizado una predicción del sistema ternario teniendo en cuenta sólo los parámetros de ajuste de los sistemas binarios que lo conforma, dando un muy buen resultado con la ecuación de Wilson ( $0.080 \text{ kPa}$ ).

Finalmente, se puede ver que el comportamiento de la energía de Gibbs de exceso cuando se le añade 1-Pentanol a la mezcla ideal Isoctano (1) + Heptano (2) se incrementa este valor de  $0$  a  $1120 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Este máximo corresponde con el valor del máximo del sistema binario 1-Pentanol (1) + Heptano (2) y siendo muy similar a la máxima  $G^E$  del sistema binario 1-Pentanol (1) + Isoctano (2).

**Tabla 3.53.** Desviación cuadrática media de los resultados experimentales y la predicción del sistema ternario 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + Heptano (3).

1-Pentanol (1) + Isoctano (2) + Heptano (3)				
Modelo	Whol	Wilson	NRTL	UNIQUAC
<b>Resultados experimentales</b>				
rms $\Delta P$ / kPa	0.102	0.045	0.110	0.124
<b>Predicción a partir de los sistemas binarios</b>				
rms $\Delta P$ / kPa		0.080	0.488	0.679

### 3.5. Referencias

- [1] E. B. Munday, J. C. Mullins, D. D. Edle. "Vapor Pressure Data for Toluene, 1-Pentanol, 1-Butanol, Water, and 1-Propanol and for the Water and 1-Propanol System from 273.15 to 323.15 K". *Journal of Chemical and Engineering Data* (1980). Vol 25, 191 - 194.
- [2] D. Ambrose, J. Dalton, "Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols". *Pure Applied Chemistry* (1989). Vol. 61, 1395–1403.
- [3] J. M. Rhodes, V. B. Bhethanabotla, S. W. Campbell. "Total Vapor Pressure Measurements for Heptane + 1-Pentanol, + 2-Pentanol, + 3-Pentanol, + 2-Methyl-1-butanol, + 2-Methyl-2-butanol, + 3-Methyl-1-butanol, and + 3-Methyl-2-butanol at 313.15 K". *Journal of Chemical and Engineering Data* (1997). Vol. 42, 731-734.
- [4] D. P. Barton, V. R. Bhethanabotla, S. W. Campbell. "Binary Total Pressure Measurements for Methanol with 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2-Methyl-1-Butanol, 2-Methyl-2-Butanol, 3-Methyl-1- Butanol, and 3-Methyl-2-Butanol at 313.15 K". *Journal of Chemical and Engineering Data* (1996). Vol. 41, 1138-1140.
- [5] Vlastimil Reeka, Jr. Milan Zábranský, Kvtoslav Ruzicka, Vladimir Majer. "Vapor pressures for a group of high-boiling alkylbenzenes under environmental conditions". *Thermochimica Acta* (1994). Vol. 245, 121- 144.
- [6] R. M. Villamañán, David Vega-Maza, C. R. Chamorro, M. A. Villamañán, J. J. Segovia. "Thermodynamics of fuels with a biosynthetic component (III): Vapor–liquid equilibrium data for the ternary mixture ethyl 1, 1-dimethylethyl ether, n-heptane and 1-hexene at  $T = 313.15K$ ". *Fluid Phase Equilibria* (2008). Vol. 265, 12–16.
- [7] J. J. Segovia, M. C. Martín, C. R. Chamorro, E. A. Montero, M. A. Villamañán. "Excess thermodynamic functions for ternary systems containing fuel oxygenates and substitution hydrocarbons: 2. Total-pressure data and GE for methyl tert-butyl ether/n-heptane/1-hexene at 313.15 K". *Fluid Phase Equilibria* (1998). Vol. 152, 265–276.
- [8] R. C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", Mc-Graw Hill, New York, 1987.

- [9] C. R. Chamorro, M. C. Martín, M. A. Villamañán, J. J. Segovia. "Characterization and modelling of a gasoline containing 1,1-dimethylethyl methyl ether (MTBE), diisopropyl ether (DIPE) or 1,1-dimethylpropyl methyl ether (TAME) as fuel oxygenate based on new isothermal binary vapour-liquid data". *Fluid Phase Equilibria* (2004). Vol. 220, 105–112.
- [10] J. J. Segovia (1997). "Investigación termodinámica del equilibrio de fases fluidas de mezclas ternarias constituidas por aditivos oxigenados MTBE y Metanol con hidrocarburos de sustitución para el desarrollo de nuevas gasolinas sin plomo". Tesis doctoral.
- [11] C. R. Chamorro, J. J. Segovia, M. C. Martín, E. A. Montero, M. A. Villamañán. "Phase equilibrium properties of binary and ternary systems containing tert-amylmethyl ether TAME. As oxygenate additive and gasoline substitution hydrocarbons at 313.15 K". *Fluid Phase Equilibria* (1999). Vol. 156, 73–87.
- [12] TRC, "Thermodynamic Tables of Hydrocarbons: Vapor Pressures"; Thermodynamics Research Center: College Station, 1996.
- [13] L. M. Lozano, E.A. Montero, M. C. Martín, M. A. Villamañán. "Vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) and/or substitution hydrocarbons at 298.15 K and 313.15 K". *Fluid Phase Equilibria* (1995). Vol. 110, 219-230.
- [14] J. Zielkiewicz. "Vapour + liquid equilibria in (propan-1-ol + n-hexane + n-heptane) at the temperature 313.15 K". *Journal of Chemical Thermodynamics* (1991). Vol. 23, 605-612.
- [15] TRC, "Thermodynamic Tables of Hydrocarbons, Vapour Pressures", Thermodynamics Research Center, The Texas A&M University System, College Station, 1976.
- [16] M. Góral, N. Asmanova. "Vapour-liquid equilibria in nonpolar mixtures: Part I. 2,2,4-trimethylpentane with benzene, toluene, o-xylene, p-xylene, ethylbenzene and propylbenzene at 313.15 K". *Fluid Phase Equilibria* (1993). Vol. 86, 201 - 209.
- [17] J. A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano. "Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, Techniques of Chemistry, vol. II". Wiley/Interscience, 1986.
- [18] J. G. Hayden, J. P. O'Connell. "A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* (1975). Vol.14, 209–216.
- [19] B. E. Polling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell. "The Properties of Gases and Liquids", 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2001.
- [20] G. M. Wilson. "Vapor-liquid Equilibrium. XI: A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing". *Journal of American Chemical Society*. (1964). Vol. 86, 127–130.
- [21] H. Renon, J. M. Prausnitz. "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures". *AIChE Journal* (1968). Vol. 14, 135 - 144.

- [22] D .S. Abrams, J. M. Prausnitz. "*Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*". AIChE Journal (1975). Vol. 21, 116 - 128.
- [23] J. A. Barker. "*Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements*". Australian Journal of Chemistry. (1953). Vol. 6, 207 - 210.
- [24] K. Wohl. "*Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems*". Chemical Engineering Progress (1953). Vol. 49, 218-219.

# DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA ENTALPÍA DE EXCESO

4.1. Introducción.....	123
4.2. Descripción de la técnica experimental utilizada para la determinación de las entalpías de exceso.....	124
4.3. Procedimiento de la medida experimental de la entalpía de exceso.....	129
4.4. Ajuste de los datos experimentales.....	132
4.4.1. Ecuación de Redlich-Kister.....	132
4.4.2. Modelo NRTL.....	133
4.5. Validación de la técnica experimental para la medida de la entalpía de exceso.....	134
4.6. Incertidumbre en la medida de la entalpía de excesos mediante el calorímetro cuasi-isotermo.....	135
4.7. Referencias.....	136



## 4.1. Introducción

Un calorímetro consiste en un recipiente en el cual se produce un fenómeno térmico a estudiar y con un sistema de detección para la evaluación de dichos efectos vinculados al proceso. Existen diversos tipos de calorímetros, como: calorímetros de entalpía de reacción, calorímetros de entalpías de mezcla, calorímetro de capacidades caloríficas, etc.

Todas estas diversas técnicas calorimétricas pueden clasificarse de la siguiente manera:

- Según la técnica de manipulación de las sustancias.
  - Calorímetros estáticos o por cargas. Cargados previamente, no se introduce ninguna masa de ningún compuesto durante el proceso de medida.
  - Calorímetros de flujo. El compuesto o la mezcla se va inyectando o bombeando en todo momento desde el exterior a la celda de medida.
- Según el flujo de calor al ambiente.
  - Calorímetros adiabáticos, en los que no se establece un flujo de calor al exterior.
  - Calorímetros isotermos, en los que se intercambia un flujo de calor con el exterior manteniéndose constante la temperatura de los mismos.
  - Calorímetros isoperibólicos, este tipo de calorímetro tiene un comportamiento cuasi-adiabático en los que la temperatura del entorno permanece constante.
  - Calorímetros de escaneo diferencial DSC, en los cuales se somete al compuesto a medir al mismo cambio de temperatura que a una muestra de referencia, obteniendo una señal diferencial en el calorímetro.

Todas estas técnicas se pueden combinar entre sí, dando como resultado diversos tipos de calorímetros, como por ejemplo: calorímetros estáticos isotermos, calorímetros de flujo adiabáticos, calorímetros de flujo isoterma, etc.

En este caso, el calorímetro utilizado y diseñado en nuestro laboratorio es un calorímetro de flujo cuasi-isoterma a presión constante, en el que los compuestos puros se inyectan de forma continua a la celda de medida, controlando el flujo de calor al entorno para mantener su temperatura constante. Las principales ventajas de utilizar este tipo de calorímetro son:

- Permite trabajar tanto con compuestos en fase líquida como con compuestos en fase gaseosa.
- Pueden medir en un amplio rango de temperaturas y presiones.
- Ausencia de la fase gaseosa cuando se está trabajando con líquidos.
- Fáciles de manejar.
- Tiempo de medida corto.

Sin embargo, también presentan diversos inconvenientes que deben tenerse en cuenta como:

- Necesidad de disponer de bombas de inyección de muy alta precisión.
- Control electrónico más complejo.

En este capítulo se describirá el calorímetro utilizado, así como el principio de funcionamiento y los equipos necesarios para realizar las medidas. También se incluirá el

proceso de calibración y validación de la técnica para terminar con los modelos y ecuaciones utilizadas para el ajuste de los datos experimentales.

#### 4.2. Descripción de la técnica experimental utilizada para la determinación de las entalpías de exceso.

El equipo experimental utilizado para la determinación de las entalpías de exceso es un calorímetro de flujo cuasi-isotermo desarrollado en nuestro laboratorio [1] (TERMOCAL), mostrándose a continuación en la figura 4.1 su esquema de funcionamiento.

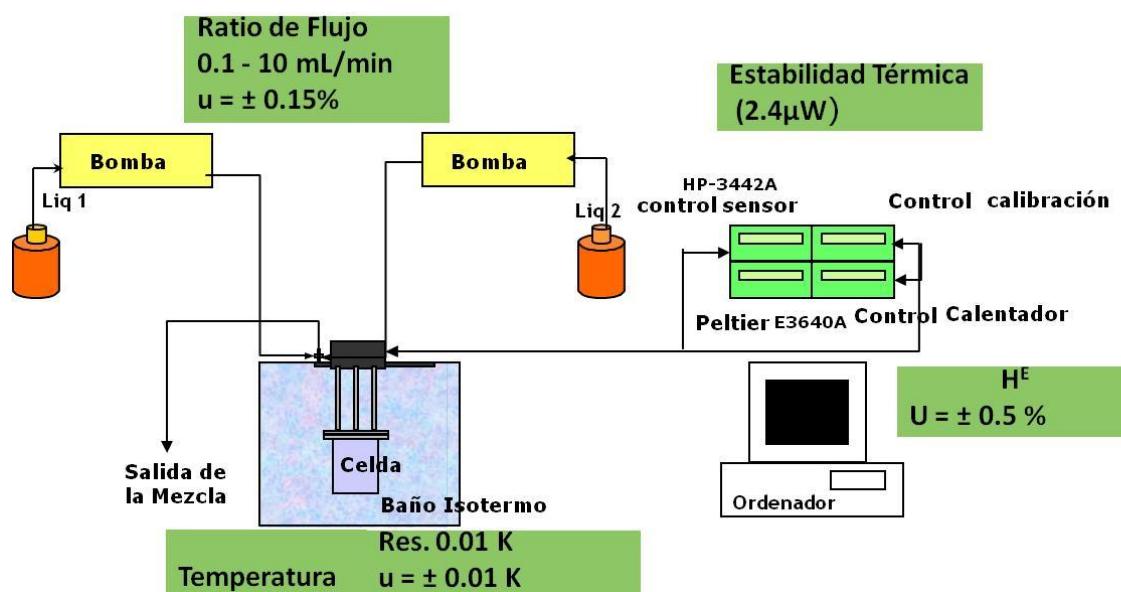


Figura 4.1. Esquema de funcionamiento del aparato de medida de las entalpías de exceso

Dos bombas de desplazamiento positivo de alta precisión son las encargadas de inyectar volúmenes conocidos de los componentes puros a la celda de mezcla con una incertidumbre de  $\pm 0.15\%$  en volumen. Consisten en dos bombas isocráticas programables (marca Agilent 1100 usadas en cromatografía HPLC) con dos pistones flotantes de zafiro en serie y de doble efecto y un pequeño depósito de amortiguación intermedio para el bombeo de los componentes puros a flujo constante evitando así un flujo pulsante. Los caudales pueden ser programados manualmente o mediante el software utilizado para el control de todos los equipos. La temperatura de las bombas está monitorizada con una sonda de temperatura Pt-100 que se lee en un termómetro de puente de resistencias (ASL, modelo F250), con una resolución de 1 mK. Este dato es necesario para calcular de manera más precisa los flujos inyectados y evitar errores en el cálculo de la composición final de la mezcla. De esta manera se deben conocer los caudales, los pesos moleculares y las densidades de cada líquido a la temperatura de bombeo.

La celda de medida está sumergida en un baño termostático (Hart Scientific modelo 7041), encargado de que la celda de medida permanezca a la temperatura de consigna, a la cual se desarrollará el proceso de mezcla. La estabilidad térmica del equipo es mejor que  $\pm 10$

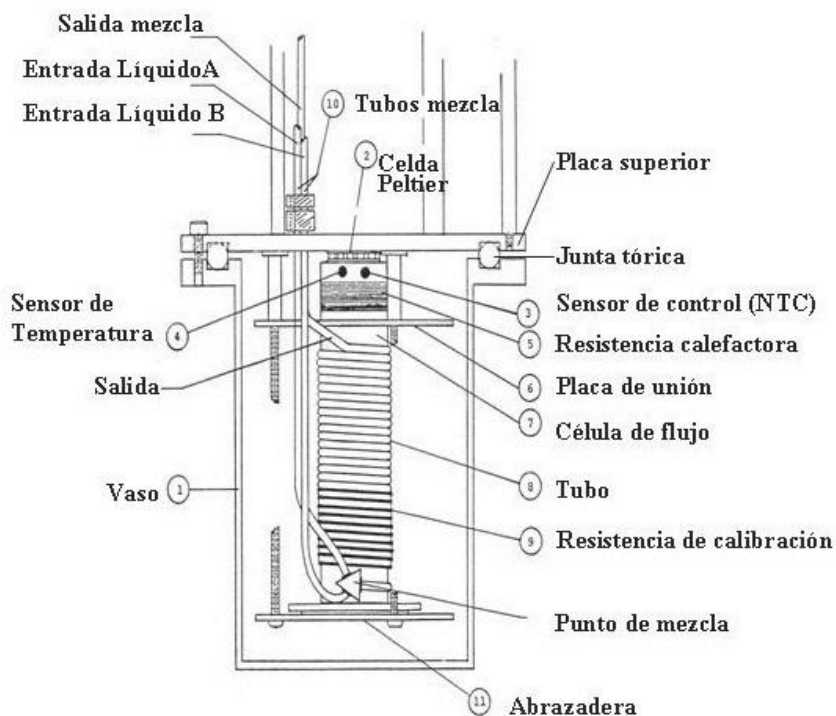


mK. Para medir la temperatura del baño se emplea una termorresistencia de platino Pt-100. Calibrada en el propio laboratorio y trazable a patrones nacionales con una incertidumbre expandida de 20 mK.



**Figura 4.2.** Vista general del equipo de medida de las entalpías de exceso

La celda de medida es el alma del calorímetro, con ella registraremos la energía absorbida o desprendida en el proceso de mezcla. La parte exterior consiste en un vaso y una placa de acero inoxidable, para asegurar su estanqueidad, la placa y el vaso se unen mediante un conjunto de tornillos y una junta tórica. En la parte superior de la placa está soldado el tubo por el que entran las conexiones eléctricas de la celda, tres varillas metálicas con la función de soportar la celda y los tubos de entrada y salida de los compuestos puros de acero inoxidable y 1/16 de pulgada.



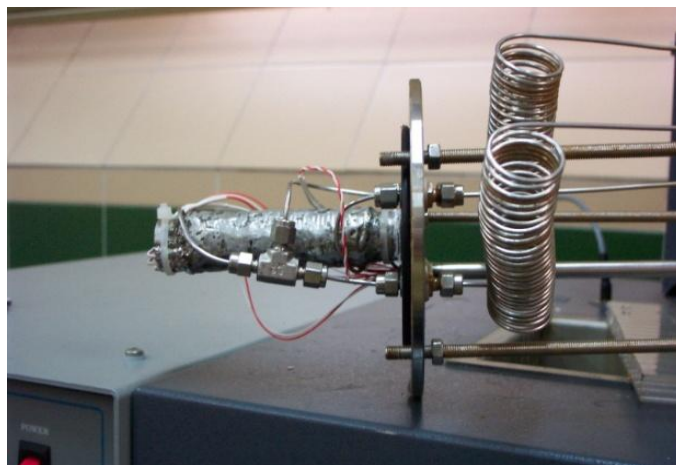
**Figura 4.3.** Esquema de la celda de medida del calorímetro de flujo cuasi-isotermo.

Como se puede ver en la figura 4.4, los tubos de acero inoxidable que llevan los componentes puros desde las bombas hasta la celda de medida poseen unos arrollamientos en forma de serpentín a su paso por el baño termostático, estos arrollamientos son los encargados de asegurar que los compuestos puros entren a la celda a la misma temperatura que se fija en el baño.

La célula de flujo consiste en un tubo de cobre de 14 mm de diámetro sobre el que se arrolla un tubo de acero inoxidable de 2,4 m de longitud y 1/16 de pulgada de diámetro, este tubo está recubierto en su conjunto por una capa de soldadura de plata, que tiene como función fijar el tubo de acero al tubo de cobre y facilitar la transmisión de calor a través de la celda. De esta manera el calor se transmite a través de la celda por conducción debido a la alta difusividad térmica de los materiales empleados para su construcción.

Una vez que los líquidos entran en la célula de flujo, las dos tuberías de acero inoxidable se juntan en la parte baja de la celda, produciéndose la mezcla. Este punto de mezcla consiste en dos tubos concéntricos, por el interior de uno de ellos circula uno de los compuestos puros y por el espacio que queda entre el tubo interior y el exterior circula el otro compuesto puro. En el final del tubo interior se produce la mezcla de ambos con la suficiente turbulencia para asegurar una mezcla homogénea lo antes posible.

Una vez que la mezcla se ha producido, el líquido asciende por la celda de flujo, dando tiempo suficiente durante su recorrido para disipar el efecto térmico antes de su salida al exterior. La variación de temperatura provocada por el efecto térmico de la mezcla se detecta mediante un sensor de temperatura, un termistor NTC de 10 k $\Omega$  en el rango de temperaturas 250 - 370 K. La variación en la resistencia del termistor debido al cambio de temperatura se mide mediante un multímetro (Agilent 34420A).



**Figura 4.4.** Vista en detalle de la célula de flujo del calorímetro de flujo cuasi-isotermo.

El calorímetro cuasi-isotermo se basa en la medida de la energía necesaria para mantener la celda de flujo a temperatura constante. Para ello se utiliza una célula Peltier, que extrae calor de la celda a flujo constante, y una resistencia de control de 100  $\Omega$ , que compensa la energía extraída por la célula Peltier, así como la energía absorbida o liberada durante el proceso de mezcla. Para simular el efecto de mezcla producido por un fluido, el equipo tiene instalada una resistencia de calibración de 500  $\Omega$  en una zona cercana al punto de mezcla. De

esta manera en la resistencia de calibración se disipa una energía en forma de calor por el efecto Joule, conocida, mientras que la resistencia de control compensa dicho calor más el extraído por el Peltier.

La célula Peltier está situada entre la placa de la vasija y el tubo de cobre, estando conectada a su correspondiente fuente de alimentación de corriente continua (Agilent E3640A). A su vez la resistencia de control está situada en la parte alta de la celda de flujo, junto con la célula Peltier, conectada y controlada por un generador de onda aleatorio (Agilent 33220A) de frecuencia, amplitud y porcentaje de onda ajustable. Debido a esto, la transmisión de calor entre los diferentes elementos hasta alcanzar el equilibrio térmico a la temperatura de consigna, se produce sobre el tubo de acero y el bloque de cobre de la celda flujo.

Para determinar el efecto energético de la mezcla, realizamos un balance energético en régimen estacionario del sistema. Dando como resultado la siguiente expresión:

$$Q_{mezcla} = Q_{rescontrol} - Q_{base} \quad (4.1)$$

El  $Q_{rescontrol}$ , se evalúa directamente ya que es la energía disipada en la resistencia de control, que calculamos a partir de los datos aportados por el generador de onda. Mientras que el  $Q_{base}$ , es la energía necesaria que debemos aportar al sistema cuando no se produce efecto de mezcla ( $Q_{mezcla} = 0$ ). Para ello inyectamos uno de los compuestos puros con el caudal de trabajo, por lo que la energía aportada por la resistencia de control será la energía necesaria para compensar la refrigeración del Peltier ( $Q_{refrigeración}$ ) más las posibles pérdidas que pueda haber en el sistema.

Posteriormente, se realiza la calibración del equipo mediante una calibración eléctrica en todo el rango de potencias, obteniendo la recta de calibración característica del equipo. A continuación, se verifica dicha recta con la medida de un sistema de referencia, para obtener un factor de corrección si fuera necesario, en este caso el sistema binario Ciclohexano (1) + Hexano (2) a 298.15 K, ya que es un sistema medido por una gran cantidad de autores pudiendo chequear las medidas con una gran variedad de datos bibliográficos.

El procedimiento de calibración es el siguiente:

- Primero se realiza un calibrado del termistor NTC, estabilizando la temperatura de la celda a la temperatura de baño isoterma, todo ello sin inyectar ningún compuesto a través de las bombas. El valor resultante del termistor NTC será el valor de consigna para la medida de la entalpía de exceso y la calibración.
- Se realiza la calibración eléctrica, que consiste en simular el efecto de mezcla, mediante la disipación de una energía conocida en la resistencia de calibración por efecto Joule. Mediante esta calibración eléctrica, barreos todo el rango de operación del calorímetro. Primero se evalúa el  $Q_{base}$ , que es el calor necesario para mantener la celda de medida a temperatura constante, en este caso, cuando en la resistencia de calibración no se disipa ningún calor. Posteriormente se incrementa la energía disipada en intervalos de 0.005 mW hasta 0.40 mW, realizando a continuación el ciclo inverso.

- Los datos obtenidos se ajustan a una recta que tiene la siguiente forma:

$$Q_{calibración} = a + b \cdot (Q_{base} - Q_{rescontrol}) \quad (4.2)$$

De esta manera se comprueba que el calorímetro se comporta de forma lineal en todo el rango de medida.

- A continuación se realiza una comprobación de la calibración eléctrica empleando para ello un sistema test. El sistema test empleado es el sistema ciclohexano (1) + hexano (2) a 298.15 K. Para ello, se programan los caudales de las bombas para barrer todo el rango de composiciones del sistema binario, en este caso el caudal total empleado es de 0.5 mL/min. Se han realizado pruebas con caudales entre 0.5 y 10 mL/min, pero se han tenido que descartar al dar desviaciones mucho mayores que con el caudal de 0.5 mL/min, por efecto de disipación viscosa. Estos flujos dependen del efecto de mezcla del sistema a medir. Cuando se tiene un efecto de mezcla muy acusado se utilizan caudales bajos, mientras que si es el efecto de mezcla es pequeño, se tiende a utilizar caudales mayores para así aumentar la energía puesta en juego y poder estudiar mejor el comportamiento de la mezcla.
- Tanto al comienzo como al final del experimento se programan las bombas únicamente con los compuestos puros para la evaluación del  $Q_{base}$ , utilizando como valor de consigna la resistencia del termistor NTC, obtenido anteriormente.
- Una vez realizadas estas operaciones, se mide la entalpía de mezcla del sistema test (ciclohexano (1) + hexano (2)), obteniendo unos primeros datos experimentales que se ajustan mediante la ecuación de Redlich-Kister [2], calculando los parámetros mediante mínimos cuadrados, minimizando la siguiente función objetivo:

$$F.O = \sum_n (H_{exp}^E - H_{cal}^E)^2 \quad (4.3)$$

- Para terminar se realiza la comparación entre la entalpía experimental obtenida en el calorímetro de flujo y la entalpía calculada por Marsh [3], Benson [4] y Gmehling [5] del sistema Ciclohexano (1) + Hexano (2). Calculando la recta de calibración propiamente dicha y corrigiendo la recta obtenida, si fuera necesario, en la calibración eléctrica, quedando el balance energético de la ecuación 4.2

Donde los parámetros "a" y "b" se corrigen mediante mínimos cuadrados, minimizando la diferencia cuadrática entre la entalpía experimental y la entalpía calculada por el autor de referencia. El parámetro "a" es prácticamente igual a cero, mientras que el parámetro "b" es directamente la pendiente de la recta de calibración.

Para comprobar que la calibración permanece constante y no varía con el tiempo, periódicamente se vuelven a realizar la calibración eléctrica para chequear que no se ha producido una deriva en la recta de calibración.

Las características de los diversos equipos e instrumentos de regulación y control del calorímetro se detallan en la tabla siguiente.

**Tabla 4.1.** Características de los instrumentos de control del calorímetro de flujo cuasi-isotermo.

Baño termostático HART Scientific 7041	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidad: 44 L</li> <li>• Rango de operación: - 40 °C a 110 °C</li> <li>• Estabilidad térmica: <math>\pm 10</math> mK</li> </ul>
Bomba isocrática Agilent 1100	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rango de flujo: 0.001 - 10 mL/min</li> <li>• Resolución: 0.001 mL/min</li> <li>• Exactitud: 0.15%</li> </ul>
Multímetro Agilent 34420A (para la medida del sensor NTC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rango de medida empleado: 100 k<math>\Omega</math></li> <li>• Medida a 4 hilos</li> <li>• Precisión medida: 0.0015% de la lectura <math>\pm</math> 0.0003% del rango de operación</li> <li>• 7 1/2 dígitos (20 PLC's)</li> </ul>
Fuente de alimentación Agilent 6611C (resistencia de calibración)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Valor nominal de salida: (0-8 V/ 0-5 A)</li> <li>• Precisión de lectura: V= 0.03% medida + 2 <math>\mu</math>V I= 0.2% medida + 0.5 <math>\mu</math>A</li> </ul>
Generador de onda Agilent 33220A (resistencia de control)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Exactitud en la amplitud 1mVpp</li> <li>• Asimetría onda cuadrada 1% periodo + 5 ns</li> </ul>
Fuente de alimentación Agilent E3640A (Célula Peltier)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Valor nominal de salida: (0-8 V/ 0-5 A)</li> <li>• Precisión de lectura: V= 0.05% medida + 5 <math>\mu</math>V I= 0.15% medida + 5 <math>\mu</math>A</li> </ul>

### 4.3. Procedimiento de la medida experimental de la entalpía de exceso

El calorímetro de flujo cuasi-isotermo está completamente automatizado. El sistema de control y adquisición de datos se ha realizado mediante el programa de Agilent VEE-Pro, siendo un lenguaje de programación visual desarrollado por HP. La programación en este lenguaje permite implementar todo tipo de aplicaciones y medida en tiempo real. Los diversos equipos se conectan al ordenador mediante conexiones GPIB o puertos serie, permitiendo la comunicación y control directo de estos por medio de los drivers desarrollados por HP.

El lenguaje VEE también permite la implementación de subrutinas en otros lenguajes (C, Visual Basic o Fortran) y posee controles ActiveX para genera aplicaciones en Word, Exel, Access o Matlab, además es posible ver a tiempo real el funcionamiento del programa.

Como se mencionó en la parte de calibración del equipo, el primer paso antes de empezar a medir es el calibrado del termistor NTC. Se configura el baño isotermo a la temperatura a la que realizaremos la medida y esperamos a que la temperatura del baño y de la celda se estabilice. Una vez estable, anotamos el valor de resistencia del termistor NTC, dicho valor

será el valor de consigna para medir la entalpía de exceso a la temperatura dada. Para ello ejecutamos el programa "Lineabase" el cual recoge a tiempo real el comportamiento del termistor NTC.

A continuación se ejecuta el programa "MedidaEntalpia": El caudal total a inyectar se va a mantener constante, variando únicamente la proporción relativa del caudal inyectado por cada bomba para formar las diferentes composiciones, barriendo todo el rango de composiciones, empezando por  $x_1=0$  y variando la composición molar de 0.05 en 0.05 hasta llegar a  $x_1=1$ . En la medida de todos los sistemas binarios se trabajará con un caudal de 0.5 ml/min; caudal suficiente para producir un efecto térmico de mezcla adecuado. Además de las diferentes composiciones de mezcla, se realizan varias medidas solo con los componentes puros, tanto al comienzo como al final, para chequear que el  $Q_{base}$  permanece constante y también con el fin de obtener un número significativo de datos del  $Q_{base}$ .

Una vez ejecutado el programa, este pide que introduzcas una serie de datos, el primero de ellos el valor de consigna del termistor NTC. A continuación el número de puntos que se quieren medir, el caudal total de las bombas y los caudales parciales de cada punto para obtener las concentraciones deseadas. El programa calculará y ajustará automáticamente los caudales a inyectar en cada una de las bombas. Finalmente el programa abre una hoja Excel donde se guardarán todos los datos. En la figura 4.5 podemos ver el diagrama de flujo del programa de control.

Los datos que guarda el programa en la hoja Excel son los siguientes: caudales de ambas bombas; la potencia media de la resistencia de control ( $Q_{rescontrol}$ ) con su desviación estándar; la potencia máxima y mínima; desviación cuadrática media de la potencia; el valor del termistor en el momento de captar el dato; la temperatura de cada bomba de inyección.

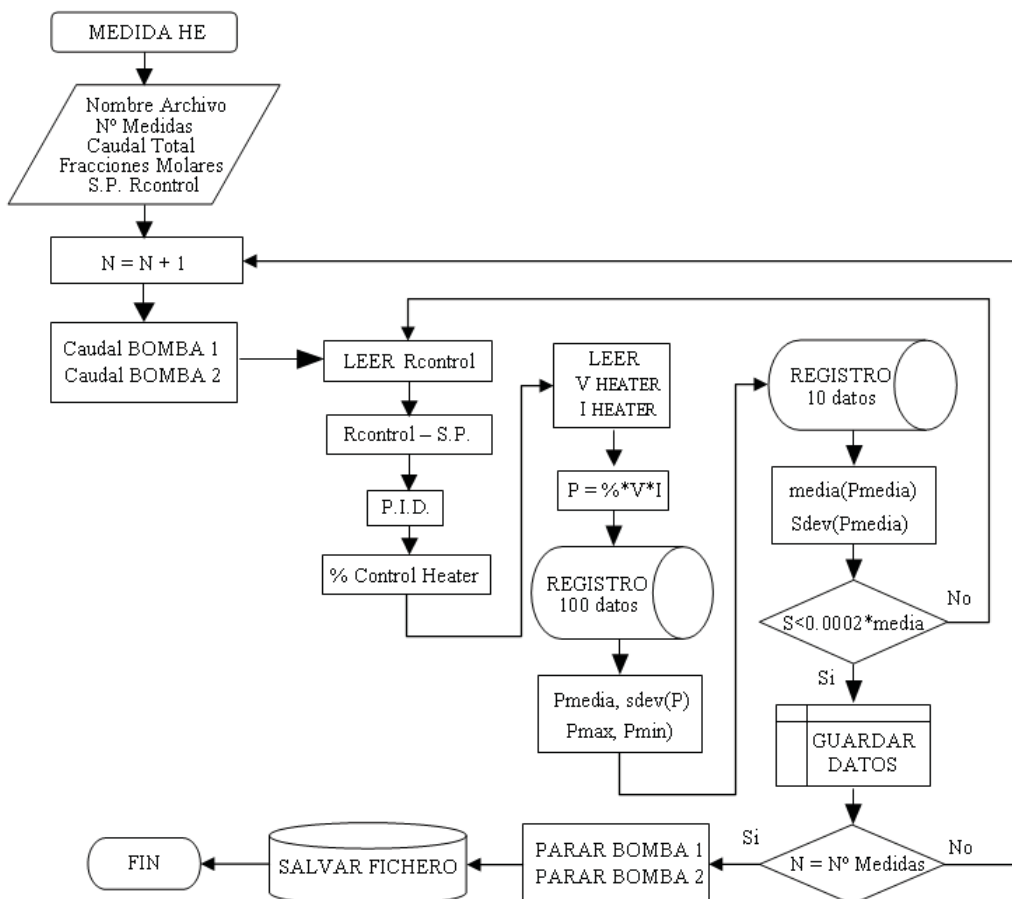


Figura 4.5. Diagrama de flujo del programa de control del calorímetro de flujo cuasi-isotermo.

Durante el proceso de medida, el programa lee el valor de la resistencia de control y lo compara con el valor de consigna ( $R_{control} - R_{consigna}$ ). La diferencia entre estos valores pasa a un controlador PID que calcula el porcentaje de onda cuadrada necesario, modificando la alimentación a la resistencia de control. El valor del % de pulso del generador de onda a voltaje constante, permite calcular la potencia disipada en la resistencia de control. Este dato instantáneo se acumula en un registro de 100 datos de capacidad, que se renueva cada 10 lecturas. De esta manera se calcula el valor medio de los últimos 100 datos de potencia instantánea almacenados. El valor medio de la potencia pasa a un segundo registro de 10 datos de capacidad y 1 de renovación, que promedia las últimas 10 medidas almacenadas y calcula la desviación cuadrática media.

Si el valor de la desviación cuadrática media es menor que el 0.2 por mil del valor de la potencia media, el dato se almacena en el archivo Excel junto con los demás datos descritos anteriormente. Una vez obtenido el dato, el programa modifica los caudales de las bombas para medir el siguiente punto, comenzando el bucle de nuevo. O bien, si era el último punto de la lista de medidas, el programa para las bombas, y las fuentes de alimentación y guarda el archivo con las medidas realizadas.

El tratamiento de los datos para obtener la entalpía de exceso, se realiza mediante otra hoja de cálculo que recoge los datos obtenidos anteriormente. En primer lugar, calculamos la  $Q_{base}$ , como la media aritmética de las potencias disipadas en la resistencia de calefacción cuando se emplean los compuestos puros y no existe mezcla.

En segundo lugar, para calcular la  $Q_{mezcla}$ , utilizamos la ecuación 4.2, donde utilizando los parámetros obtenidos a partir de la calibración con el sistema Ciclohexano (1) + Hexano (2) y la  $Q_{base}$ , calculado en primer lugar, nos permite obtener la  $Q_{mezcla}$  directamente.

La determinación de la entalpía de exceso para cada punto medido se obtiene al resolver la ecuación 4.4. Siendo directamente el cociente entre la  $Q_{mezcla}$  y el número de moles por segundo que circula por la celda de medida mientras se realizaba la mezcla.

$$H^E = \frac{Q_{mezcla}}{\dot{n}_{mezcla}} = \frac{a + b \cdot (Q_{base} - Q_{rescontrol})}{\frac{\rho_1(T_{B1}) \cdot \dot{V}_{B1}}{M_1} + \frac{\rho_2(T_{B2}) \cdot \dot{V}_{B2}}{M_2}} \quad (4.4)$$

Donde  $H_m^E$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) indica la entalpía de exceso del sistema para esa composición.  $\rho_i(T_{Bi})$  es la densidad del fluido  $i$ , en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , calculada a la temperatura de la bomba  $i$ .  $V_{Bi}$  es el caudal volumétrico, en  $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , inyectado por la bomba  $i$ . Finalmente  $M_1$  y  $M_2$  son las masas moleculares de los compuestos puros, en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### 4.4. Ajuste de los datos experimentales

Para el ajuste de los datos experimentales de las funciones de exceso, existen varias ecuaciones matemáticas o modelos propuestos por diferentes autores. Para la entalpía de exceso ( $H^E$ ) se suelen utilizar expresiones algebraicas sencillas, capaces de reproducir los resultados experimentales con bastante precisión. Algunas de estas expresiones son ecuaciones que no atribuyen un significado físico a los parámetros de ajuste, mientras que otros modelos están basados en alguna interpretación del comportamiento molecular de la mezcla.

##### 4.4.1. Ecuación de Redlich-Kister

Una de las expresiones más utilizada es la desarrollada por Redlich-Kister [2], empleada por un gran número de autores y cuya generalización para un sistema binario es la siguiente:

$$H^E = x \cdot (1-x) \cdot \sum_{i=0}^n A_i \cdot (2x-1)^{i-1} \quad (4.5)$$

Los coeficientes  $A_i$  se calculan mediante un ajuste por mínimos cuadrados, el número de coeficientes a emplear queda a criterio del investigador, pero se ha realizado también una mejora para el cálculo del número óptimo de parámetros utilizando el sistema F-test [6]. Esta ecuación de ajuste es muy útil para correlacionar los resultados de las entalpías de exceso cuando los sistemas son relativamente simétricos respecto a la concentración equimolar.

Debido a que los sistemas que se van a tratar (mezclas de alcoholes con hidrocarburos) no son simétricos respecto la concentración equimolar, se ha introducido un nuevo parámetro de ajuste  $C$  en la ecuación clásica de Redlich-Kister modificándose de la siguiente manera:



$$H^E = x \cdot (1-x) \cdot \sum_{i=0}^n \frac{A_i \cdot (2x-1)^{i-1}}{[1 + C \cdot (2x-1)]} \quad (4.6)$$

También se ha calculado la desviación cuadrática media del ajuste (*rms*) definida como:

$$rms\Delta H^E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i^E - H_{i,cal}^E)^2}{n-p}} \quad (4.7)$$

Donde *n* es el número de puntos del ajuste y *p* el número de parámetros.

#### 4.4.2. Modelo NRTL

Otra manera de correlacionar los datos es mediante modelos que tienen en cuenta las interacciones moleculares que se producen en la mezcla de los compuestos puros. En este caso también se han ajustado los datos mediante el modelo NRTL [7], calculando la entalpía de exceso a través de los coeficientes de actividad.

Para este modelo, la expresión para el cálculo de la entalpía de mezcla es la siguiente:

$$H^E = -RT \cdot \sum_{i=1}^n x_i \eta_i \quad (4.8)$$

Donde  $\eta_i$  se calcula como:

$$\eta_i = \frac{\sum_{k=1}^p x_k \tau_{ki} G_{ki} \left[ \alpha \cdot \left( \tau_{ki} - \frac{\sum_{n=1}^p x_n \tau_{ni} G_{ni}}{\sum_{l=1}^n x_l G_{li}} \right) - 1 \right]}{\sum_{l=1}^n x_l G_{li}} \quad (4.9)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha \cdot \tau_{ji}) \quad (4.10)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (4.11)$$

$g_{ij}$  representa la energía de interacción entre cada par de moléculas "ij". El término  $\tau_{ij}$  se hace nulo y se consideran los términos  $\tau_{ij}$  como parámetros ajustables a partir de los datos experimentales. El parámetro de no distribución al azar,  $\alpha$ , tiene un valor entre 0.2 y 0.47 en función de la polaridad y el grado de asociación de los componentes de la mezcla. En este caso, el parámetro  $\alpha$  se ha utilizado también como un parámetro ajustable a partir de los datos experimentales, por lo que ese rango de valores puede no cumplirse.

#### 4.5. Validación de la técnica experimental para la medida de la entalpía de exceso

Para la validación y corrección de la calibración del calorímetro de flujo cuasi-isotermo descrito se ha medido el sistema binario Ciclohexano (1) + Hexano (2) a la temperatura de 298.15 K, como se describió en el apartado referente a la calibración. Este sistema ha sido medido por un gran número de autores y con diversas técnicas calorimétricas, por lo que se presenta como un sistema ideal para realizar la corrección en la calibración y validación del equipo.

El primero de estos autores es Marsh [3] que midió el sistema con un microcalorímetro de desplazamiento isotermo. Su trabajo presenta el conjunto de datos más completo, por ello se utilizará como sistema de referencia. También se han utilizado los datos de Benson [4] medidos con un calorímetro de dilución continua y finalmente con los datos de Gmehling [5], determinados con calorímetro de flujo isotermo de características similares al utilizado en este trabajo. En la tabla 4.2 se muestran los resultados de referencia de los autores anteriores y los obtenidos en el desarrollo del calorímetro, con la máxima desviación en la entalpía de exceso respecto del valor calculado,  $\max |\Delta H^E|$  y la desviación cuadrática media  $\text{rms } \Delta H^E$ . Antes de comenzar a medir con este calorímetro, se ha comprobado que el equipo está correctamente calibrado dando resultados similares a los expuestos en la tabla 4.2.

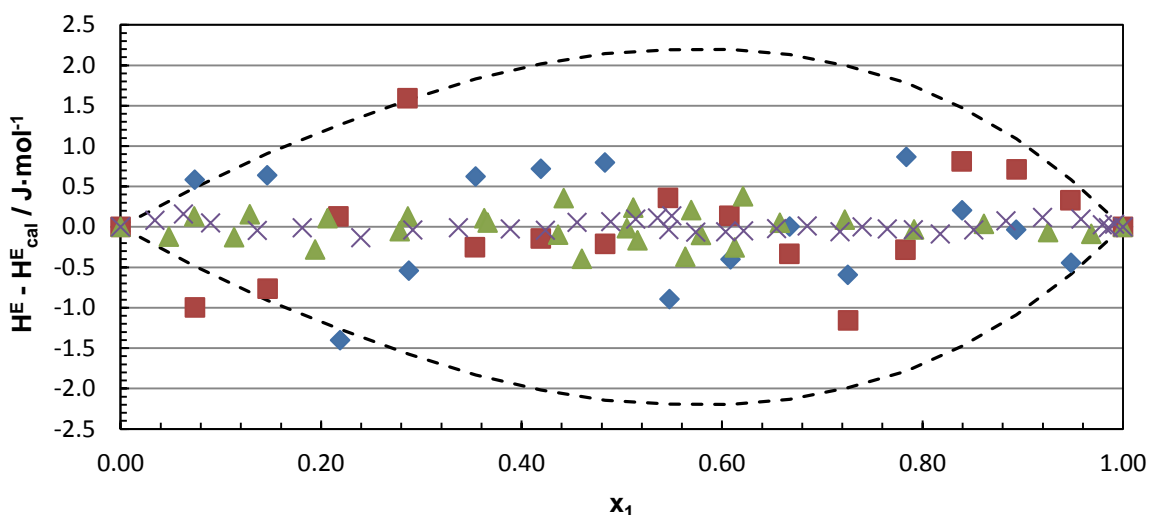
**Tabla 4.2.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister para el sistema test Ciclohexano (1) + Hexano (2) a 298.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister				
	J. J. Segovia [1]	Gmehling [3]	Benson [4]	Marsh [5]
$A_1$	863.77	861.60	863.48	865.09
$A_2$	253.15	264.40	248.80	249.32
$A_3$	102.46	103.8	104.50	92.77
$A_4$	37.59		31.10	35.31
$\text{rms } \Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.8	0.8	0.2	0.05
$\text{Max }  \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.4	1.6	0.4	0.09

Para el ajuste de los datos se ha utilizado la ecuación de Redlich-Kister con los parámetros propuestos por cada autor. La comparación entre los coeficientes de Redlich-Kister y los parámetros de dispersión de este trabajo con los de la literatura, muestran que los valores de este trabajo son similares respecto de los datos de la literatura medidos con el mismo tipo de calorímetro de flujo isotermo, pero están más dispersos en relación con los obtenidos con el microcalorímetro de desplazamiento isotermo (Marsh) y con el calorímetro de dilución continua (Benson).

Para finalizar, en la figura 4.6 se muestra una comparación entre los resultados de este trabajo y la literatura, concretamente, la diferencia en cada punto entre la entalpía de exceso

experimental y la entalpía de exceso calculada mediante la ecuación de Redlich-Kister. Esta comparación se ha realizado tanto para este trabajo como para los trabajos de los autores de referencia.



**Figura 4.6.** Sistema test Ciclohexano (1) + Hexano (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$  mediante la ecuación de Redlich-Kister. J.J. Segovia; (♦), Benson; (▲), Gmehling; (■), Marsh; (×). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

#### 4.6. Incertidumbre en la medida de la entalpía de exceso mediante el calorímetro cuasi-isotermo

El cálculo de la incertidumbre se realizando siguiendo el documento EA-4/02 (1999) [8], que es la guía para el cálculo de incertidumbres de medida del Bureau Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), la Comisión Electrotécnica Internacional (IEC), la Unión internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), la Federación Internacional de Química Clínica (FICC), la Organización Internacional de Normalización (ISO), la Organización Internacional de Metrología Legal (OIML) y la Unión Internacional de Física Pura y Aplicada (IUPAP). El cálculo de las incertidumbres se presenta en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Cálculo de las incertidumbres en la medida de la entalpía de exceso, realizada con el documento EA-4/02.

		Unidades	Estimación	Coeficiente de Sensibilidad		Divisor	u(x)	u <sup>2</sup> (x)
$u(H^E)$	Repetitividad	J·mol <sup>-1</sup>	0.7944	1	1	1	0.46	0.21
$u(\dot{W})$	Resolución	W	6·10 <sup>-6</sup>	1/ $\dot{m}$	13500	2√3	0.023	5.5·10 <sup>-4</sup>
$u(\dot{W})$	Repetitividad	W	5·10 <sup>-6</sup>	1/ $\dot{m}$	13500	1	0.042	1.8·10 <sup>-3</sup>
$u(\dot{W})$	No-idealidad	W	2.8·10 <sup>-5</sup>	1/ $\dot{m}$	13500	1	0.38	0.14
$u(\dot{V})$	Precisión	mL·s <sup>-1</sup>	2.5·10 <sup>-5</sup>	W/ $m^2$	25113	2	0.31	0.099
$u(\dot{V})$	Resolución	mL·s <sup>-1</sup>	1.7·10 <sup>-5</sup>	W/ $m^2$	25113	2√3	0.12	0.015
$u(T)$	Estabilidad	K	1.1·10 <sup>-5</sup>	1/ $\dot{m}$	13500	1	0.15	0.023
$u(H^E)$		J·(mol·K) <sup>-1</sup>						0.70
						$U(H^E)$	<b>k = 2</b>	<b>1.40</b>
							$H^E = 209$	<b>0.7%</b>

Como se puede apreciar en la tabla anterior, las mayores contribuciones a las incertidumbres son las debidas a repetitividad del equipo en la medida de la entalpía de exceso. Otro de los factores que más contribuyen al estudio de la incertidumbre es el debido a la no idealidad en la potencia disipada en las resistencias de control.

#### 4.7. Referencias

- [1] J. J. Segovia, M. C. Martín, D. Vega-Maza, C. R. Chamorro, M. A. Villamañán. "Thermodynamics of biofuels: Excess enthalpies for binary mixtures involving ethyl 1,1-dimethylethyl ether and hydrocarbons at different temperatures using a new flow calorimeter". The Journal of Chemical Thermodynamics (2009). Vol. 41, 759–763.
- [2] O. Redlich, A. T. Kister. "Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions". Industrial & Engineering Chemistry (1948). Vol. 40, 345 - 348.
- [3] K. N. Marsh. International Data Series. Sel. Data Mixtures, Ser. A (1973) 16.
- [4] G. C. Benson. International Data Series. Sel. Data Mixtures, Ser. A (1) (1974) 19.
- [5] J. Gmehling. International. Data Series. Sel. Data Mixtures, Ser. A (3) (1992) 144.

- [6] Siyang Wang, Hengjian Cui. "*Generalized F test for high dimensional linear regression coefficients*". *Journal of Multivariate Analysis* (2013). Vol. 117, 134–149.
- [7] H. Renon, J. M. Prausnitz. "*Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*". *AIChE Journal* (1968). Vol. 14, 135 - 144.
- [8] Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, European Cooperation for Accreditation, EA4-02, 1999.



# RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA ENTALPÍA MOLAR

5.1. Introducción.....	141
5.2. Relación de productos utilizados.....	142
5.3. Medidas del sistema test.....	143
5.4. Representación de los resultados experimentales de entalpías de exceso.....	146
5.4.1. Binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	146
5.4.2. Binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	150
5.4.3. Binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	154
5.4.4. Binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	158
5.4.5. Binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	162
5.4.6. Binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	166
5.4.7. Binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	170
5.4.8. Binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	174
5.4.9. Binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	178
5.4.10. Binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	182
5.4.11. Binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	186
5.4.12. Binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	190
5.4.13. Binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	194
5.4.14. Binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 298.15 K y 313.15 K.....	198
5.5. Discusión de los resultados.....	202
5.5. Referencias.....	204





## 5.1. Introducción

En este capítulo se presentan los datos experimentales de la medida de la entalpía de exceso utilizando el calorímetro de flujo isoterma descrito en el capítulo 4. Primero se presentarán los resultados del sistema test utilizado para la calibración y validación del equipo a la temperatura de 298.15 K. El sistema test elegido es el Ciclohexano (1) + Hexano (2).

Una vez verificada la calibración del equipo, se ha determinado la entalpía de exceso a 298.15 K y a 313.15 K de catorce sistemas binarios formados por mezclas de un alcohol y siete hidrocarburos representativos de la composición de las gasolinas.

Los alcoholes elegidos para el estudio son el 1-Pentanol y el 2-Pentanol, debido a su potencial como bioalcoholes añadidos a las gasolinas, haciendo necesaria su caracterización al no haber apenas datos experimentales con los correspondientes hidrocarburos de referencia. Los hidrocarburos de referencia elegidos han sido el 1,2,4-trimetilbenceno, 1-hexeno, ciclohexano, heptano, hexano, isoctano y tolueno siendo los hidrocarburos más representativos en la composición de una gasolina: parafina, cicloparafinas, iso-parafinas, olefinas y aromáticos.

De esta manera se han medido los siguientes sistemas binarios a 298.15 K y 313.15 K:

- Binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2)
- Binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2)
- Binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2)
- Binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2)
- Binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2)
- Binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2)
- Binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2)
- Binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2)
- Binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2)
- Binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2)
- Binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2)
- Binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2)
- Binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2)
- Binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2)

La medición de los sistemas binarios se basa en el bombeo de los compuestos puros a través de un baño isoterma hasta la celda de mezcla, siendo ahí donde se produce la mezcla de ambos. La condición de medida de la entalpía de exceso se basa en mantener la celda de medida a temperatura constante, para ello se extrae calor a flujo constante con una célula Peltier y a la vez, con una resistencia de control se compensa la energía absorbida o liberada en el proceso de mezcla.

Para cada sistema binario medido se muestran los resultados experimentales de las entalpías de exceso  $H^E$  ( $J \cdot mol^{-1}$ ), obtenidos en función de la fracción molar,  $x_1$ , así como los coeficientes de ajuste obtenidos para los modelos o ecuaciones de ajuste (ecuación de Redlich-Kister [1] y modelo NRTL [2]) y la desviación de estos ajustes. Se ha tenido en

cuenta el número óptimo de parámetros aplicando el F-Test [3] para la ecuación de Redlich-Kister.

Los datos experimentales de los sistemas binarios se representan gráficamente junto con los valores calculados a partir de las ecuaciones de ajuste. En los casos en los que se han encontrado datos bibliográficos también se han incluido, comparándolos con nuestros resultados experimentales. Asimismo, se han representado gráficamente las diferencias entre los datos medidos de manera experimental y los calculados con la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL.

## 5.2. Relación de productos utilizados

Los productos utilizados para la determinación experimental de las entalpías de exceso son de la mayor pureza posible para poder obtener resultados fiables. En la siguiente tabla se muestran los productos utilizados y la pureza dada por el fabricante y chequeada mediante análisis cromatográfico. No se ha utilizado ningún método de purificación adicional.

Los alcoholes han sido tratados previamente con tamiz molecular para evitar la absorción de agua, analizándose mediante un test Karl-Fisher para asegurar un bajo contenido en agua.

**Tabla 5.1.** Características de los productos utilizados.

Sustancia	Fórmula	Marca comercial	Pureza (GC %)	Contenido Agua
1-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	Sigma-Aldrich	≥ 99.7 %	< 100 ppm
2-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	Sigma-Aldrich	≥ 98 %	< 100 ppm
1,2,4-Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Sigma-Aldrich	≥ 98 %	
1-Hexeno	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Sigma-Aldrich	≥ 97%	
Ciclohexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Sigma-Aldrich	≥ 99.5 %	
Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Sigma-Aldrich	≥ 99.5 %	
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Sigma-Aldrich	≥ 99 %	
Isoctano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Sigma-Aldrich	≥ 99.5 %	
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Sigma-Aldrich	≥ 99.8 %	

Para los compuestos utilizados son necesarios los datos de peso molecular y la densidad en el rango de temperatura de bombeo, para el cálculo del flujo molar inyectado en cada bomba. En tabla 5.2 se muestran los valores utilizados para dicho cálculo donde las masas molares se han obtenido de la bibliografía o las proporcionadas por el fabricante; y las densidades a 293.15 K y 303.15 K, también se han obtenido de la bibliografía o experimentalmente con un densímetro de tubo vibrante Anton Paar.

**Tabla 5.2.** *Propiedades de los productos utilizados en la determinación de la entalpía de exceso.*

Sustancia	Masa Molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	Densidad a 293.15 K (kg·m <sup>-3</sup> )	Densidad a 303.15 K (kg·m <sup>-3</sup> )
1-Pentanol	88.149	815.10 <sup>[4]</sup>	807.90 <sup>[4]</sup>
2-Pentanol	88.149	809.40 <sup>[5]</sup>	801.30 <sup>[5]</sup>
1,2,4-Trimetilbenceno	120.19	873.66	867.61 <sup>[6]</sup>
1-Hexeno	84.159	673.00 <sup>[5]</sup>	663.70 <sup>[5]</sup>
Ciclohexano	84.161	778.63 <sup>[7]</sup>	769.14 <sup>[7]</sup>
Heptano	100.203	683.61 <sup>[8]</sup>	675.36 <sup>[8]</sup>
Hexano	86.177	659.36 <sup>[8]</sup>	650.16 <sup>[8]</sup>
Isoctano	114.23	691.70 <sup>[5]</sup>	683.40 <sup>[5]</sup>
Tolueno	92.138	866.89 <sup>[9]</sup>	857.57 <sup>[9]</sup>

### 5.3. Medidas del sistema test

Se ha elegido el sistema Ciclohexano (1) + Hexano (2), debido a que es uno de los sistemas más estudiados, ya que se han encontrado una gran cantidad de datos bibliográficos, en este caso se ha medido el sistema con el calorímetro de flujo y se ha comparado con tres importantes autores. El primero de ellos es Marsh [10] que midió el sistema con un microcalorímetro de desplazamiento isoterma. También se han utilizado los datos de Benson [11] medidos con un calorímetro de dilución continua y finalmente con los datos de Gmehling [12], determinados con calorímetro de flujo isoterma de características parecidas al utilizado en este trabajo.

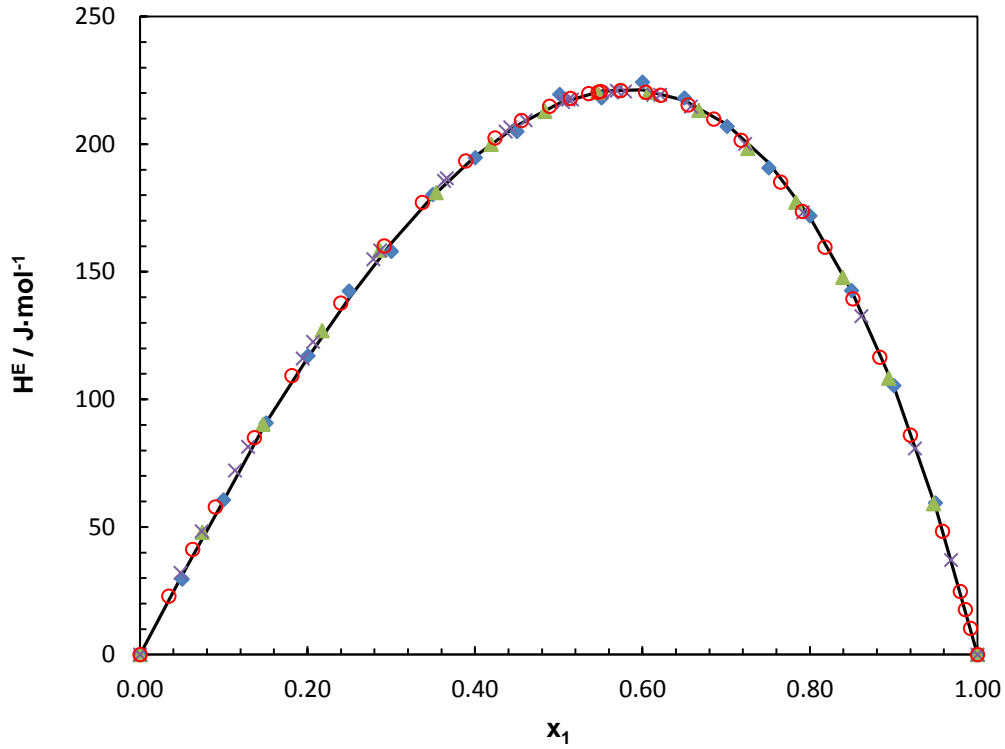
En las siguiente tabla (tabla 5.3) se puede ver los datos experimentales de la entalpía de exceso en función de la fracción molar y en la figura 5.1 están representados dichos datos experimentales así como su ajuste con la ecuación de Redlich-Kister y la comparación con los autores citados anteriormente.

**Tabla 5.3.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema Ciclohexano (1) + Hexano (2) a 298.15 K.

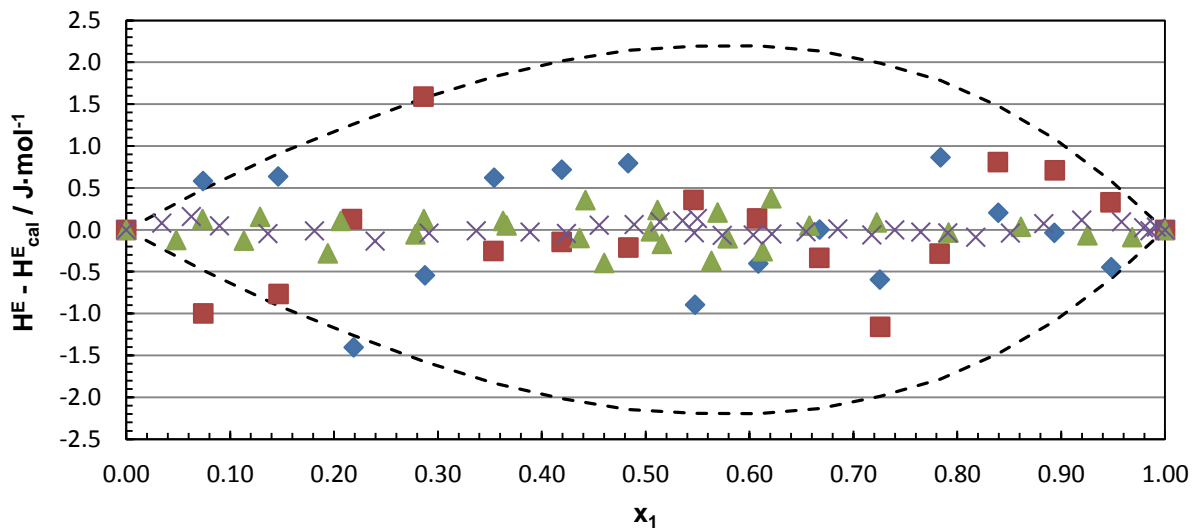
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0	0.6085	219.7
0.0740	48.5	0.6675	213.4
0.1463	90.9	0.7255	199.0
0.2190	126.4	0.7839	178.3
0.2876	157.6	0.8395	147.7
0.3542	183.1	0.8935	108.9
0.4193	201.7	0.9482	58.5
0.4832	214.4	1.0000	0.00
0.5476	219.3		

**Tabla 5.4.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister para el sistema test Ciclohexano (1) + Hexano (2) a 298.15 K.

	Ecuación de Redlich-Kister			
	J. J. Segovia [13]	Gmehling [12]	Benson [11]	Marsh [10]
$A_1$	863.77	861.60	863.48	865.09
$A_2$	253.15	264.40	248.80	249.32
$A_3$	102.46	103.8	104.50	92.77
$A_4$	37.59		31.10	35.31
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.8	0.8	0.2	0.05
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.4	1.6	0.4	0.09



**Figura 5.1.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a 298.15 K del sistema test ciclohexano (1) + hexano (2); Gmehling; (▲), Benson; (×), Marsh; (○), J.J. Segovia; (◆), La línea continua (—) representa los valores calculados de este trabajo ajustados con la ecuación de Redlich-Kister.



**Figura 5.2.** Sistema test Ciclohexano (1) + Hexano (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$  mediante la ecuación de Redlich-Kister. J.J. Segovia; (○), Benson; (▲), Gmehling; (■), Marsh; (×). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

Con los datos obtenidos del sistema test y su comparación con la bibliografía se puede concluir que el calorímetro de flujo isoterma utilizado es perfectamente válido para el cálculo de las entalpías de exceso, con una incertidumbre relativa de medida  $\leq 1\%$  ( $k=2$ ), como se ha justificado en el capítulo de descripción del equipo.

#### 5.4. Representación de los resultados experimentales de entalpías de exceso

A continuación se presentan los resultados experimentales de la entalpía de exceso, medido con el calorímetro de flujo cuasi-isoterma, de los sistemas binarios citados anteriormente a las temperaturas de 298.15 K y 313.15 K.

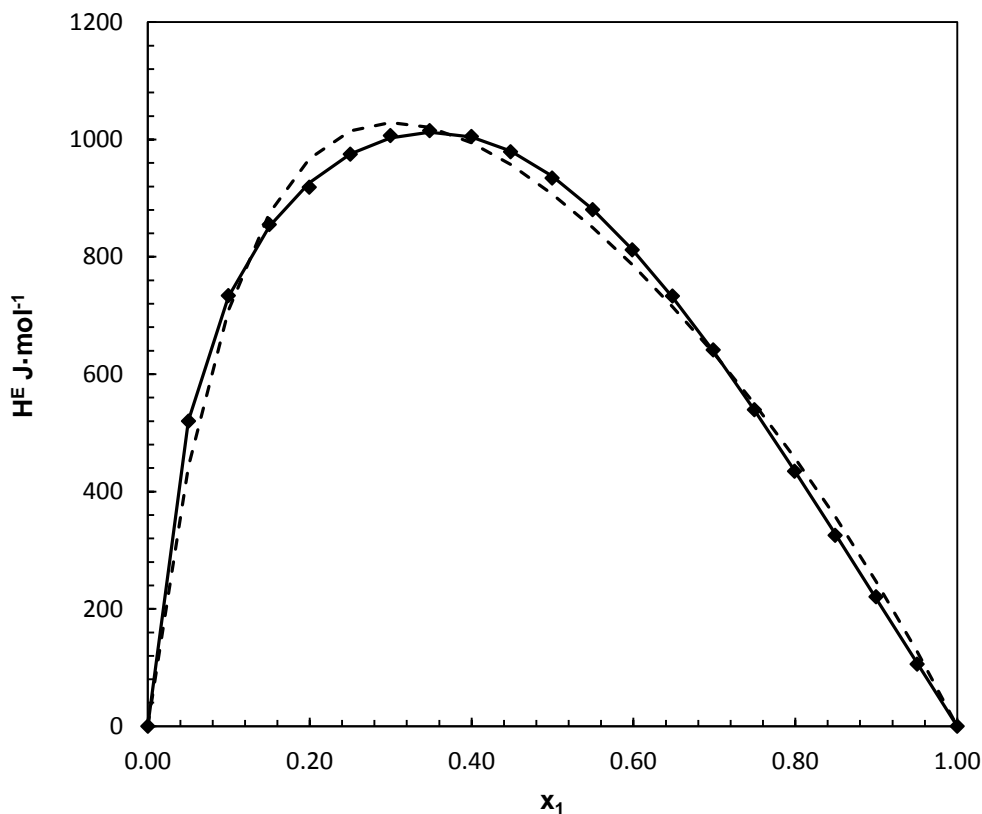
##### 5.4.1. Binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 298.15 K y 313.15 K

**Tabla 5.5.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 298.15 K.

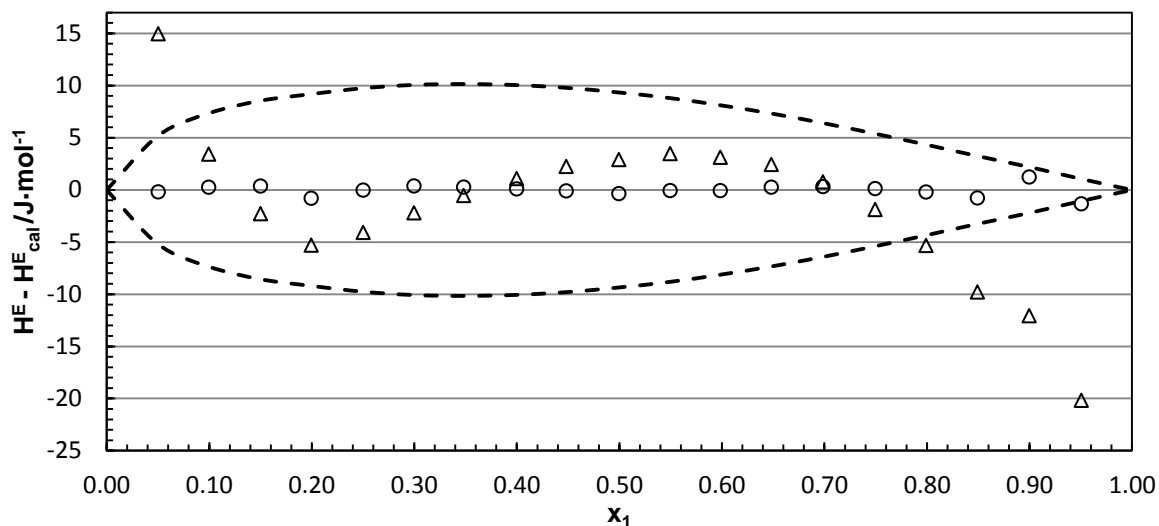
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5495	880.37
0.0503	520.03	0.5985	811.83
0.0995	733.89	0.6482	733.16
0.1500	854.99	0.6985	641.36
0.1995	918.60	0.7494	539.40
0.2501	974.91	0.7991	434.52
0.2997	1006.60	0.8492	325.32
0.3481	1015.03	0.8997	220.63
0.3998	1005.08	0.9505	105.84
0.4481	979.01	1.0000	0.00
0.4995	934.24		

**Tabla 5.6.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 298.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister									
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$	
3748.68	1269.68	-988.92	-437.78	440.33	0.86600	3.0	7.5	1.35%	
Modelo NRTL									
			$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$	
			0.5531	2.0926	0.5673	32.2	77.8	20.18%	



**Figura 5.3.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K del sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- - -).



**Figura 5.4.** Sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{\text{cal}}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

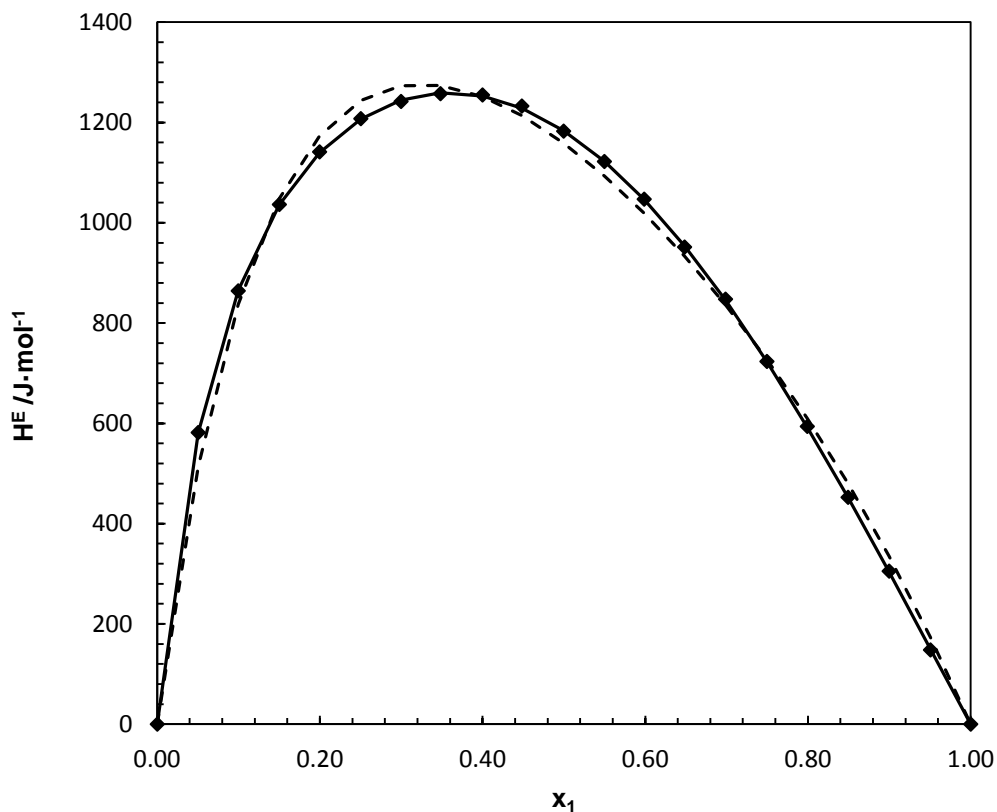
**Tabla 5.7.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5496	1121.98
0.0503	581.52	0.5986	1046.86
0.0995	864.01	0.6482	951.38
0.1500	1036.27	0.6986	847.49
0.1995	1141.19	0.7495	723.28
0.2502	1207.41	0.7991	593.72
0.2997	1241.73	0.8492	452.33
0.3481	1257.18	0.8997	305.13
0.3998	1254.63	0.9505	148.00
0.4482	1232.57	1.0000	0.00
0.4995	1182.53		

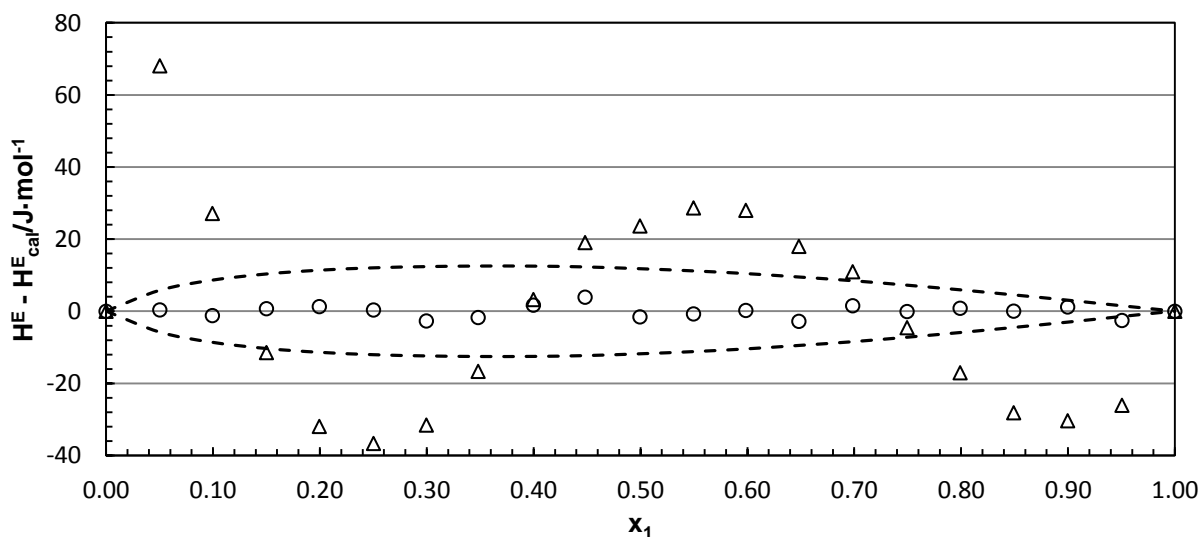
**Tabla 5.8.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E /H^E)$
4734.31	1766.93	-502.23	-566.67	88.28	0.81871	2.0	3.9	1.72%
Modelo NRTL								
		$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$		rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E /H^E)$
		0.7775	2.3181	0.4785		29.5	68.1	15%





**Figura 5.5.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K del sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



**Figura 5.6.** Sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

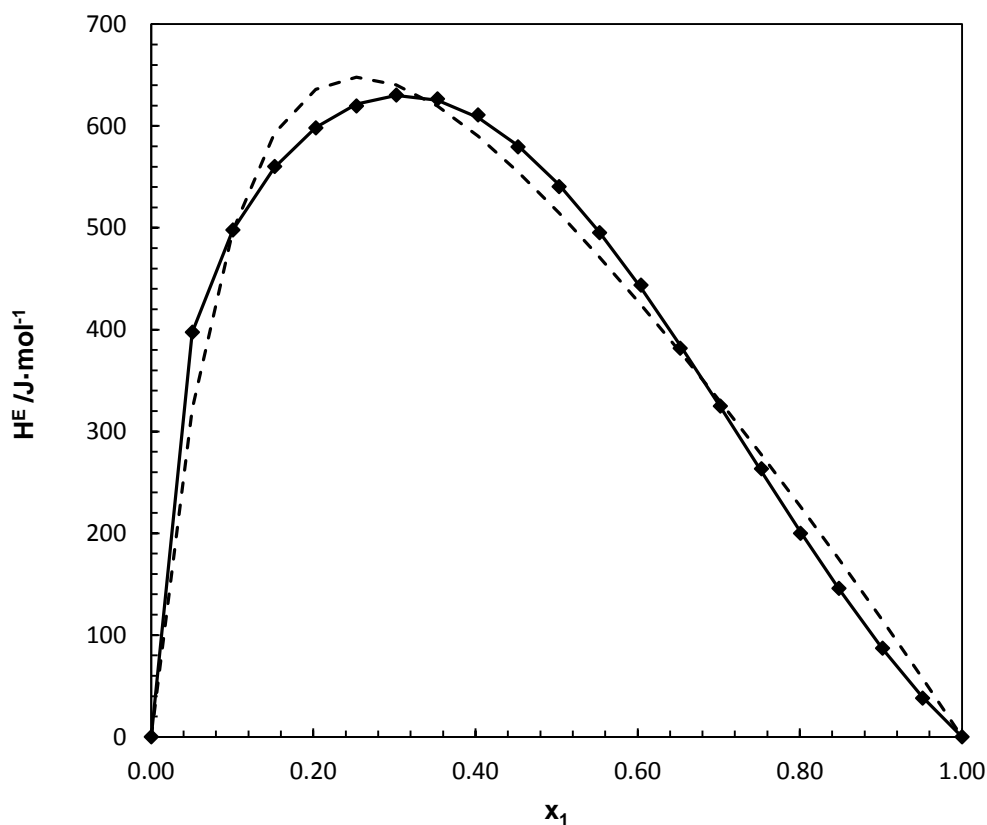
**5.4.2. Binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K y 313.15 K**

**Tabla 5.9.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K.

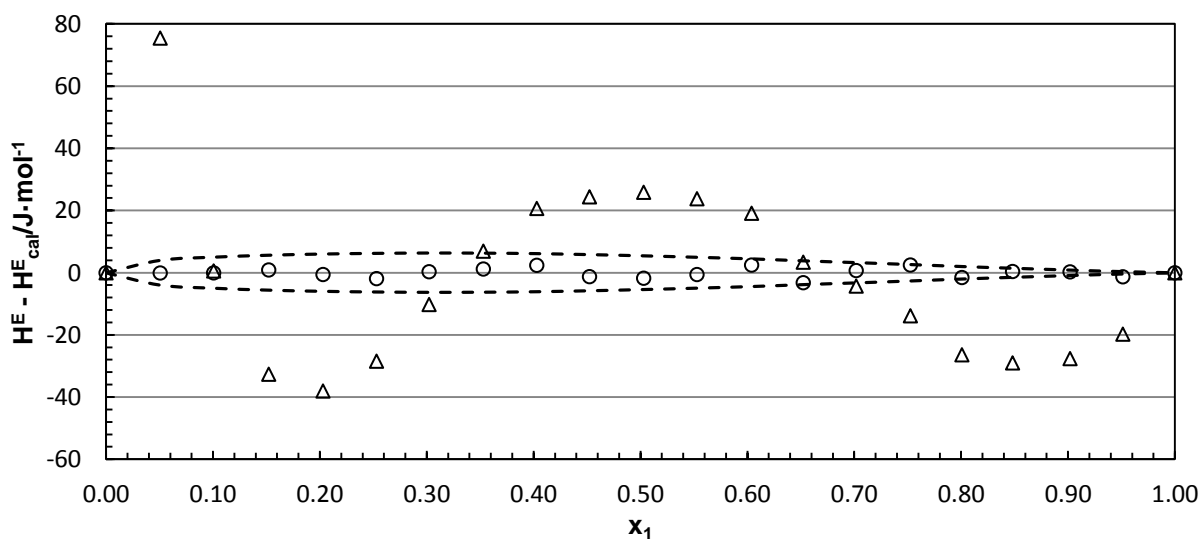
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5529	495.15
0.0507	397.41	0.6040	443.66
0.1006	497.82	0.6523	381.66
0.1522	560.16	0.7019	324.83
0.2030	598.06	0.7526	263.29
0.2531	619.57	0.8008	199.89
0.3022	630.32	0.8482	145.84
0.3530	626.56	0.9020	87.07
0.4030	610.80	0.9513	38.03
0.4523	579.89	1.0000	0.00
0.5030	540.38		

**Tabla 5.10.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
2178.58	417.03	-1151.23	-179.80	156.08	0.96379	1.8	3.2	3.38%
Modelo NRTL								
			$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
			0.1628	1.5646	0.8448	29.4	75.5	51.86%



**Figura 5.7.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K del sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2). (◆) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



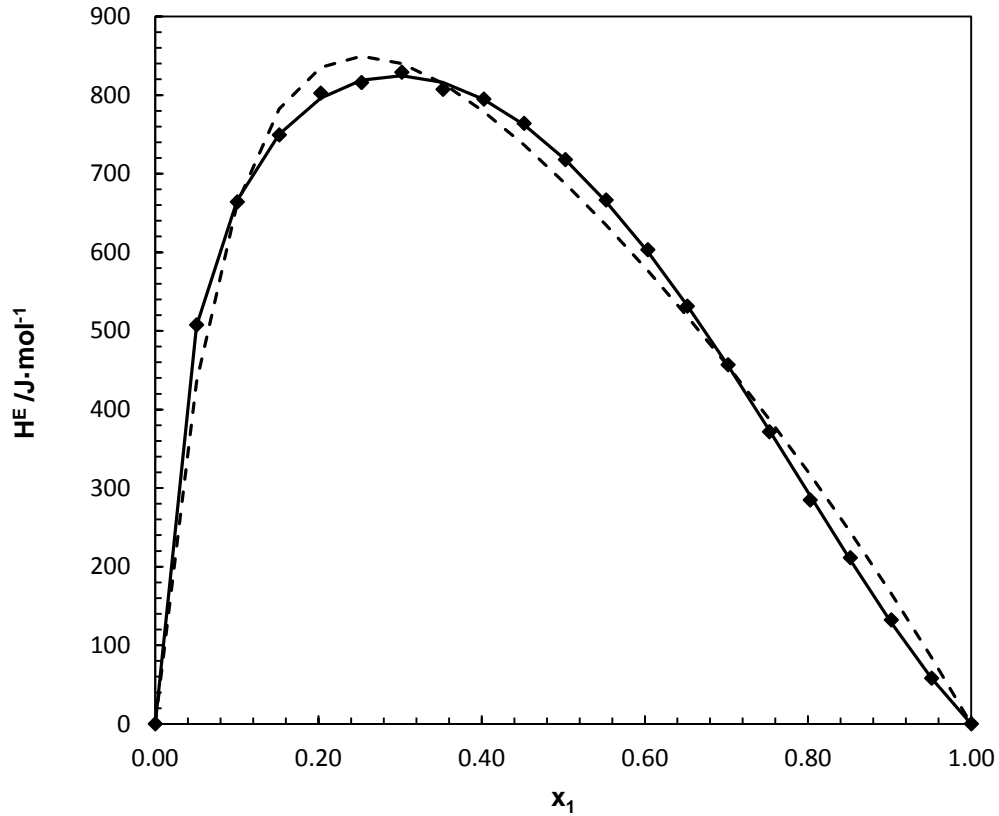
**Figura 5.8.** Sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

**Tabla 5.11.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K.

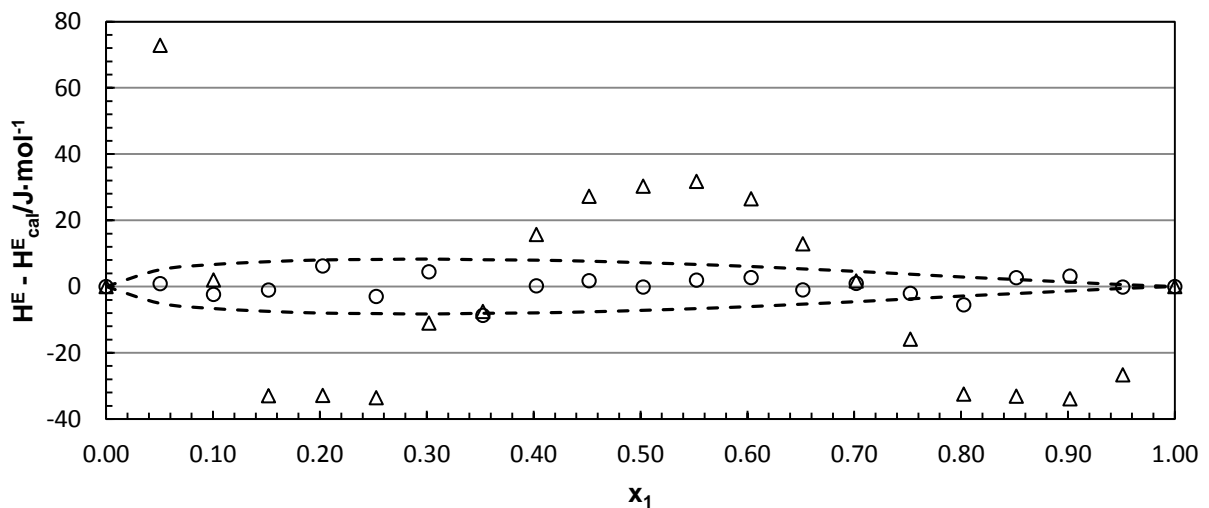
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5524	666.44
0.0506	507.56	0.6035	603.19
0.1005	664.04	0.6519	531.36
0.1520	749.25	0.7019	456.82
0.2027	802.42	0.7526	371.57
0.2528	815.87	0.8025	284.77
0.3021	828.99	0.8517	211.37
0.3526	807.23	0.9019	132.26
0.4026	794.82	0.9513	58.08
0.4519	763.93	1.0000	0.00
0.5026	717.85		

**Tabla 5.12.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E /H^E)$
2881.90	745.49	-907.65	-520.77	-180.20	0.92917	3.9	8.7	2.4%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E /H^E)$		
	0.3047	1.9188	0.7372	31.5	72.8	45.9%		



**Figura 5.9.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K del sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2). (◆) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (-) y mediante el modelo NRTL (- -).



**Figura 5.10.** Sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

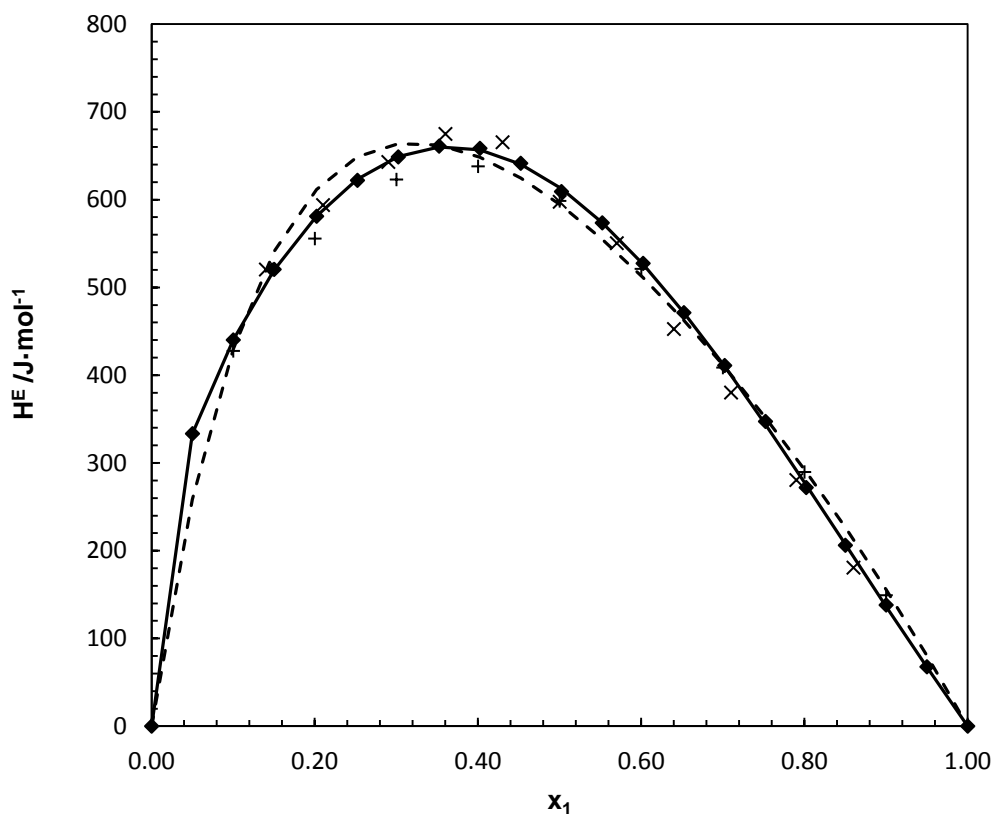
**5.4.3. Binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K y 313.15 K**

**Tabla 5.13.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K.

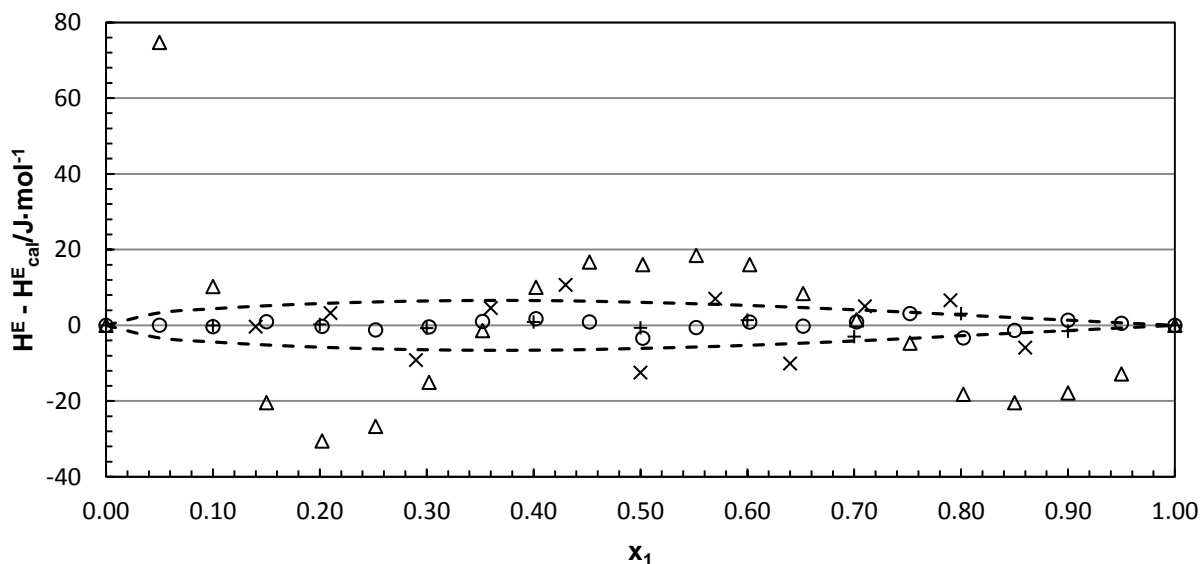
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5522	573.51
0.0500	333.29	0.6022	527.36
0.1001	440.09	0.6522	471.14
0.1501	520.47	0.7022	410.96
0.2022	580.99	0.7522	347.21
0.2522	621.96	0.8021	271.90
0.3022	648.65	0.8501	206.12
0.3523	660.93	0.9000	138.06
0.4023	658.42	0.9500	67.65
0.4523	641.37	1.0000	0.00
0.5022	609.16		

**Tabla 5.14.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
2454.3	1115.8	-921.53	-96.31	0	0.98862	1.8	3.5	1.22%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	0.3133	1.3510	0.7483	24.2	74.71	22.42%		



**Figura 5.11.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K del sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2). (◆) Este trabajo; (x) C. González Posa 1972 [14]; (+) Y. Miranda 2007 [15]. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- - -).



**Figura 5.12.** Sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (○) y modelo NRTL (Δ); C. González Posa 1972 [14] (x); Y. Miranda 2007 [15] (+). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

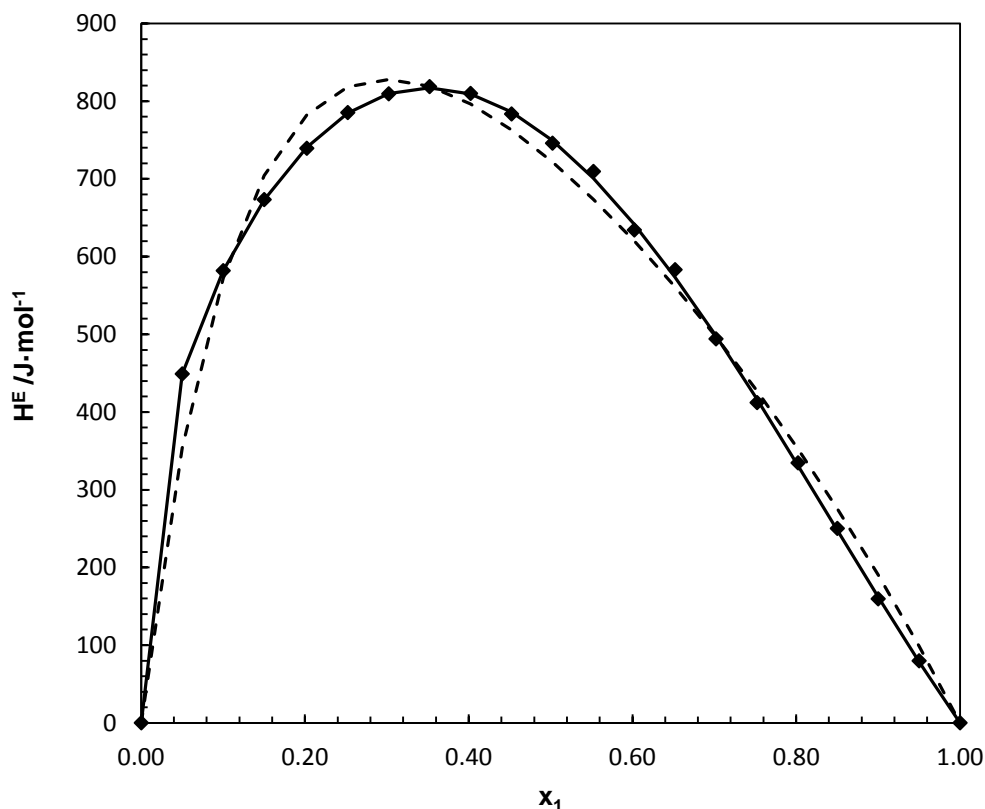
**Tabla 5.15.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5522	709.52
0.0500	449.02	0.6022	634.21
0.1000	581.88	0.6519	583.10
0.1501	673.31	0.7019	494.09
0.2021	739.34	0.7521	412.09
0.2522	758.30	0.8021	334.54
0.3022	809.43	0.8501	250.21
0.3521	818.68	0.9000	159.57
0.4022	809.92	0.9500	79.84
0.4522	783.51	1.0000	0.00
0.5022	745.87		

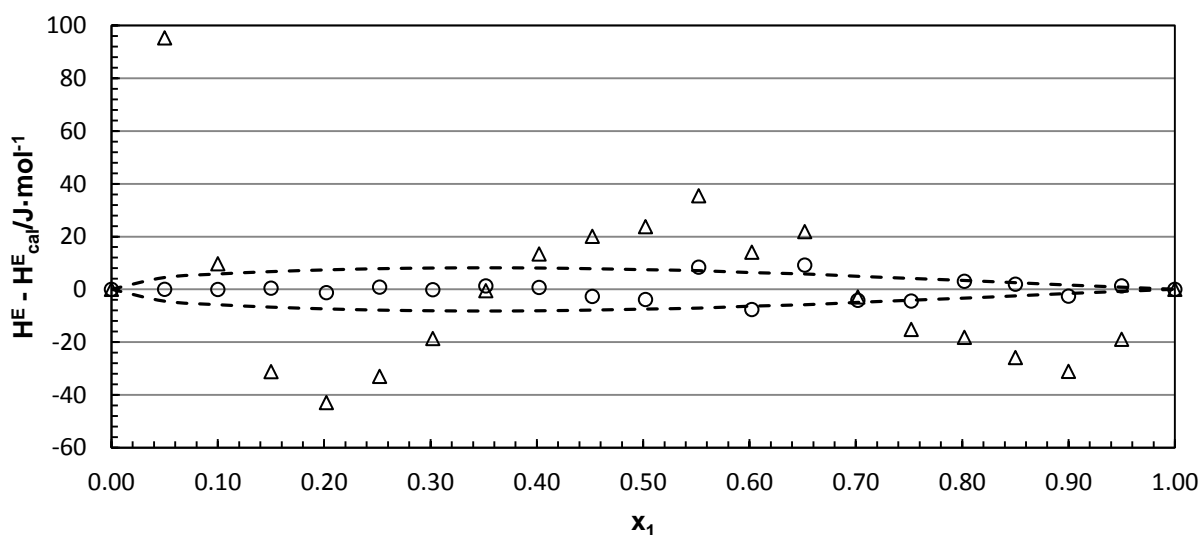
**Tabla 5.16.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister									
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$	
3006.5	1242.4	-1081.9	-197.16	0	0.97525	4.3	9.2	1.64%	
Modelo NRTL									
			$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$	
			0.4014	1.7246	0.6755	32.6	95.4	23.72%	





**Figura 5.13.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K del sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



**Figura 5.14.** Sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

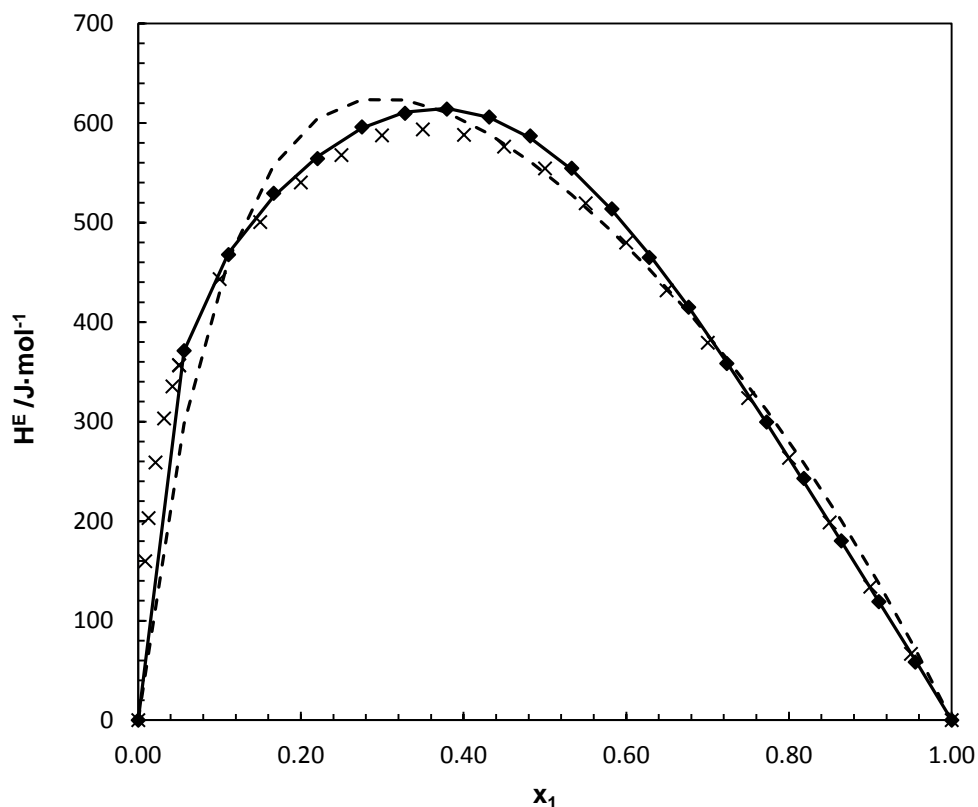
**5.4.4. Binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 298.15 K y 313.15 K**

**Tabla 5.17.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 298.15 K.

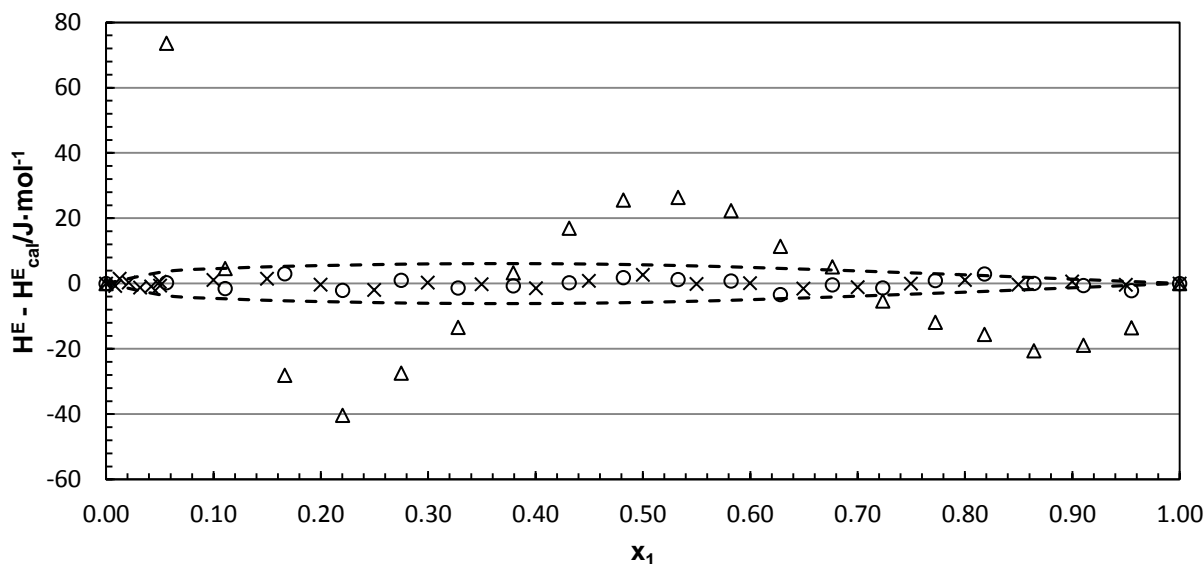
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5822	513.65
0.0563	371.15	0.6281	464.83
0.1109	467.70	0.6765	414.88
0.1664	529.32	0.7235	358.31
0.2203	564.15	0.7725	299.51
0.2749	595.98	0.8182	242.82
0.3279	609.71	0.8643	180.12
0.3793	613.93	0.9104	119.03
0.4314	605.93	0.9552	58.35
0.4818	586.94	1.0000	0.00
0.5328	554.47		

**Tabla 5.18.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 298.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
2299.95	930.20	-884.20	-228.70	522.56	0.92317	1.9	3.4	3.71%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	0.3744	1.3527	0.8838	27.1	73.61	23.2%		



**Figura 5.15.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K del sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2). (♦) Este trabajo; (x) S. E. Hamn [16]; Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



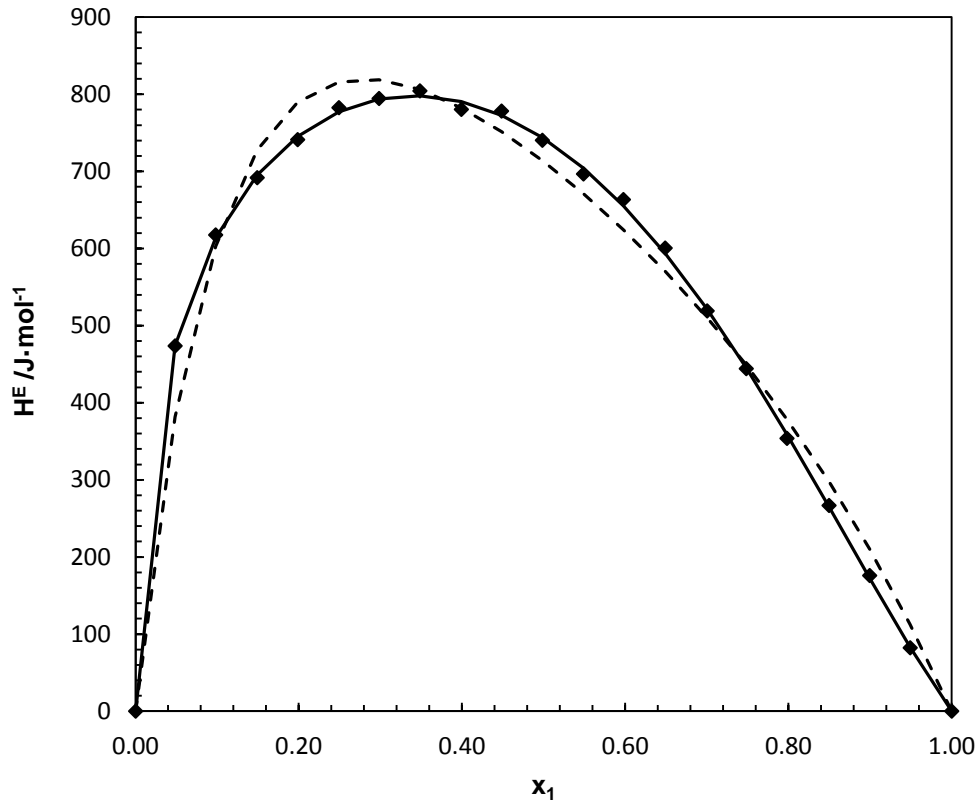
**Figura 5.16.** Sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ); S. E. Hamn [16] (x). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

**Tabla 5.19.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K.

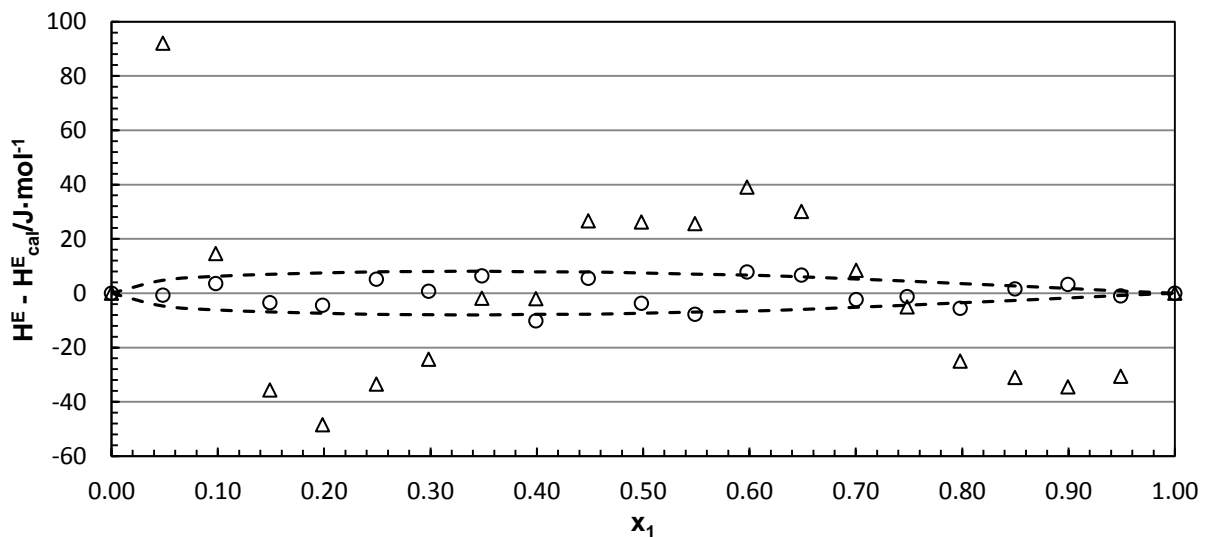
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5488	696.58
0.0484	473.61	0.5977	663.37
0.0981	617.52	0.6489	600.48
0.1490	691.75	0.7003	519.01
0.1985	741.06	0.7483	444.13
0.2491	782.50	0.7981	353.70
0.2983	794.44	0.8497	266.72
0.3483	804.29	0.8995	175.87
0.3991	780.31	0.9491	82.17
0.4484	778.13	1.0000	0.00
0.4984	740.26		

**Tabla 5.20.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister									
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$	
2971.44	1479.9	-472.2	-573.76	-457.97	0.96021	5.8	10.2	1.84%	
Modelo NRTL									
			$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$	
			0.5433	1.7503	0.7744	36.2	92.1	37.22%	



**Figura 5.17.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K del sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



**Figura 5.18.** Sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

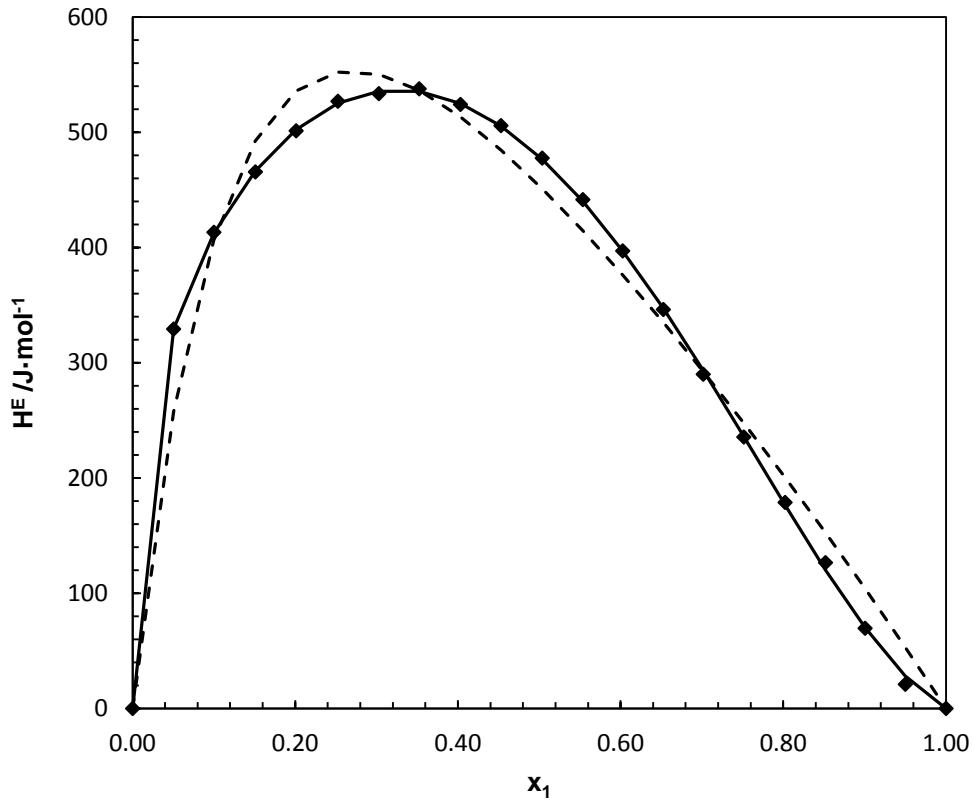
**5.4.5. Binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 298.15 K y 313.15 K**

**Tabla 5.21.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 298.15 K.

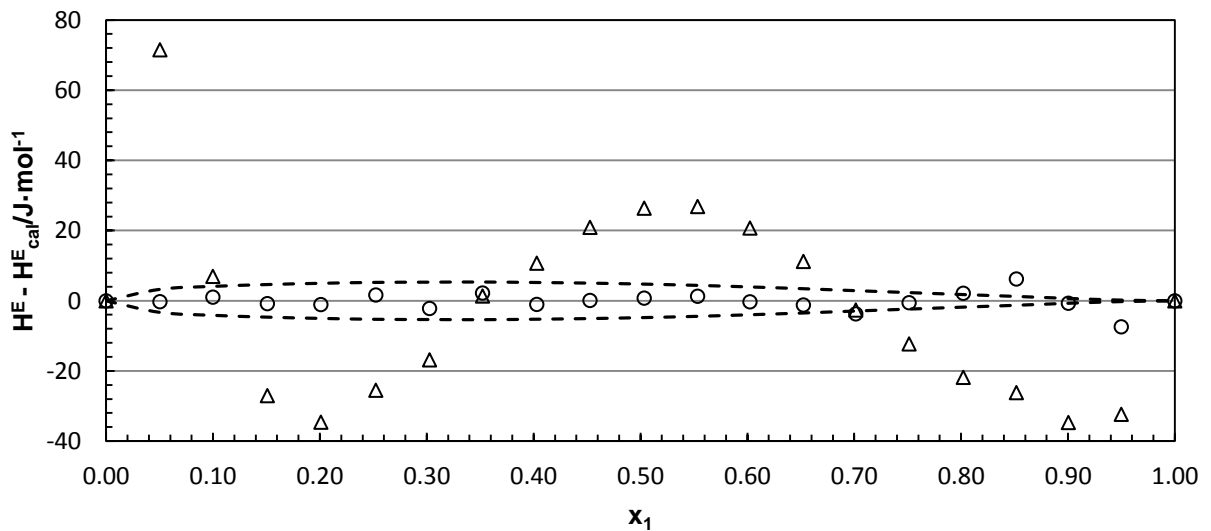
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5535	441.61
0.0504	329.31	0.6025	397.09
0.0999	413.23	0.6525	346.25
0.1509	465.64	0.7015	290.05
0.2010	501.30	0.7514	235.58
0.2524	526.93	0.8021	178.81
0.3027	533.57	0.8518	126.58
0.3522	537.77	0.9004	69.62
0.4030	524.19	0.9499	21.02
0.4528	505.81	1.0000	0.00
0.5035	477.64		

**Tabla 5.22.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 298.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
1916.52	589.28	-973.40	-530.06	-229.09	0.97723	3.1	7.4	35.19%
Modelo NRTL								
		$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$		rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
		0.1574	1.3088	0.9334		28.8	71.54	153.78%



**Figura 5.19.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K del sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



**Figura 5.20.** Sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

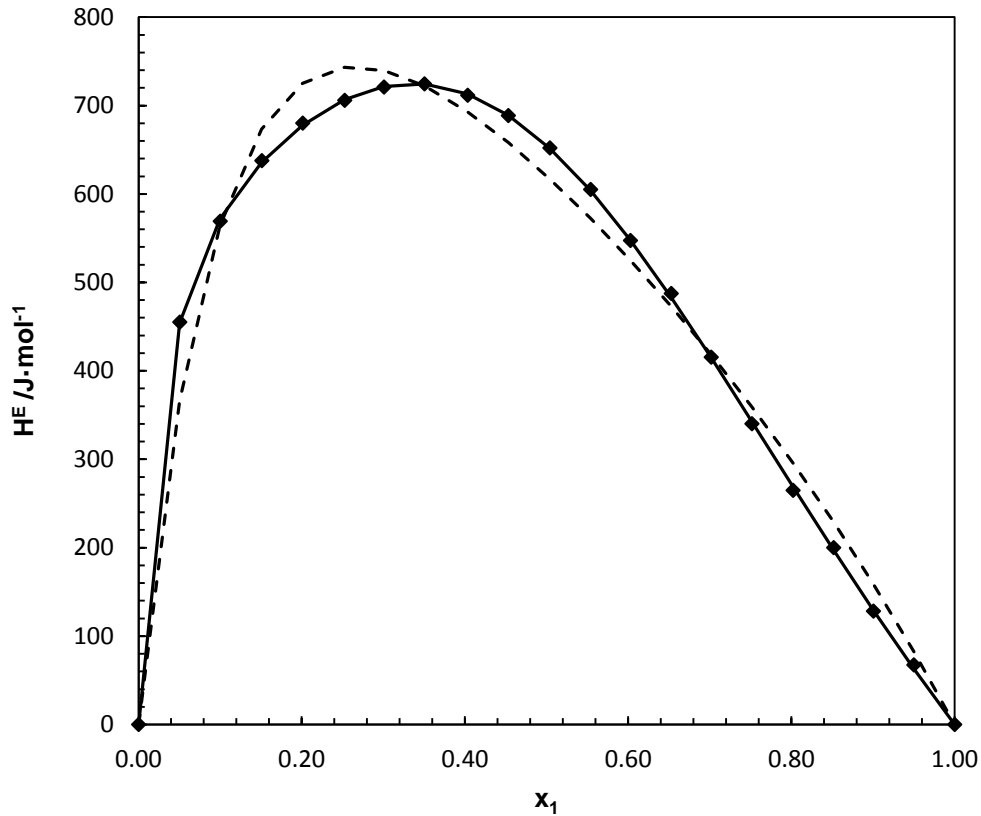
**Tabla 5.23.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5539	605.08
0.0504	455.07	0.6027	547.34
0.1000	569.18	0.6527	487.43
0.1510	637.65	0.7016	415.40
0.2011	680.11	0.7515	340.12
0.2525	705.85	0.8019	264.81
0.3007	720.89	0.8517	200.00
0.3503	724.46	0.9004	128.23
0.4032	711.60	0.9499	67.40
0.4530	688.63	1.0000	0.00
0.5039	652.03		

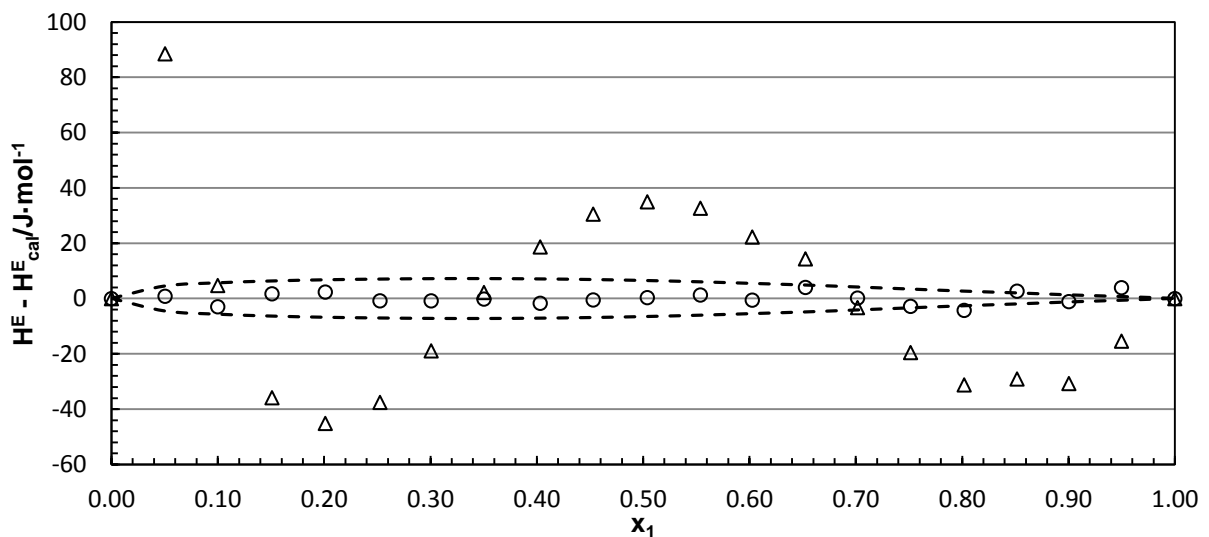
**Tabla 5.24.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
2619.99	771.12	-1194.79	-320.09	516.03	0.93272	2.6	4.2	5.9%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	0.3263	1.6467	0.8292	34.8	88.5	22.8%		





**Figura 5.21.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K del sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



**Figura 5.22.** Sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

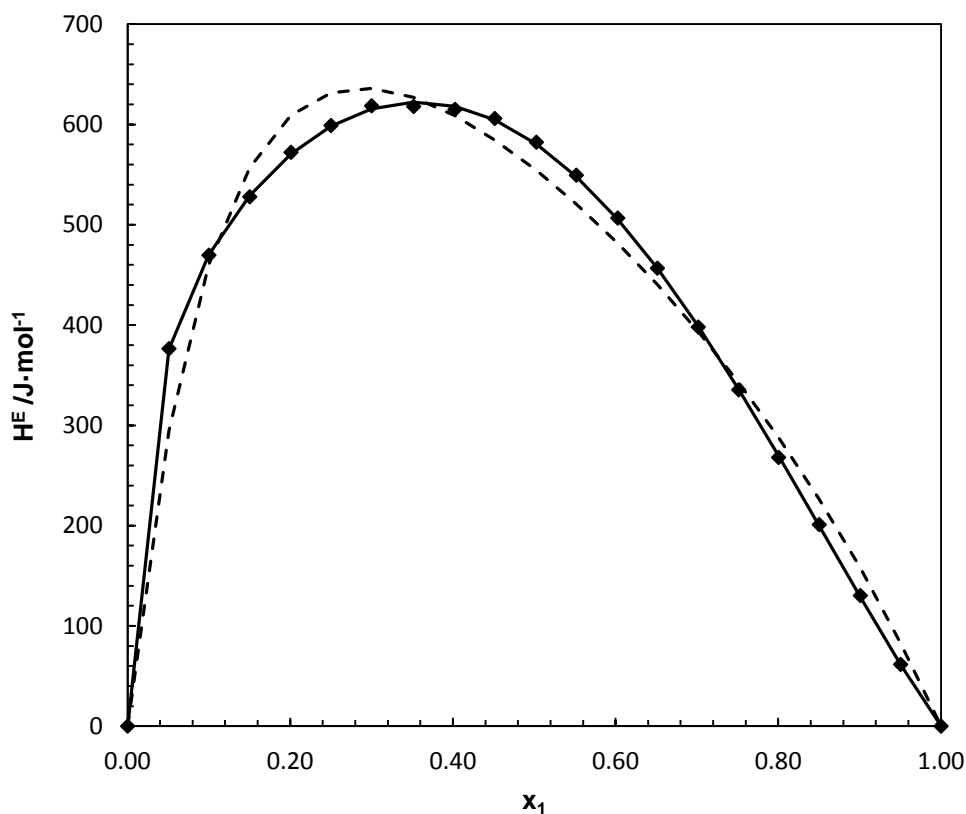
**5.4.6. Binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 298.15 K y 313.15 K**

**Tabla 5.25.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 298.15 K.

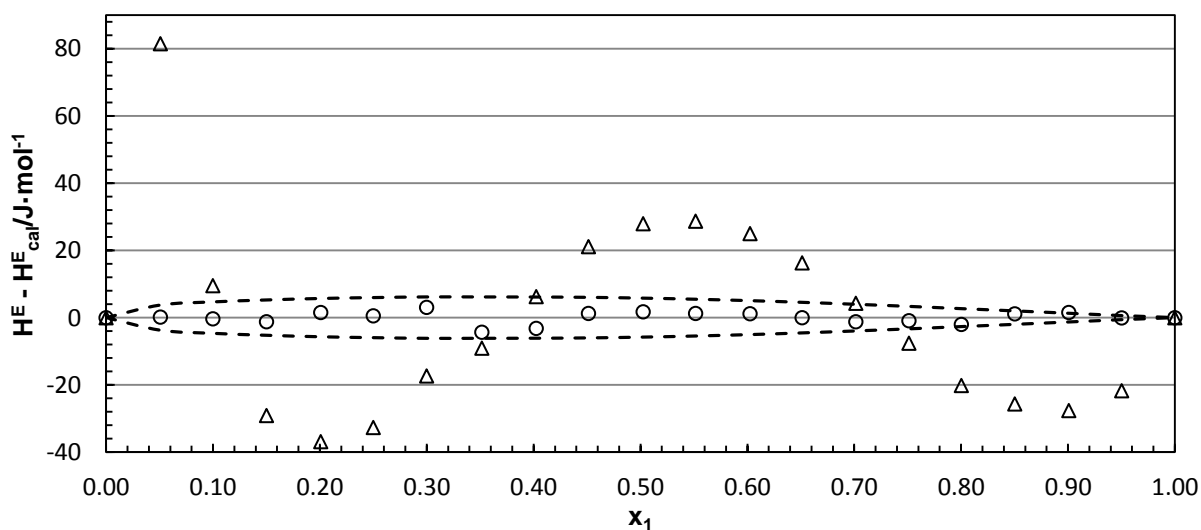
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5516	549.34
0.0508	376.35	0.6025	506.59
0.0999	469.57	0.6513	456.60
0.1501	527.78	0.7015	397.90
0.2008	572.15	0.7512	335.35
0.2500	598.89	0.8003	267.91
0.2999	618.52	0.8503	200.95
0.3516	617.84	0.9008	130.24
0.4025	614.97	0.9503	61.55
0.4514	605.86	1.0000	0.00
0.5025	582.21		

**Tabla 5.26.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 298.15 K.

<b>Ecuación de Redlich-Kister</b>								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
2327.48	1128.50	-635.87	-426.79	-118.36	0.96570	2.1	4.3	1.2%
<b>Modelo NRTL</b>								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	0.4178	1.4169	0.9036	30.4	81.5	35.27%		



**Figura 5.23.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K del sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



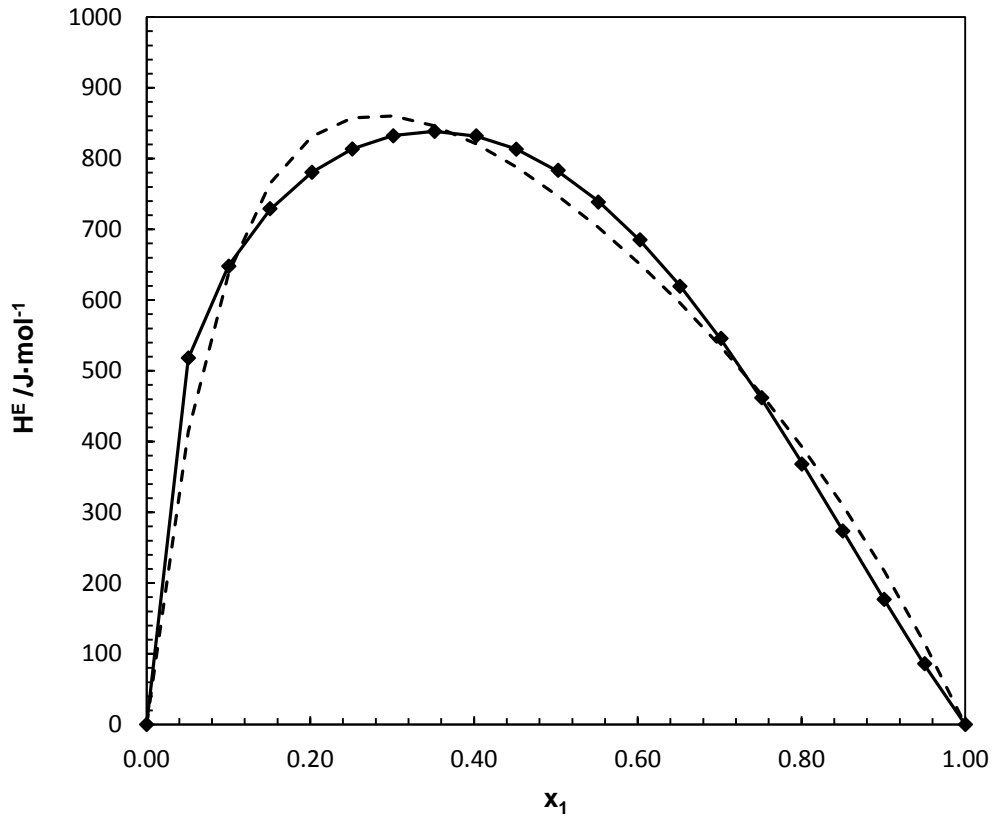
**Figura 5.24.** Sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

**Tabla 5.27.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K.

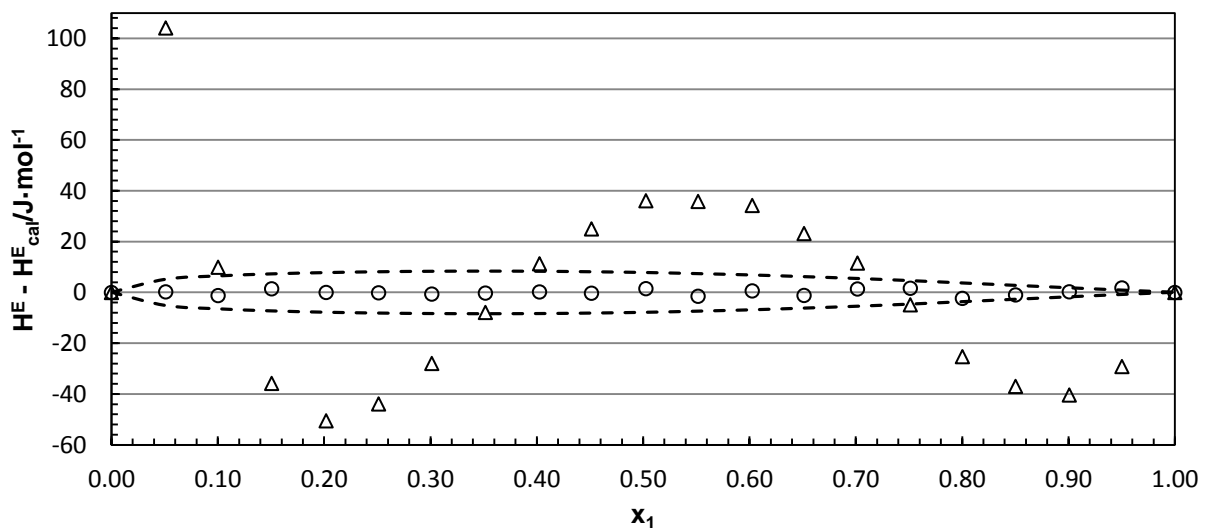
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5517	738.49
0.0510	518.15	0.6026	685.13
0.1003	647.88	0.6513	619.39
0.1506	729.20	0.7016	545.81
0.2019	780.62	0.7513	461.89
0.2512	813.60	0.8003	368.14
0.3012	832.17	0.8503	273.57
0.3517	838.49	0.9008	176.91
0.4026	832.13	0.9503	85.94
0.4514	813.24	1.0000	0.00
0.5026	783.47		

**Tabla 5.28.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
3135.45	1565.85	-651.89	-639.79	-339.63	0.96307	1.3	2.3	2.09%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	0.5596	1.8208	0.7388	40.0	104.1	33.91%		



**Figura 5.25.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K del sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2). (◆) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



**Figura 5.26.** Sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

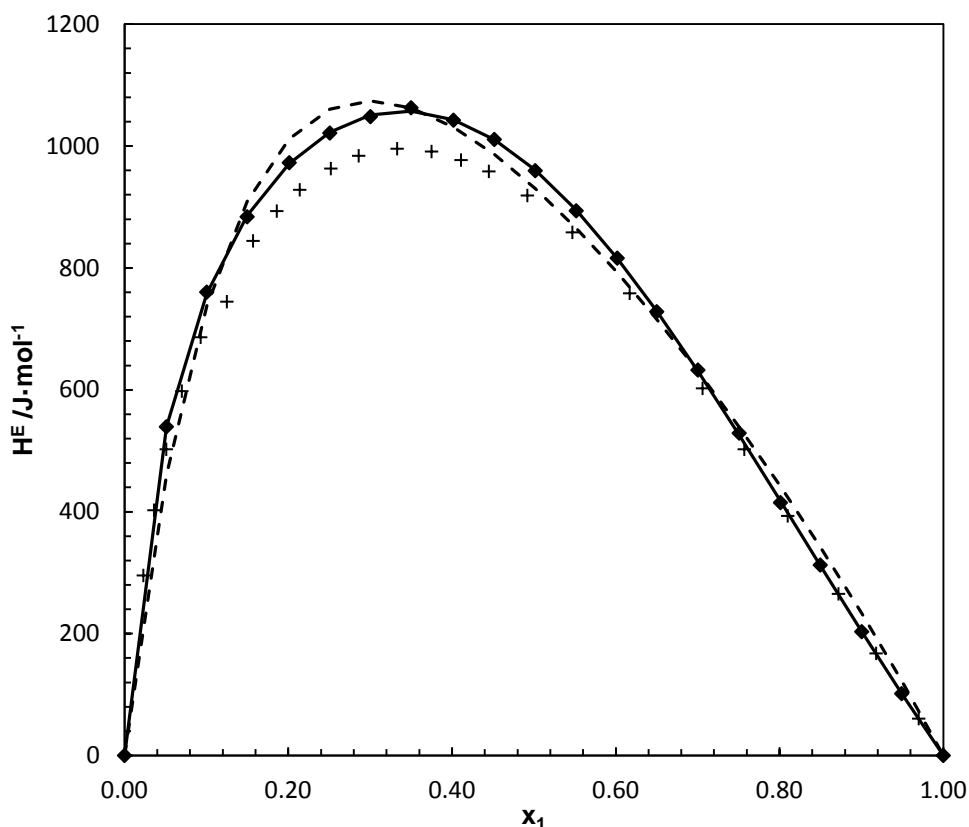
**5.4.7. Binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 298.15 K y 313.15 K**

**Tabla 5.29.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 298.15 K.

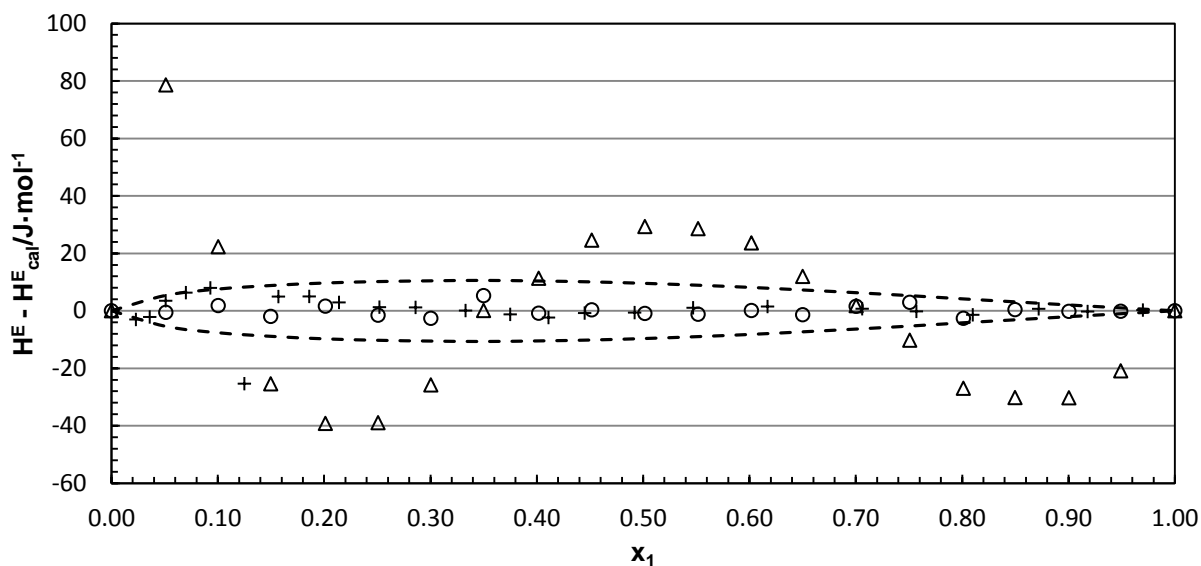
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5517	893.71
0.0511	539.33	0.6018	816.01
0.1004	760.31	0.6500	728.12
0.1497	883.86	0.7003	632.43
0.2012	972.56	0.7507	528.92
0.2507	1021.24	0.8012	414.91
0.3003	1048.15	0.8497	312.53
0.3500	1062.68	0.9004	203.14
0.4018	1042.32	0.9491	101.49
0.4516	1010.74	1.0000	0.00
0.5016	959.50		

**Tabla 5.30.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 298.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
3849.24	1096.67	-1283.5	-345.68	350.87	0.88289	2.2	5.3	0.63%
Modelo NRTL								
		$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$		rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
		0.4138	2.1866	0.5198		31.9	78.6	20.6%



**Figura 5.27.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K del sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2). (♦) Este trabajo. (+) R.V. Mrazek [17]. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- - -).



**Figura 5.28.** Sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ); R.V. Mrazek [17] (+). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

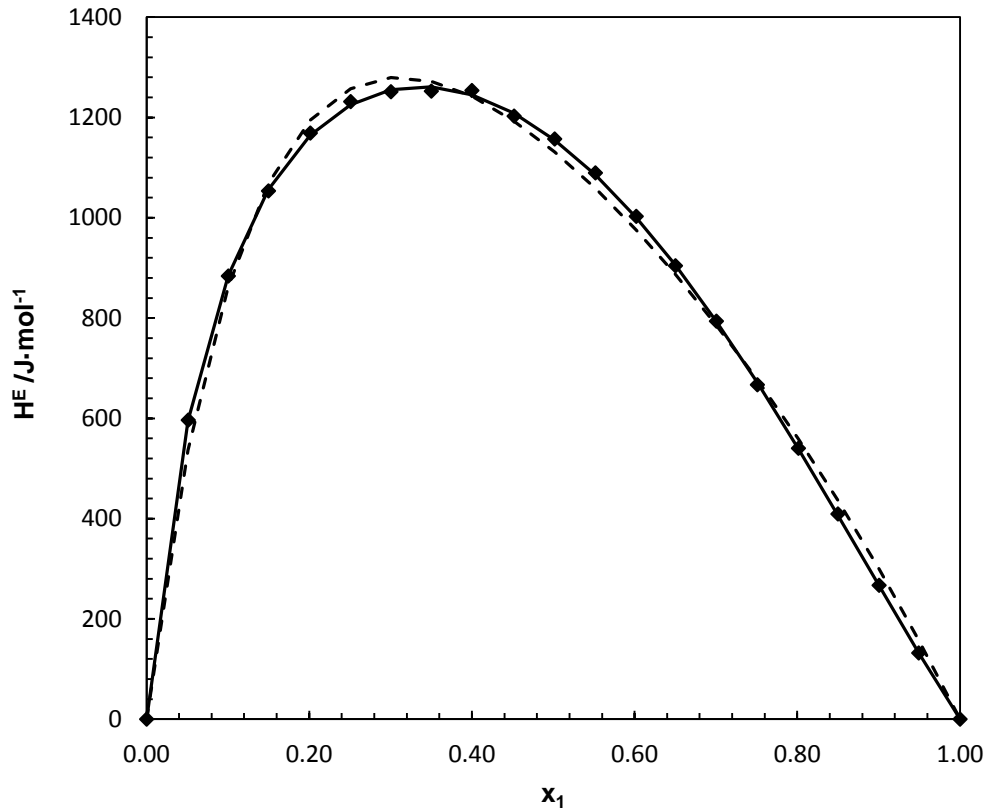
**Tabla 5.31.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5517	1089.34
0.0511	596.40	0.6019	1002.65
0.1004	883.67	0.6501	904.15
0.1498	1053.35	0.7004	793.67
0.2013	1168.76	0.7508	666.85
0.2508	1231.45	0.8013	540.18
0.3003	1251.13	0.8498	409.18
0.3500	1252.36	0.9005	266.96
0.3999	1253.60	0.9492	132.00
0.4518	1202.58	1.0000	0.00
0.5016	1156.95		

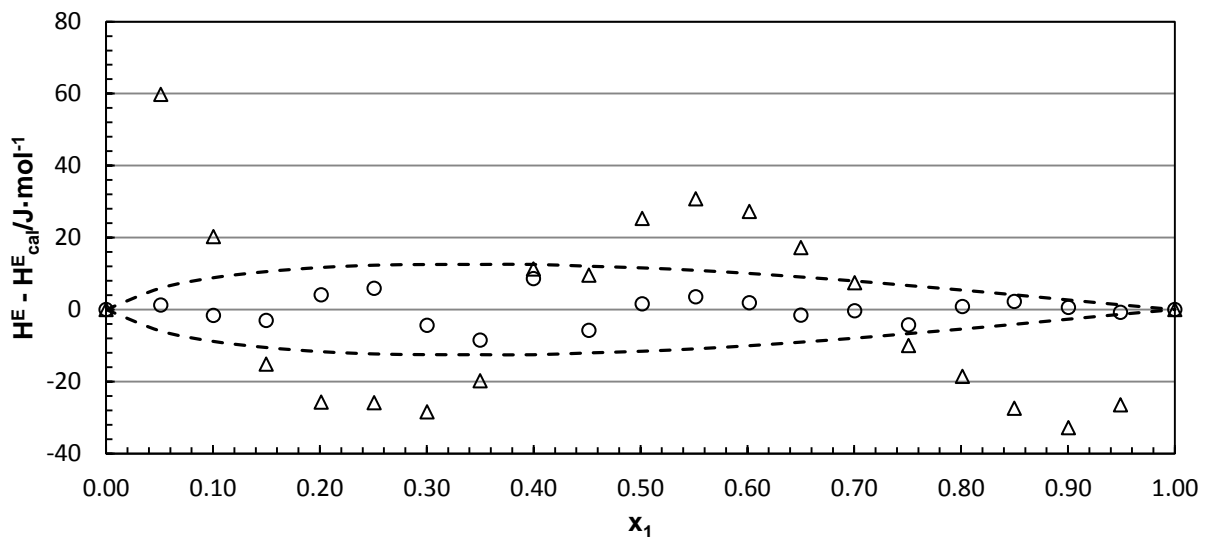
**Tabla 5.32.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
4632.7	1284.8	-667.2	-643.52	0	0.80392	4.5	8.3	0.69%
Modelo NRTL								
		$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$		rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
		0.6126	2.5017	0.4503		26.48	56.79	20.06%





**Figura 5.29.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K del sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



**Figura 5.30.** Sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

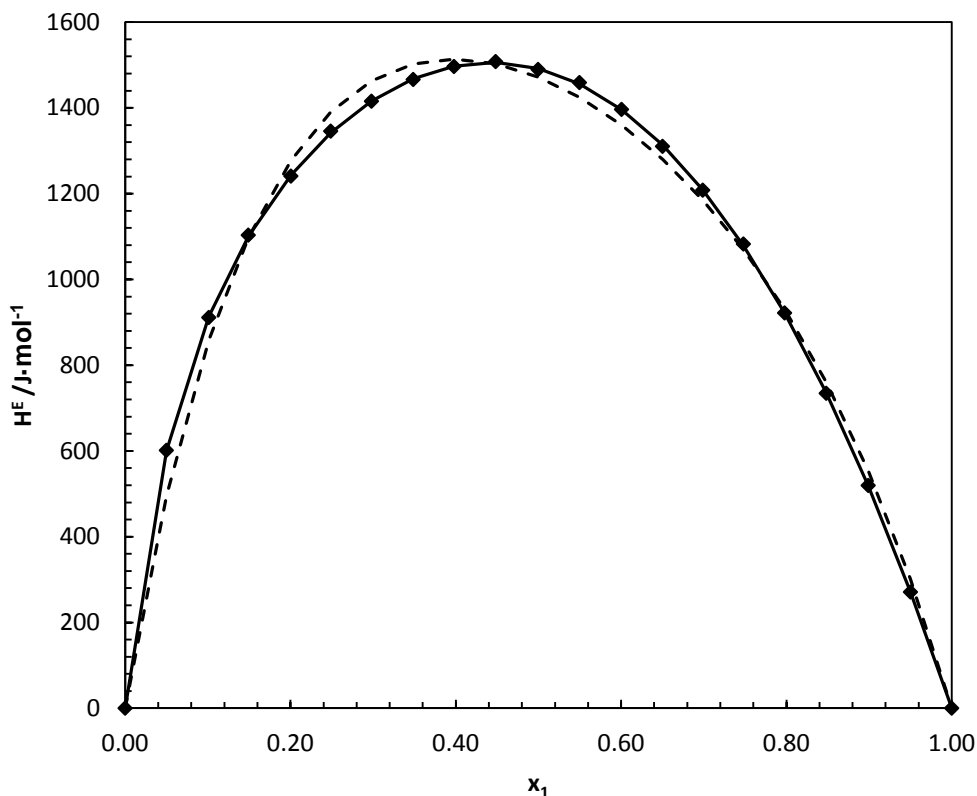
**5.4.8. Binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 298.15 K y 313.15 K**

**Tabla 5.33.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 298.15 K.

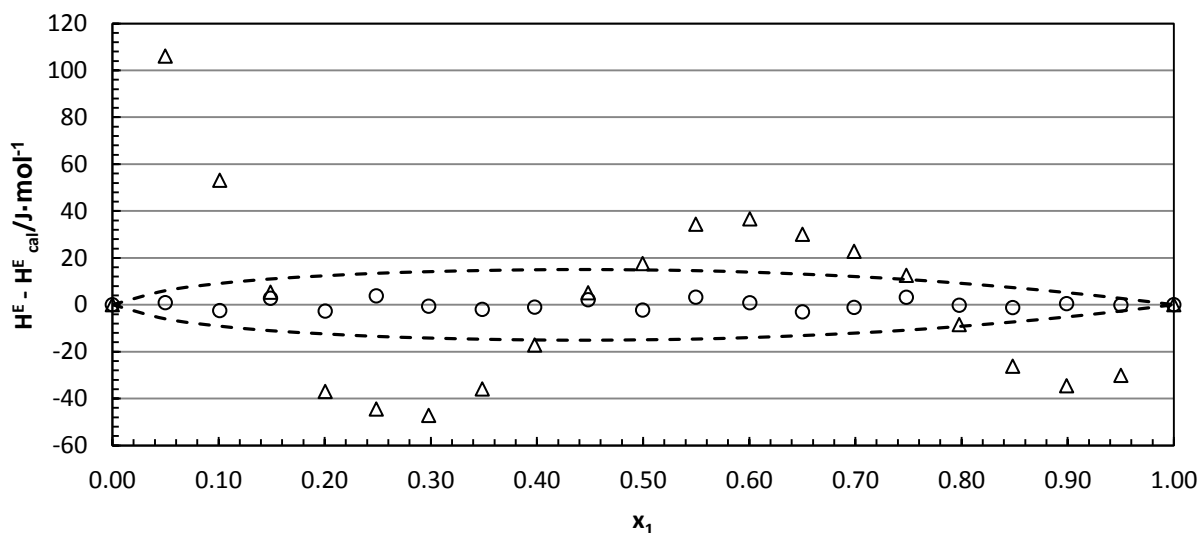
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5496	1458.97
0.0499	601.23	0.6006	1396.39
0.1012	911.08	0.6502	1310.22
0.1490	1103.21	0.6988	1208.05
0.2006	1240.85	0.7480	1082.49
0.2487	1345.70	0.7979	921.70
0.2980	1415.52	0.8482	734.34
0.3485	1466.22	0.8990	519.43
0.3979	1496.47	0.9502	270.90
0.4482	1507.98	1.0000	0.00
0.4996	1489.56		

**Tabla 5.34.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 298.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$C$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E /H^E)$
5966.65	4090.31	691.90	-122.59	0	0.85353	2.4	3.8	0.29%
Modelo NRTL								
		$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$		rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E /H^E)$
		1.7998	2.5108	0.3503		41.0	106.1	17.64%



**Figura 5.31.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K del sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- - -).



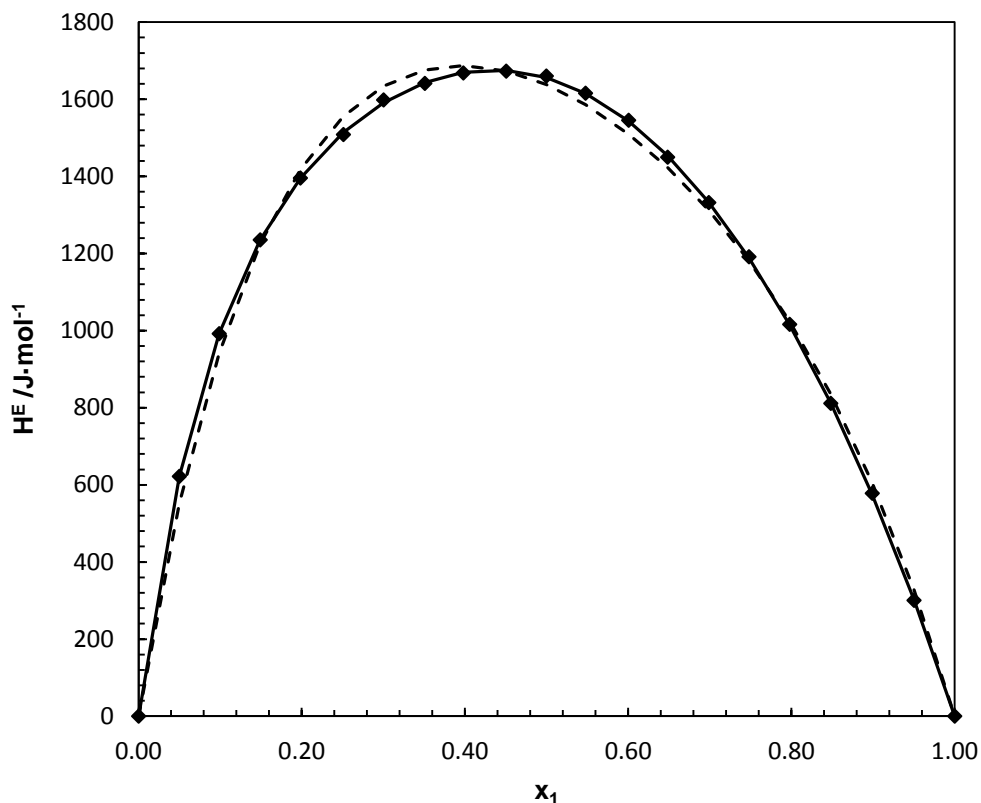
**Figura 5.32.** Sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

**Tabla 5.35.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K.

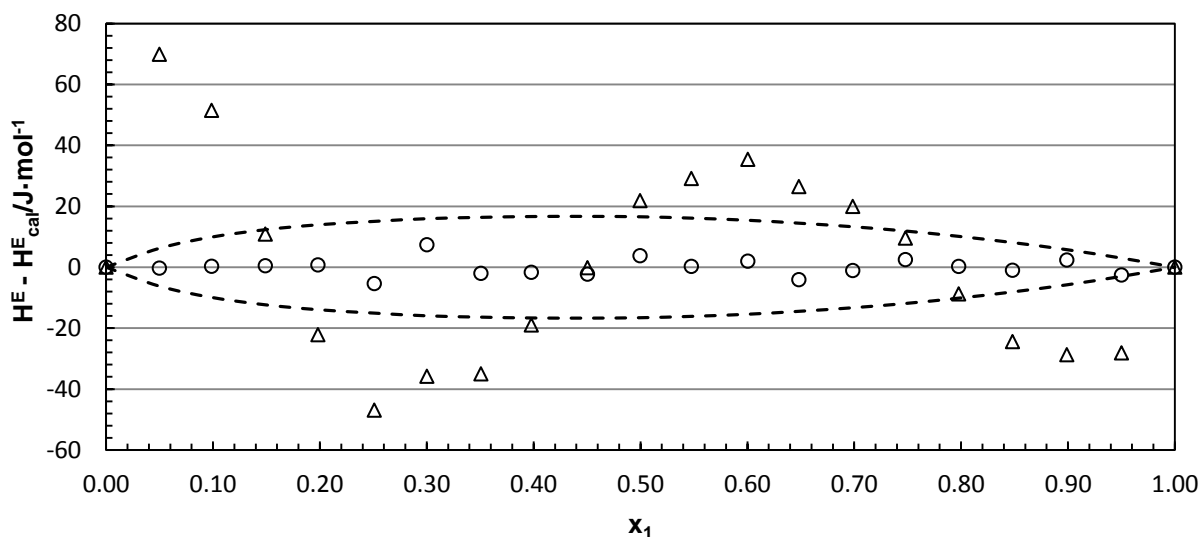
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5476	1615.55
0.0499	621.87	0.6005	1545.38
0.0987	991.88	0.6482	1449.60
0.1490	1235.18	0.6987	1331.92
0.1982	1395.61	0.7479	1191.40
0.2509	1508.35	0.7978	1016.15
0.3002	1598.11	0.8481	811.22
0.3507	1640.99	0.8989	577.97
0.3979	1668.02	0.9501	300.34
0.4504	1672.75	1.0000	0.00
0.4996	1660.08		

**Tabla 5.36.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K.

<b>Ecuación de Redlich-Kister</b>									
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E /H^E)$	
6624.39	2911.90	964.67	-655.94	690.38	0.62729	3.3	7.3	0.86%	
<b>Modelo NRTL</b>									
			$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E /H^E)$	
			1.8368	2.6453	0.3329	33.7	69.9	11.23%	



**Figura 5.33.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K del sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- - -).



**Figura 5.34.** Sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

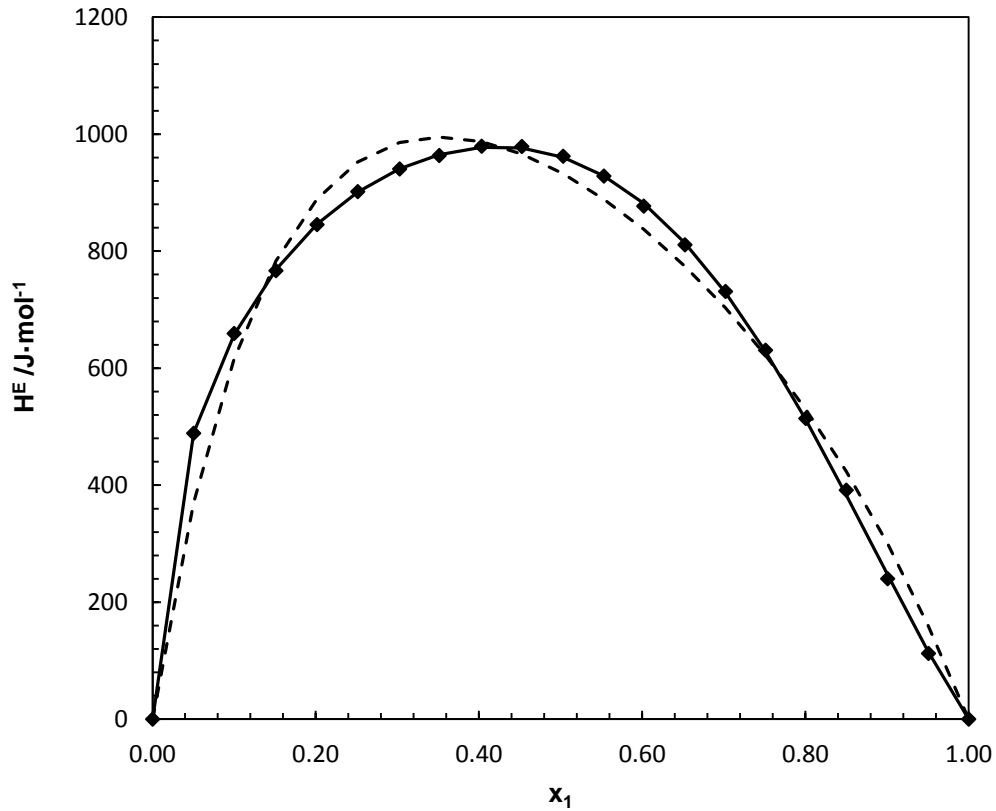
**5.4.9. Binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K y 313.15 K**

**Tabla 5.37.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K.

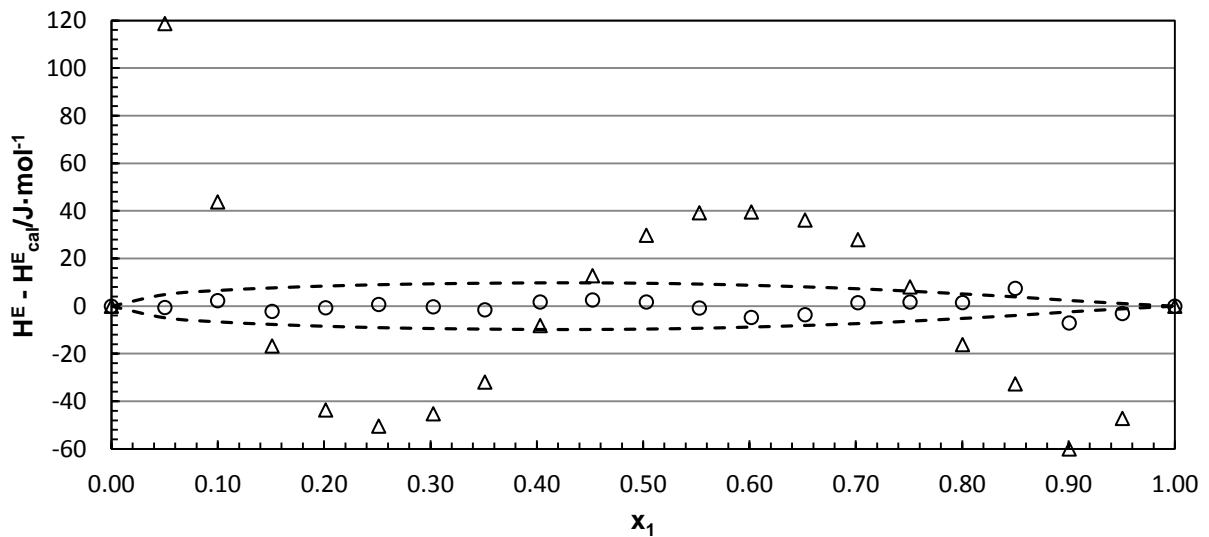
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5529	928.24
0.0503	488.67	0.6018	876.88
0.0999	659.23	0.6523	810.76
0.1511	766.54	0.7020	731.06
0.2015	845.33	0.7510	630.63
0.2513	901.68	0.8004	513.93
0.3027	940.39	0.8500	391.44
0.3512	963.38	0.9007	240.02
0.4032	979.24	0.9507	112.31
0.4525	978.81	1.0000	0.00
0.5030	962.26		

**Tabla 5.38.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
3847.07	2825.25	-161.21	-1236.76	-1135.83	0.96725	3.6	7.5	2.94%
Modelo NRTL								
		$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$		rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
		0.8684	1.8309	0.5539		46.9	118.8	41.97%



**Figura 5.35.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K del sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



**Figura 5.36.** Sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

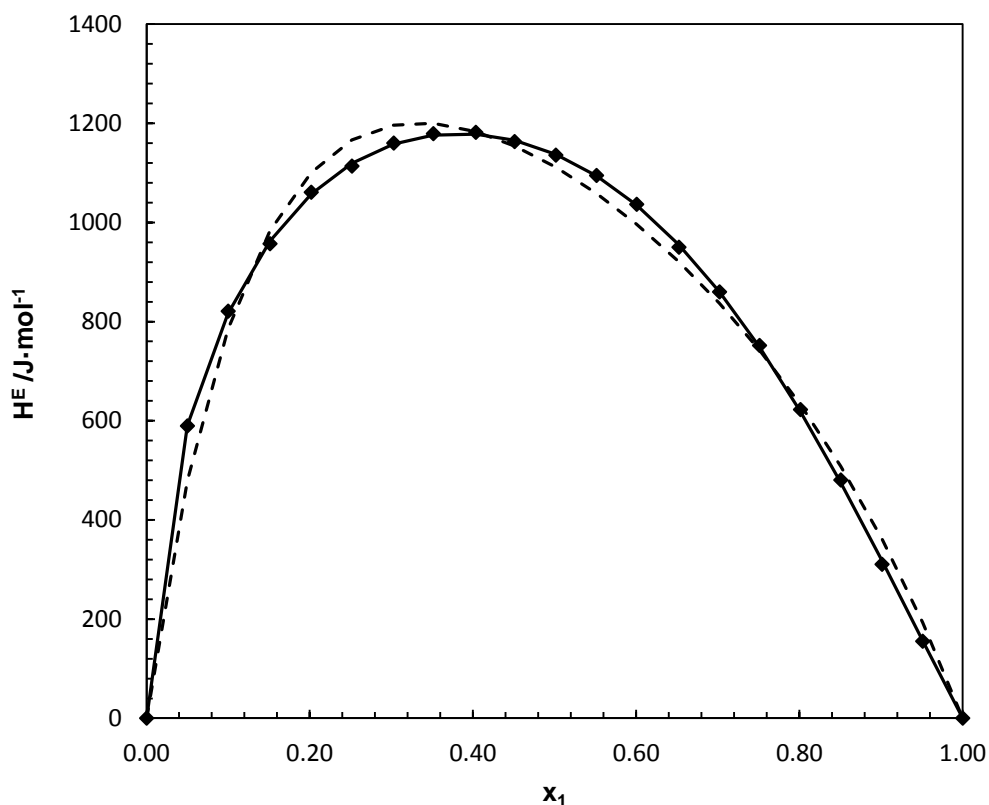
**Tabla 5.39.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5513	1094.69
0.0500	598.51	0.6005	1036.50
0.0999	820.95	0.6523	949.94
0.1512	956.97	0.7020	859.83
0.2017	1060.84	0.7510	751.82
0.2516	1113.58	0.8012	622.45
0.3028	1160.01	0.8506	480.36
0.3513	1178.98	0.9012	310.36
0.4034	1181.68	0.9509	155.14
0.4509	1163.02	1.0000	0.00
0.5014	1135.66		

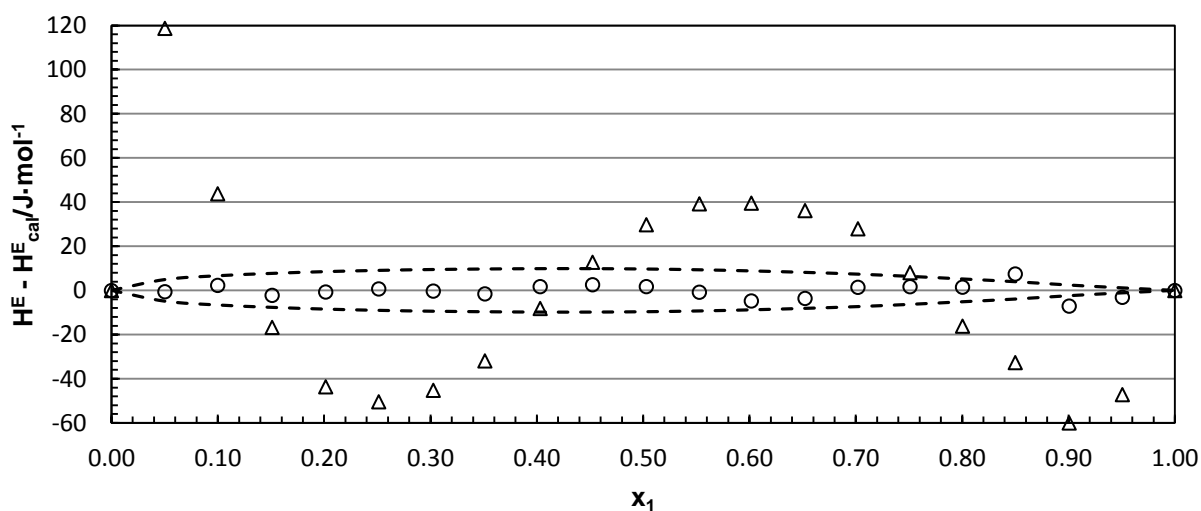
**Tabla 5.40.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E /H^E)$
4554.35	2955.92	102.19	-533.66	-986.64	0.95754	4.3	7.4	2.38%
Modelo NRTL								
		$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$		rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E /H^E)$
		1.0379	2.1918	0.5103		42.2	110.7	24.62%





**Figura 5.37.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K del sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



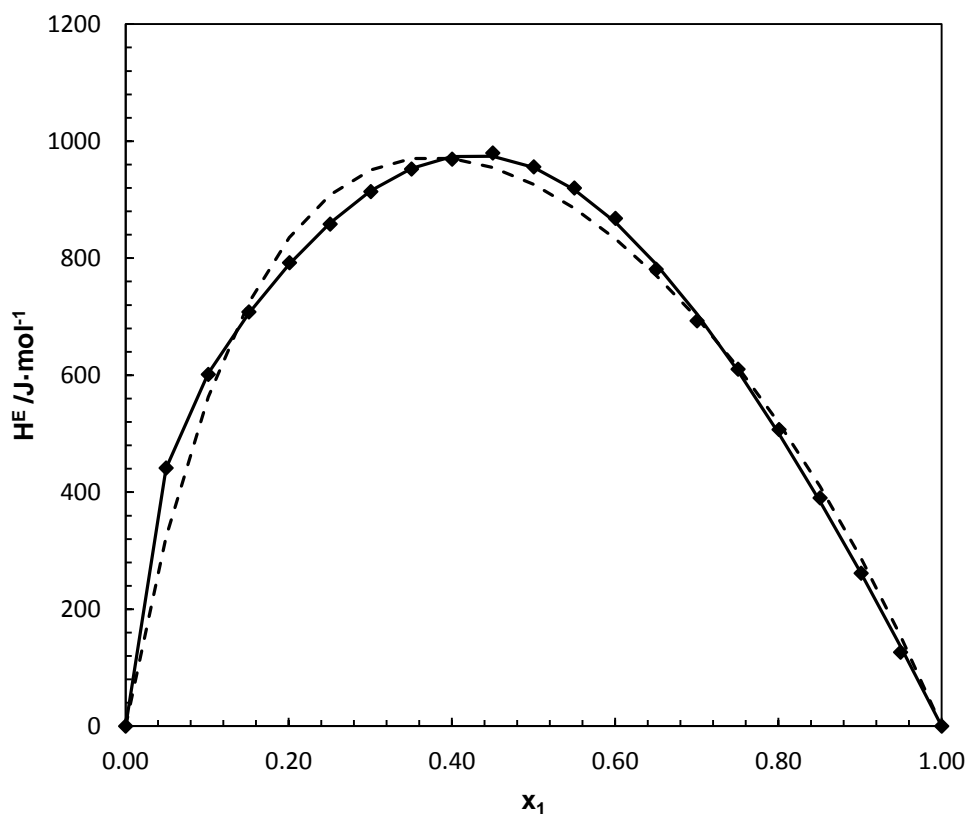
**Figura 5.38.** Sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

**5.4.10. Binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K y 313.15 K**
**Tabla 5.41.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K.

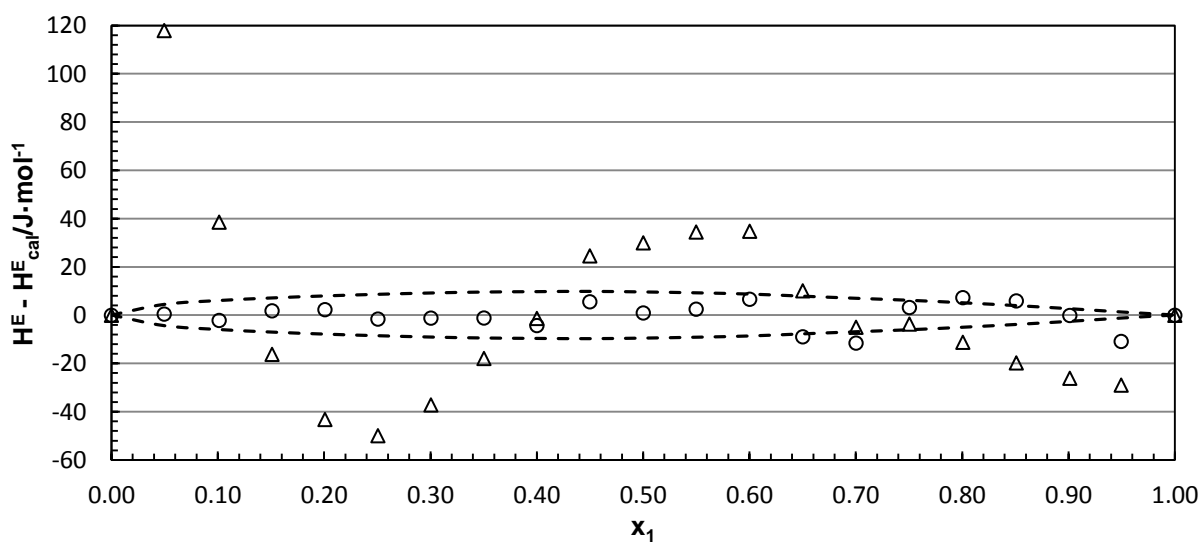
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5499	919.78
0.0496	441.25	0.6002	867.90
0.1013	601.23	0.6501	780.95
0.1510	708.00	0.7002	692.83
0.2008	792.13	0.7504	610.14
0.2506	858.10	0.8007	506.95
0.3005	913.70	0.8509	390.14
0.3503	952.25	0.9013	261.44
0.4001	969.14	0.9496	126.37
0.4499	979.66	1.0000	0.00
0.5002	955.95		

**Tabla 5.42.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
3820.33	2353.40	-1034.26	-442.66	685.90	0.91580	6.3	11.5	8.57%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	0.7738	1.6760	0.5225	40.4	117.9	26.73%		



**Figura 5.39.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K del sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



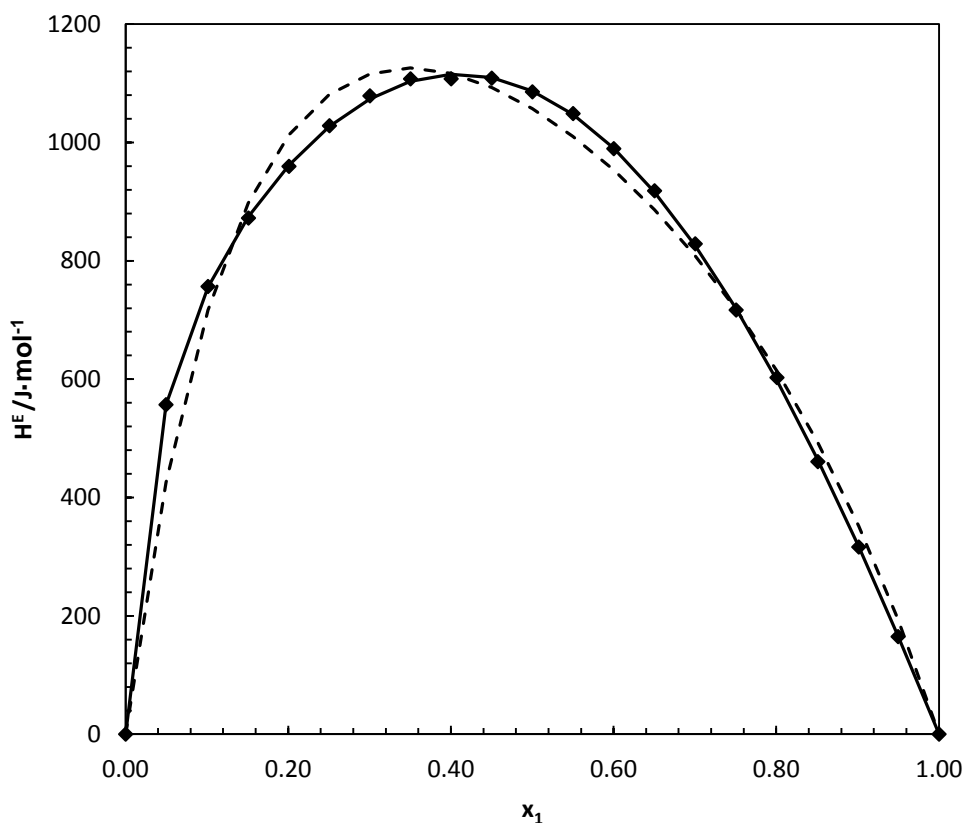
**Figura 5.40.** Sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

**Tabla 5.43.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K.

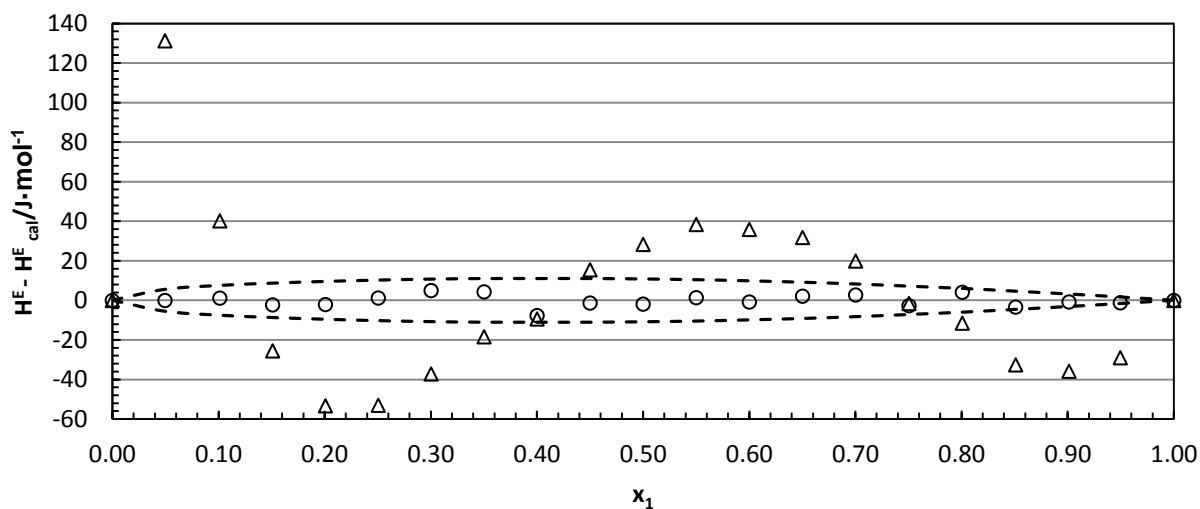
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5501	1048.78
0.0496	556.81	0.6001	989.44
0.1013	756.65	0.6502	918.26
0.1510	872.18	0.7003	828.63
0.2008	959.57	0.7505	716.81
0.2506	1028.22	0.8007	602.61
0.3003	1078.72	0.8510	460.54
0.3502	1107.43	0.9013	316.25
0.4002	1107.52	0.9496	164.83
0.4501	1108.62	1.0000	0.00
0.5001	1085.47		

**Tabla 5.44.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$C$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
4349.46	2833.91	-294.01	-359.08	0	0.93901	3.4	7.6	0.72%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	1.0350	2.0028	0.5268	45.7	131.3	23.58%		



**Figura 5.41.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K del sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



**Figura 5.42.** Sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

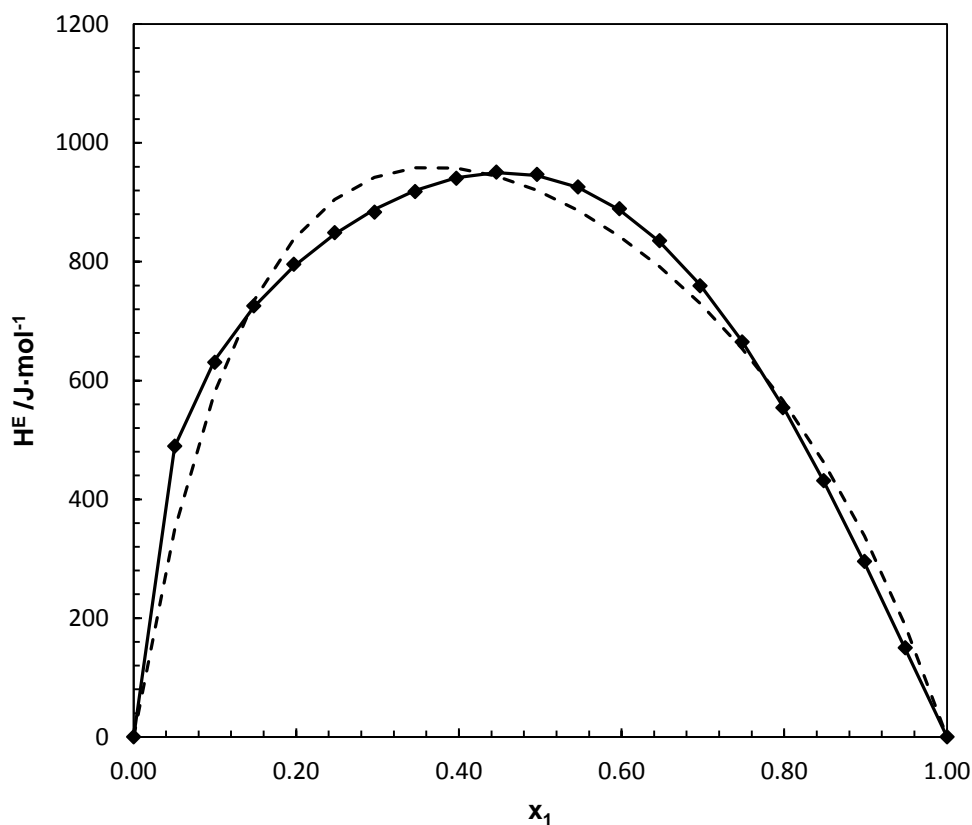
**5.4.11. Binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 298.15 K y 313.15 K**

**Tabla 5.45.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 298.15 K.

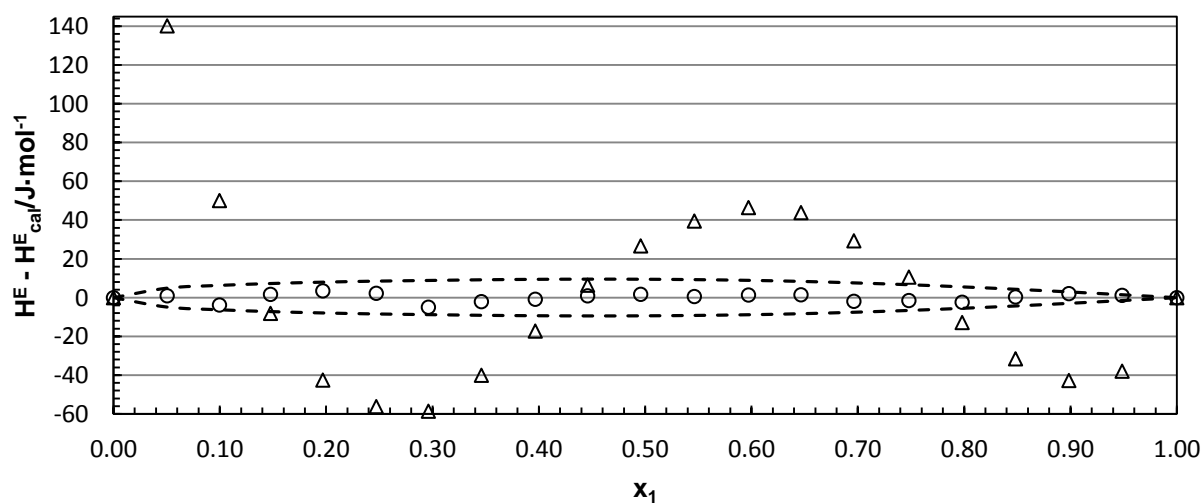
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5459	925.81
0.0505	489.45	0.5969	889.22
0.0996	630.60	0.6463	835.39
0.1476	725.62	0.6961	759.43
0.1968	795.66	0.7479	664.87
0.2471	848.91	0.7980	554.15
0.2957	883.41	0.8482	431.35
0.3456	918.09	0.8984	295.43
0.3963	940.44	0.9485	150.00
0.4455	950.83	1.0000	0.00
0.4954	946.98		

**Tabla 5.46.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 298.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
3772.99	3074.63	224.90	-905.49	-620.02	0.95463	2.7	5.3	0.84%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	1.1086	1.7664	0.5583	51.1	140.2	28.65%		



**Figura 5.43.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K del sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



**Figura 5.44.** Sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

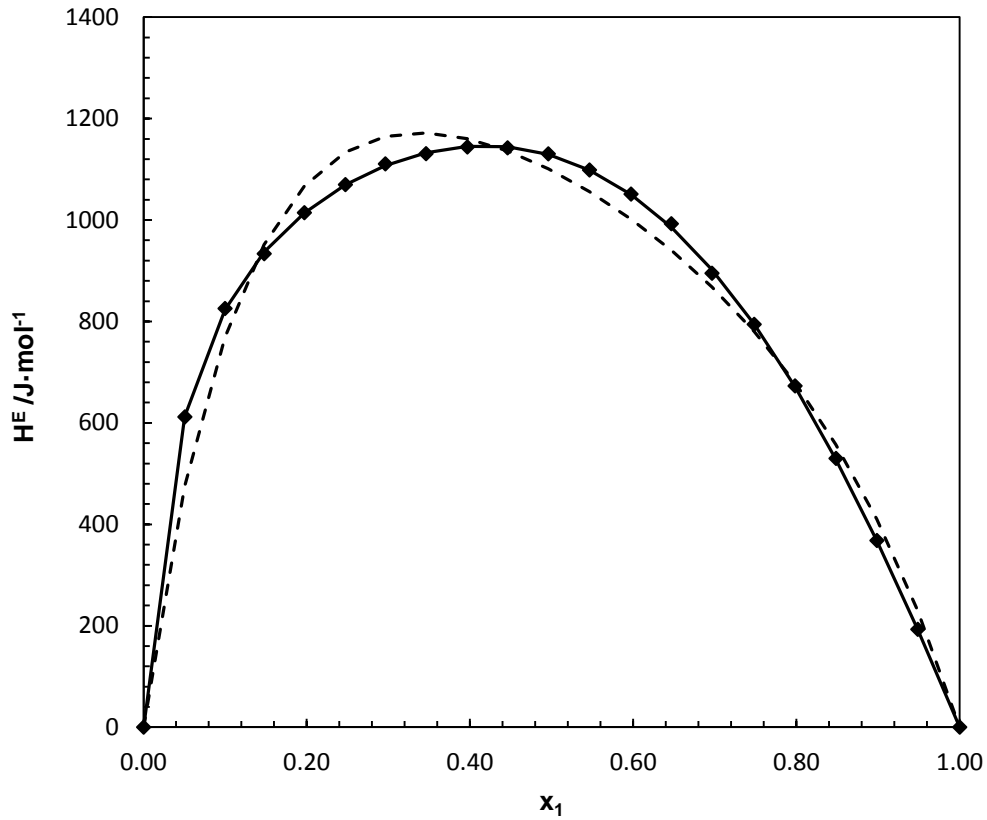
**Tabla 5.47.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5458	1098.56
0.0504	611.71	0.5968	1051.04
0.0996	825.47	0.6462	992.58
0.1475	933.45	0.6959	894.95
0.1967	1014.34	0.7477	794.25
0.2469	1069.73	0.7979	672.84
0.2956	1110.60	0.8481	529.86
0.3455	1130.70	0.8984	368.06
0.3962	1143.90	0.9485	192.87
0.4454	1142.21	1.0000	0.00
0.4953	1130.35		

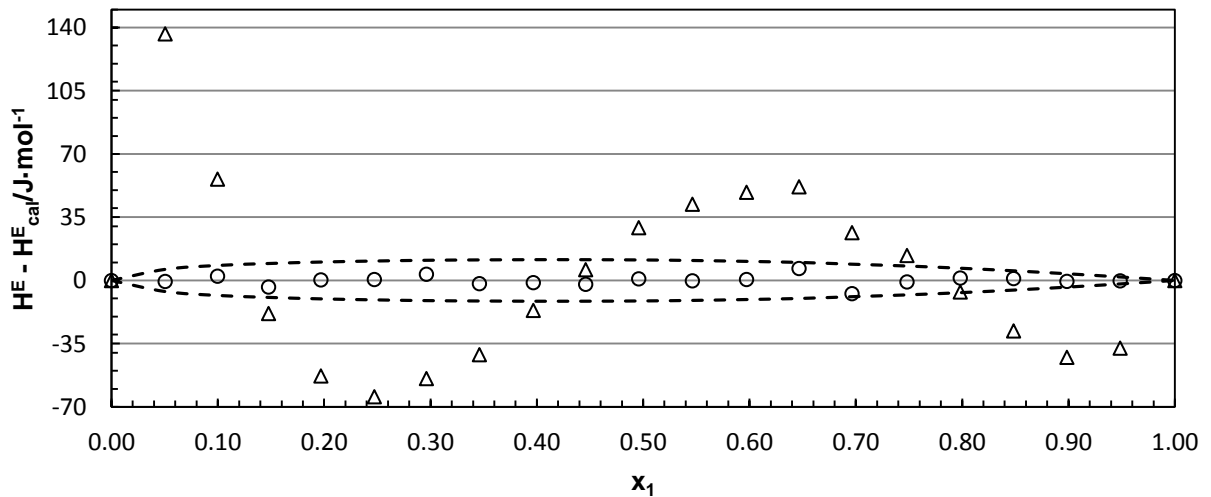
**Tabla 5.48.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
4504.06	3164.73	526.40	-540.08	-290.84	0.91287	3.2	7.5	0.76%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	1.3266	2.1920	0.5121	52.4	136.5	22.51%		





**Figura 5.45.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K del sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



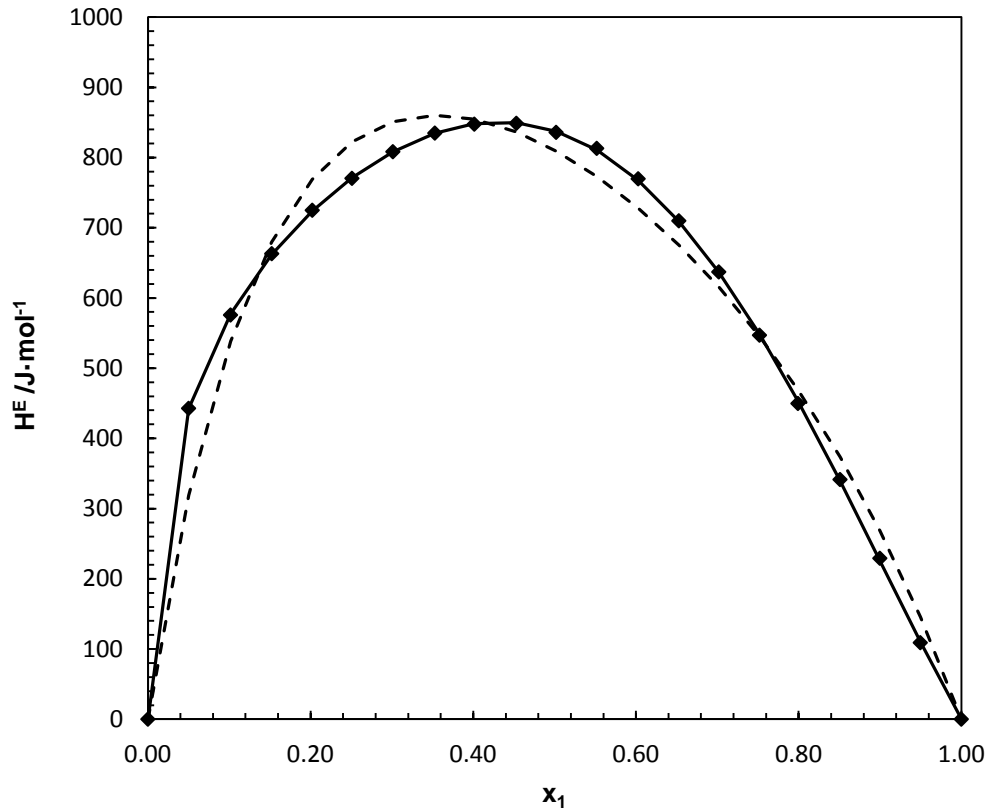
**Figura 5.46.** Sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

**5.4.12. Binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 298.15 K y 313.15 K**
**Tabla 5.49.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 298.15 K.

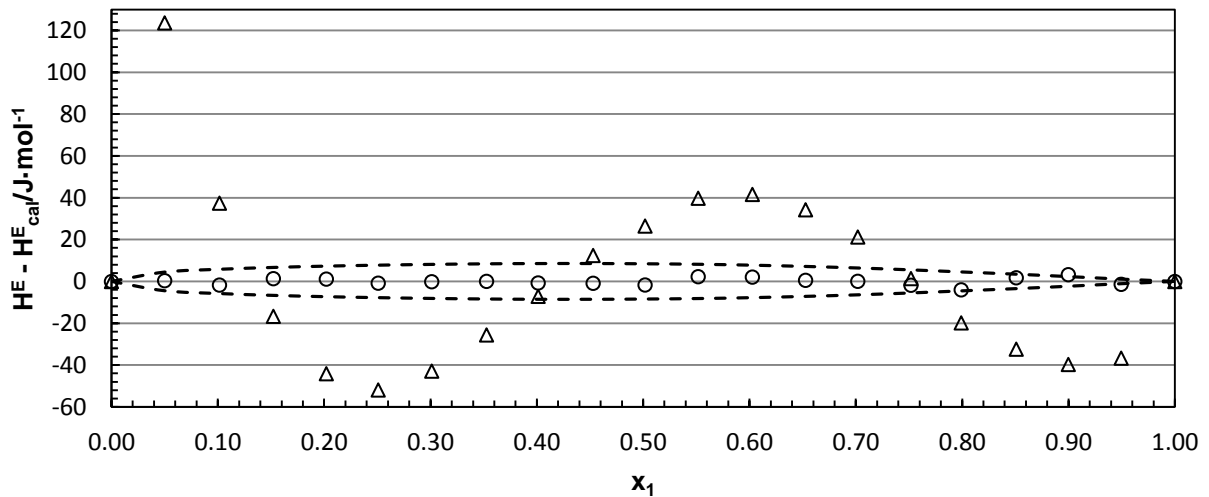
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5518	813.04
0.0500	442.71	0.6027	769.67
0.1016	575.66	0.6528	709.83
0.1523	663.04	0.7018	637.03
0.2021	724.89	0.7519	546.93
0.2509	770.32	0.7992	449.68
0.3012	808.24	0.8509	341.34
0.3527	834.79	0.8999	229.16
0.4013	847.52	0.9496	108.94
0.4530	848.74	1.0000	0.00
0.5018	835.85		

**Tabla 5.50.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 298.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
3352.83	2462.85	-289.95	-974.04	-513.77	0.95900	2.0	4.0	1.43%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	0.8070	1.6119	0.6294	45.0	123.6	33.62%		



**Figura 5.47.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K del sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



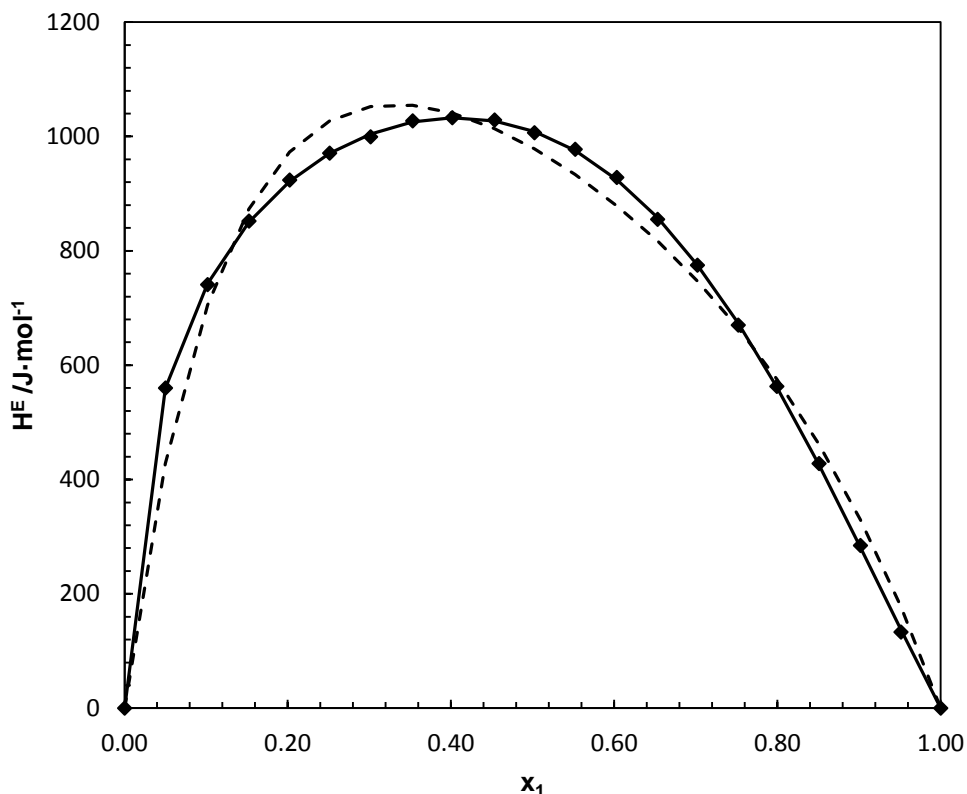
**Figura 5.48.** Sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

**Tabla 5.51.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K.

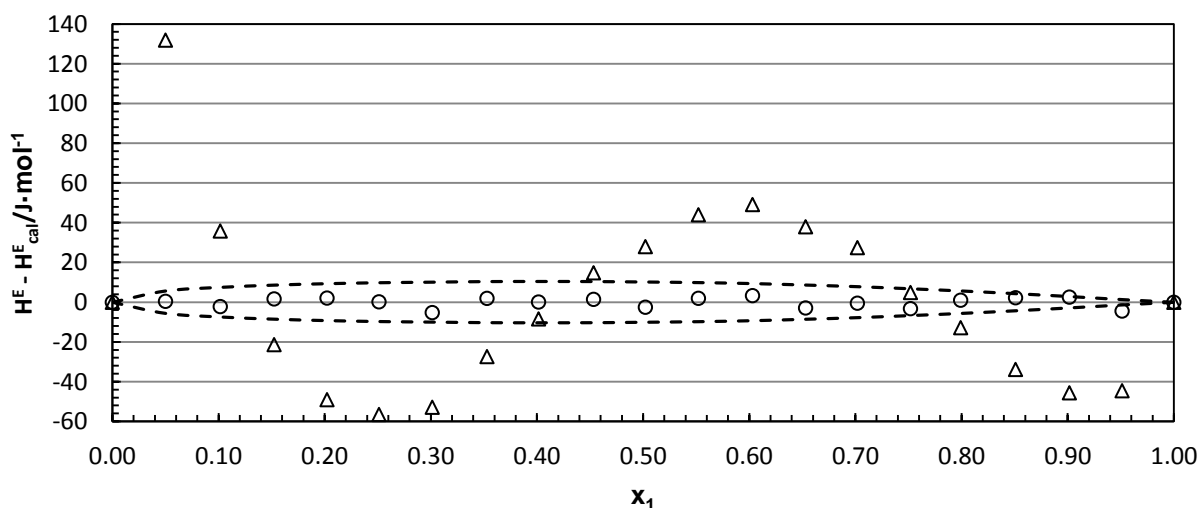
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5521	977.51
0.0501	559.92	0.6031	928.22
0.1017	740.80	0.6531	854.98
0.1524	851.93	0.7019	774.79
0.2022	923.71	0.7519	670.04
0.2512	970.73	0.7992	562.80
0.3014	999.28	0.8509	427.86
0.3530	1027.19	0.9016	284.51
0.4015	1032.71	0.9513	133.11
0.4533	1028.72	1.0000	0.00
0.5022	1006.42		

**Tabla 5.52.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$C$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
4040.02	2856.45	132.07	-858.56	-853.80	0.95612	2.9	5.2	3.31%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	1.0081	1.9776	0.5740	49.3	131.9	33.44%		



**Figura 5.49.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K del sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



**Figura 5.50.** Sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

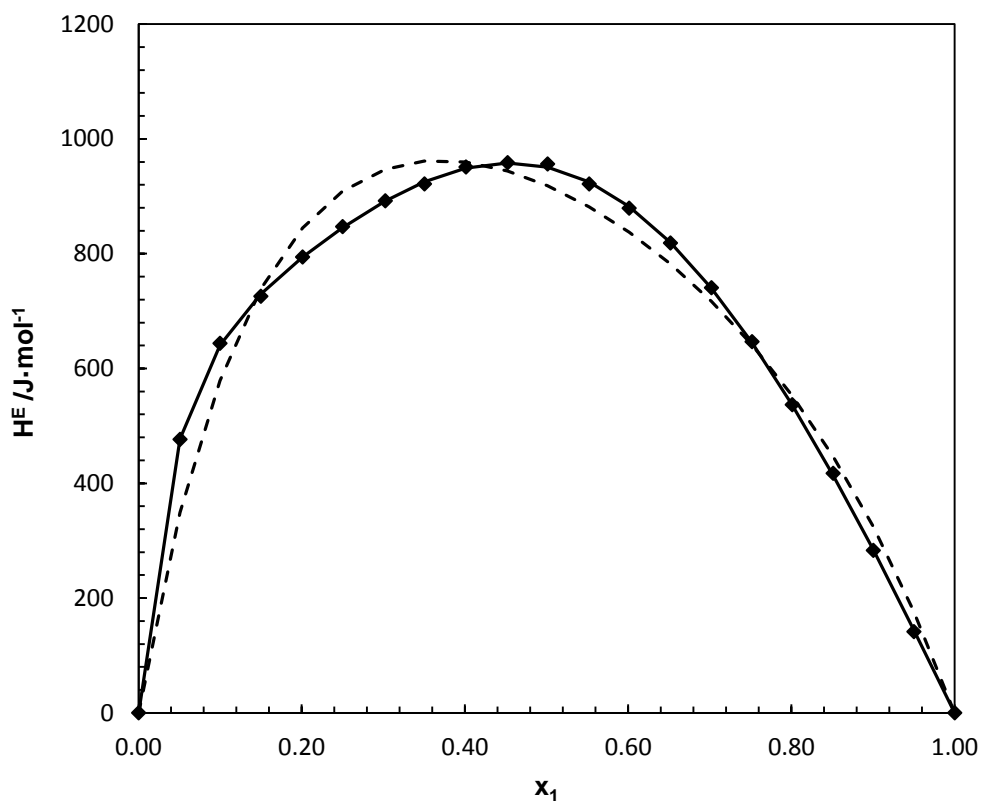
**5.4.13. Binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 298.15 K y 313.15 K**

**Tabla 5.53.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 298.15 K.

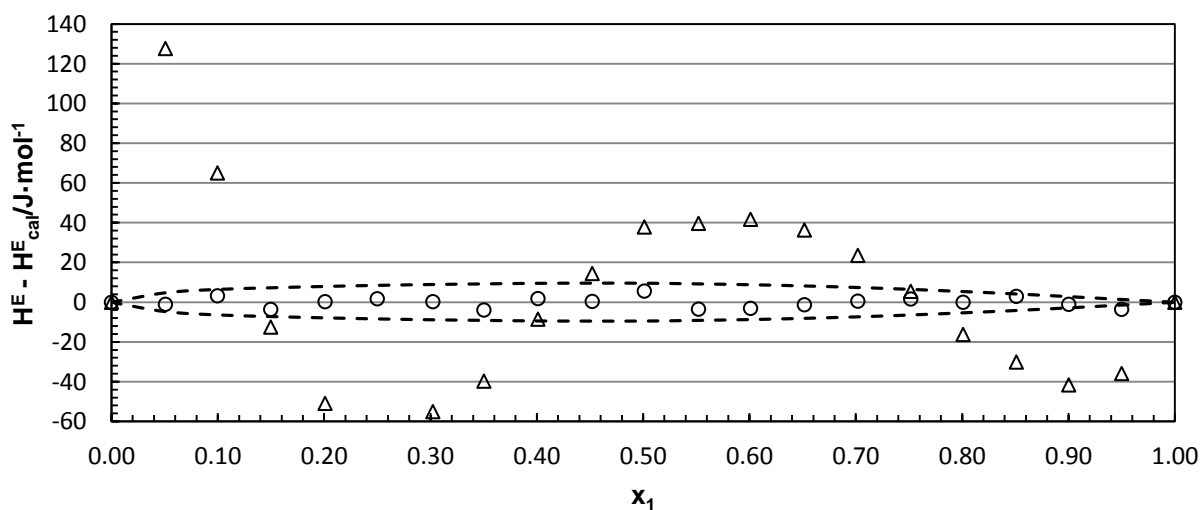
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5521	921.47
0.0507	476.49	0.6010	879.26
0.0997	643.78	0.6517	818.59
0.1498	725.78	0.7019	740.68
0.2009	794.21	0.7517	646.70
0.2500	847.17	0.8009	536.84
0.3022	892.11	0.8510	417.34
0.3503	921.54	0.9002	283.08
0.4011	951.03	0.9500	141.44
0.4521	958.55	1.0000	0.00
0.5011	956.31		

**Tabla 5.54.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 298.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
3804.08	2676.91	-282.70	-1068.04	353.86	0.86868	3.0	5.6	2.51%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	1.0442	1.7533	0.5574	50.2	127.7	26.80%		



**Figura 5.51.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K del sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



**Figura 5.52.** Sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

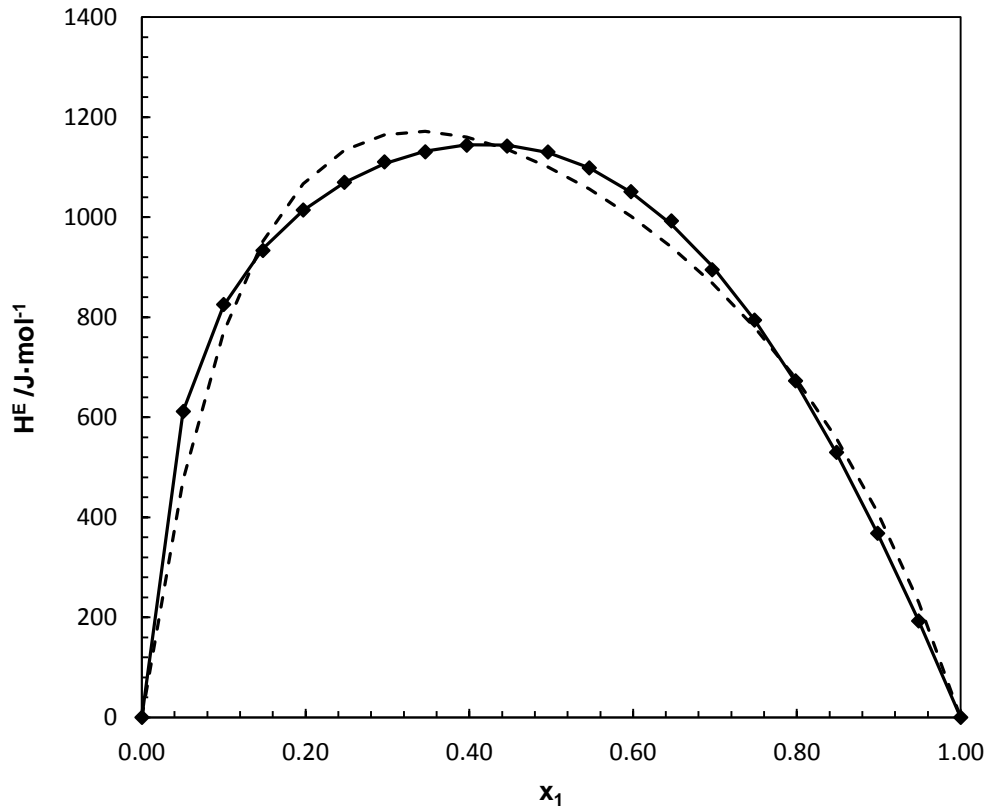
**Tabla 5.55.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5520	1086.31
0.0507	609.62	0.6010	1035.90
0.0998	822.09	0.6516	964.46
0.1499	937.51	0.7018	883.26
0.2009	1016.71	0.7516	774.81
0.2499	1078.55	0.8008	659.89
0.3023	1120.63	0.8510	512.00
0.3502	1133.81	0.9002	357.82
0.4010	1143.37	0.9500	184.65
0.4520	1136.47	1.0000	0.00
0.5010	1117.82		

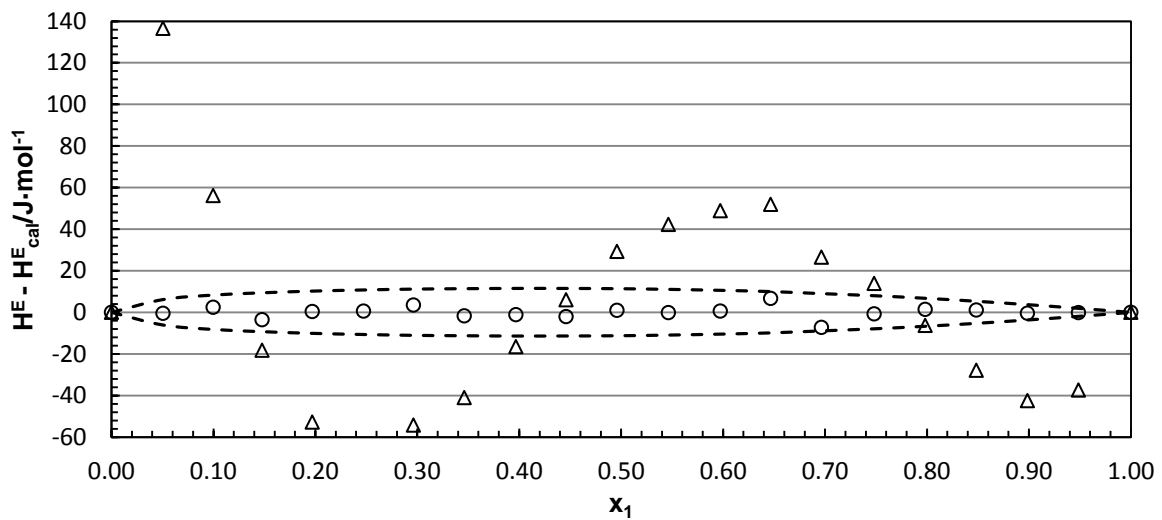
**Tabla 5.56.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
4479.62	3129.39	531.99	-350.19	-453.85	0.93255	3.3	6.0	0.61%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	1.2897	2.1966	0.5161	49.0	130.24	21.37%		





**Figura 5.53.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K del sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



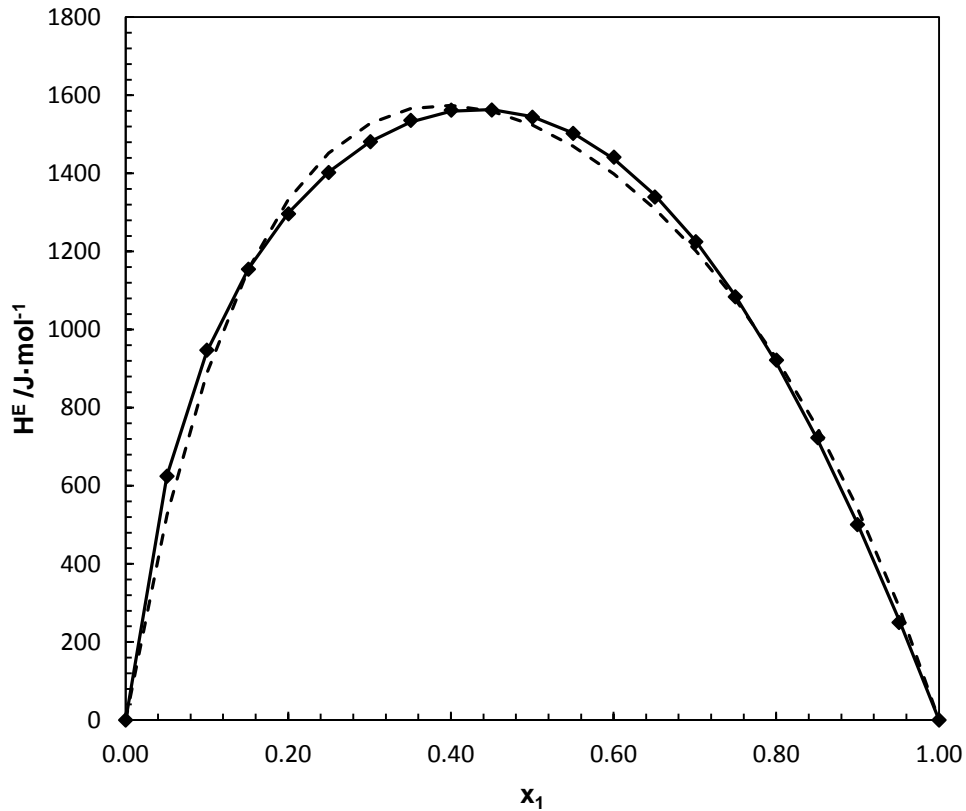
**Figura 5.54.** Sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

**5.4.14. Binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 298.15 K 313.15 K**
**Tabla 5.57.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 298.15 K.

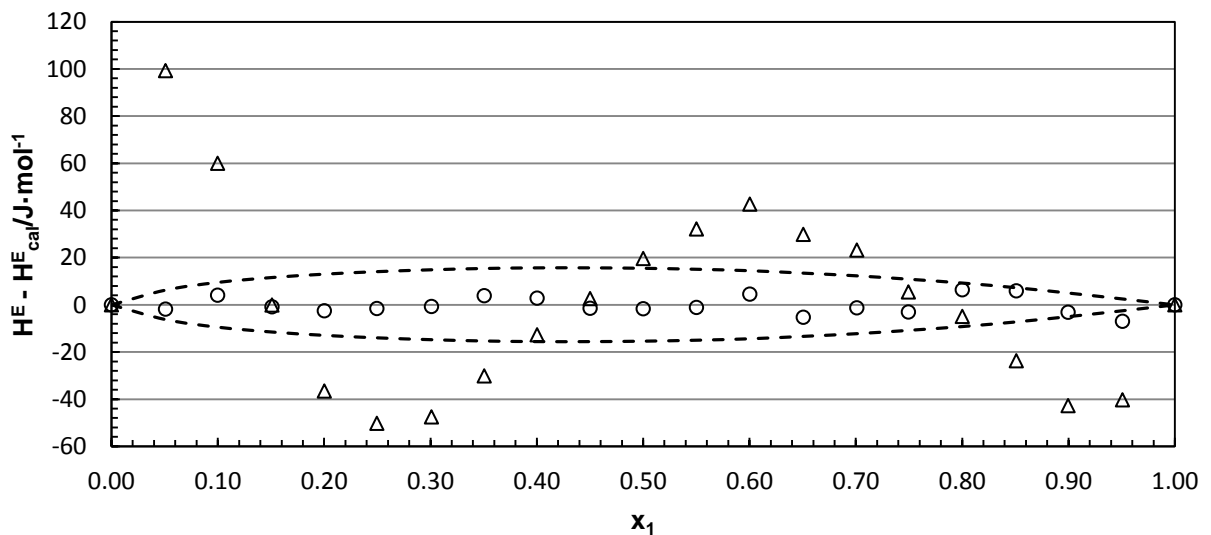
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5501	10502.32
0.0508	624.45	0.6003	1441.38
0.0998	947.24	0.6506	1339.35
0.1510	1154.49	0.7010	1224.87
0.2002	1296.19	0.7495	1083.84
0.2496	1402.07	0.8002	921.66
0.3009	1481.02	0.8509	723.01
0.3506	1535.67	0.8996	500.51
0.4003	1561.80	0.9508	249.86
0.4501	1562.14	1.0000	0.00
0.5001	1543.70		

**Tabla 5.58.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 298.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
6181.67	4049.44	447.30	-471.94	-247.45	0.84852	4.2	7.0	2.80%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	1.6720	2.5875	0.3411	41.6	99.3	16.12%		



**Figura 5.55.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 298.15 K del sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



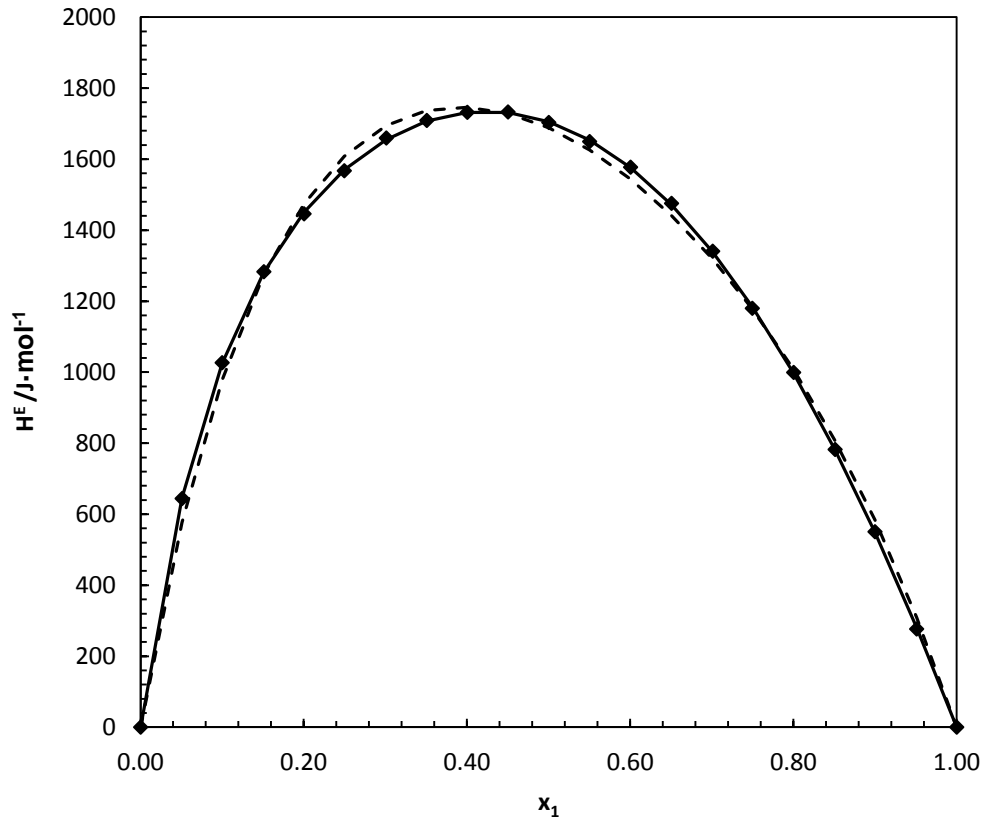
**Figura 5.56.** Sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 298.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

**Tabla 5.59.** Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K.

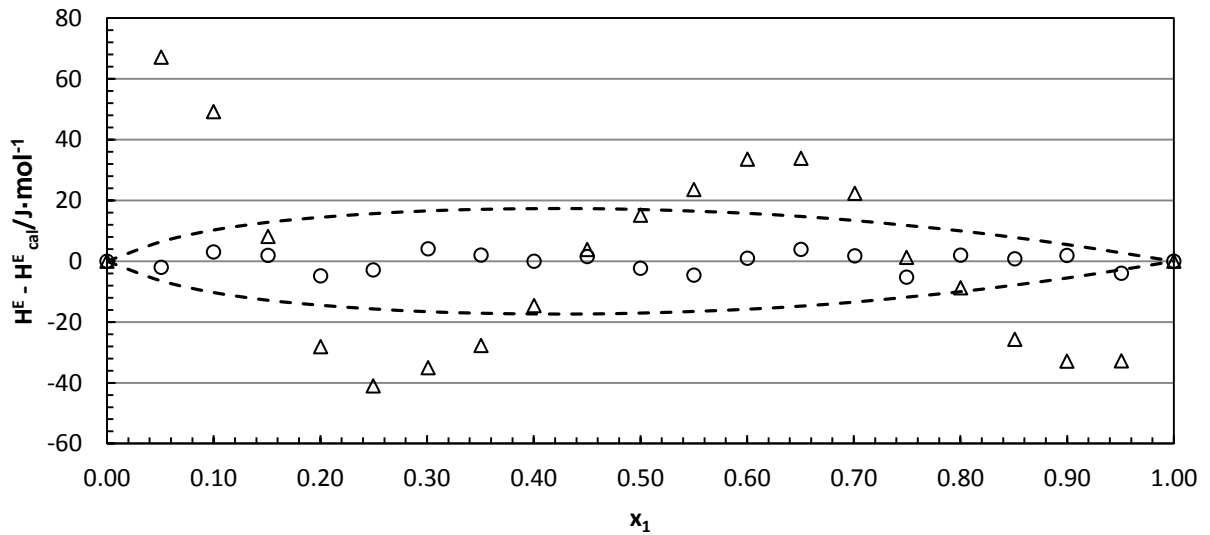
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}_1$
0.0000	0.00	0.5502	1649.47
0.0508	644.04	0.6003	1577.21
0.0999	1026.55	0.6505	1475.38
0.1510	1282.77	0.7010	1340.58
0.2003	1445.84	0.7495	1179.74
0.2496	1567.21	0.8002	999.13
0.3010	1659.47	0.8510	782.12
0.3506	1708.91	0.8998	550.46
0.4003	1731.74	0.9509	276.51
0.4502	1732.77	1.0000	0.00
0.5001	1703.16		

**Tabla 5.60.** Parámetros de ajuste de  $H^E$  mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL para el sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K.

Ecuación de Redlich-Kister								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$
6822.29	3390.99	596.13	-611.02	0	0.72238	3.4	5.3	1.44%
Modelo NRTL								
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E  / H^E)$		
	1.6398	2.6913	0.3230	32.7	67.1	11.86%		



**Figura 5.57.** Valores experimentales de la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , a la temperatura de 313.15 K del sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2). (♦) Este trabajo. Las líneas muestran los valores calculados mediante la ecuación de Redlich-Kister (—) y mediante el modelo NRTL (- -).



**Figura 5.58.** Sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K. Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental,  $H^E$ , y la entalpía de exceso calculada,  $H^E_{cal}$ ; Ecuación de Redlich-Kister (o) y modelo NRTL ( $\Delta$ ). Las líneas discontinuas representan una desviación de  $\pm 1\%$  de la entalpía experimental a cada fracción molar.

## 5.5. Discusión de los resultados

Como se dijo en la discusión de los resultados del equilibrio líquido-vapor, una de las maneras de comprobar la calidad de los datos experimentales es mediante la desviación cuadrática medida de los valores experimentales y los calculados ( $rms\Delta H^E$ ). Para el caso concreto de la entalpía de exceso, esta desviación cuadrática media se ha calculado siguiendo la ecuación 4.7.

Esta desviación cuadrática media de los valores experimentales y de los valores calculados con la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL están resumidas en la tabla 5.60, en la cual se incluye también la máxima entalpía de exceso para cada sistema binario y la composición a la cual alcanza dicho máximo.

Todos los sistemas binarios estudiados presentan un fuerte comportamiento endotérmico en todo su rango de composiciones. Para el caso de los sistemas formados por 1-Pentanol (1) + Hidrocarburo (2), la entalpía de exceso está en el rango de  $538 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  hasta los  $1063 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a la temperatura de 298.15 K para los sistemas binarios formados por hexano y tolueno respectivamente. Estos valores se incrementan entre un 18% y un 35% cuando se eleva la temperatura de 298.15 K a 313.15 K. La mayor diferencia en el efecto endotérmico corresponde con el sistema binario 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) y la más baja al sistema binario 1-Pentanol (1) + Isoctano (2).

Como se puede apreciar también, el efecto endotérmico es más pronunciado para los sistemas formados por el 2-Pentanol (1) + Hidrocarburo (2), estando en un rango de entalpía de exceso de  $849 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $1562 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 298,15 K para los sistemas binarios formados por hexano y tolueno respectivamente. Por otro lado, cuando se incrementa la temperatura, el aumento en el efecto de mezcla es menor que con el otro alcohol, estando este incremento entre un 11% para los compuestos aromáticos y un 22% para el hexano. El máximo efecto endotérmico de mezcla es para el sistema 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K, con una entalpía de exceso de  $1737 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Los sistemas binarios se han ajustado mediante la ecuación de Redlich-Kister, obteniendo un rango de desviaciones de entre  $1.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $6.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para los sistemas binarios 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K y el binario 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2), respectivamente. Los residuos calculados están, en la mayoría de los casos por debajo del 1% cuando utilizamos la ecuación de Redlich-Kister. Sin embargo, con el modelo NRTL obtenemos los peores ajustes. Se ha calculado el número óptimo de parámetros aplicando el F-Test. Los mejores resultados de ajuste se han obtenido precisamente mediante la ecuación de Redlich-Kister.

Se han encontrado datos bibliográficos para 3 de los 28 sistemas medidos: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) [14] [15], 1-Pentanol (1) + Heptano [16] y 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) [17]. En el caso del primero de ellos se ha encontrado una buena concordancia con nuestros datos experimentales y los de la literatura, dando nuestros datos mejores  $rms(\Delta H^E)$ . En el caso de los otros dos sistemas binarios (heptano y tolueno), nuestras medidas dan un mayor efecto endotérmico, habiendo unas diferencias del 3% y el 6% respectivamente.

**Tabla 5.60.** Rms de la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL y la máxima  $H^E$  de cada sistema binario

Sistema Binario	Temperatura	rms ecuación de Redlich-Kister $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	rms modelo NRTL $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$ max
<b>1-Pentanol (1) + Hidrocarburos (2)</b>					
B01	298.15 K	3.0	32.2	1015	0.35
	313.15 K	2.0	29.5	1257	0.35
B02	298.15 K	1.8	29.4	630	0.30
	313.15 K	3.9	31.5	829	0.30
B03	298.15 K	1.8	24.2	661	0.35
	313.15 K	4.3	32.6	819	0.35
B04	298.15 K	1.9	27.1	614	0.38
	313.15 K	5.8	36.2	804	0.35
B05	298.15 K	3.1	28.8	538	0.35
	313.15 K	2.6	34.8	724	0.35
B06	298.15 K	2.1	30.4	619	0.30
	313.15 K	1.3	40.0	838	0.35
B07	298.15 K	2.2	31.9	1063	0.35
	313.15 K	4.5	26.48	1254	0.40
<b>2-Pentanol (1) + Hidrocarburos (2)</b>					
B08	298.15 K	2.4	41.0	1508	0.45
	313.15 K	3.3	33.7	1673	0.45
B09	298.15 K	3.6	46.9	979	0.40
	313.15 K	4.3	42.2	1182	0.40
B10	298.15 K	6.3	40.4	980	0.45
	313.15 K	3.4	45.7	1109	0.45
B11	298.15 K	2.7	51.1	951	0.45
	313.15 K	3.2	52.4	1144	0.40
B12	298.15 K	2.0	45.0	849	0.45
	313.15 K	2.9	49.3	1033	0.40
B13	298.15 K	3.0	50.2	959	0.45
	313.15 K	3.3	49.0	1143	0.40
B14	298.15 K	4.2	41.6	1562	0.45
	313.15 K	3.4	32.7	1733	0.45

## 5.6. Referencias

- [1] O. Redlich, A. T. Kister. "Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions". *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1948). Vol. 40, 345 - 348.
- [2] H. Renon, J. M. Prausnitz. "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures". *AIChE Journal* (1968). Vol. 14, 135 - 144.
- [3] Siyang Wang, Hengjian Cui. "Generalized F test for high dimensional linear regression coefficients". *Journal of Multivariate Analysis* (2013). Vol. 117, 134–149.
- [4] TRC Tables, "Thermodynamic Tables, Non-Hydrocarbons", Thermodynamics Research Center, Houston, TX, 1991; Tables 23-2-(1-1000)-d.
- [5] J. A. Riddick, W. B. Bunger. "Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification", Fourth Edition. Wiley-Interscience. New York, 1986.
- [6] Yang-Yi Yang, Jian-Hong Deng, Hai-Ling Yang, Xiu-Huan Zheng Guan-Quan Che, Zhong-Qi Huang. "Densities, surface tensions, and derived surface thermodynamics properties of (trimethylbenzene + propyl acetate, or butyl acetate) from  $T = 298.15\text{ K}$  to  $313.15\text{ K}$ ". *The Journal of Chemical Thermodynamics* (2007). Vol. 39, 438–448.
- [7] S. G. Penoncello, A. R. H. Goodwin, and R. T. Jacobsen. "A Thermodynamic Property Formulation for Cyclohexane". *International Journal of Thermophysics* (1995). Vol. 16(2), 519-531.
- [8] R. Span, W. Wagner. "Equations of State for Technical Applications. II. Results for Nonpolar Fluids" *International Journal of Thermophysics* (2003). Vol. 24(1), 41-109.
- [9] E. W. Lemmon, R. Span. "Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids". *Journal of Chemical & Engineering Data* (2006). Vol. 51, 785-850.
- [10] K. N. Marsh. *International Data Series. Sel. Data Mixtures, Ser. A* (1973) 16.
- [11] G. C. Benson. *International Data Series. Sel. Data Mixtures, Ser. A* (1) (1974) 19.
- [12] J. Gmehling. *International. Data Series. Sel. Data Mixtures, Ser. A* (3) (1992) 144.
- [13] J. J. Segovia, M. C. Martín, D. Vega-Maza, C. R. Chamorro, M. A. Villamañán. "Thermodynamics of biofuels: Excess enthalpies for binary mixtures involving ethyl 1,1-dimethylethyl ether and hydrocarbons at different temperatures using a new flow calorimeter". *The Journal of Chemical Thermodynamics* (2009). Vol. 41, 759–763.
- [14] C. González Posa, L. Núñez, E. Villar. "Enthalpies of mixing: "1-pentanol + n-hexane, 1-pentanol + cyclohexane, 1-pentanol + n-hexane + cyclohexane at 25 °C". *Journal Chemical Thermodynamics* (1972). Vol. 4, 275-281.
- [15] Yuritzia Miranda and Ángel Piñeiro. "Thermodynamics of Mixing Tetrahydropyran with 1 Alkanols and Excess Enthalpies of Homomorphy-Related Systems". *Journal of Chemical & Engineering Data* (2007). Vol. 52, 429-437.
- [16] S. E Hamn, M. K. Kumaran, G. C. Benson. *Heats of Mixing data collection Vol 3, Part 3.*



[17] R. V. Mrazek, H. C. Van Ness. International Data Series, Sel. Data Mixtures, Ser. A (5) (1976).



### RESULTADOS DE LAS TRES FUNCIONES DE EXCESO: $H^E$ , $G^E$ Y $TS^E$

6.1. Introducción.....	209
6.2. Representación de las tres funciones de exceso $H^E$ , $G^E$ y $TS^E$ .....	209
6.2.1. Binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2).....	210
6.2.2. Binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2).....	212
6.2.3. Binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2).....	214
6.2.4. Binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2).....	216
6.2.5. Binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2).....	218
6.2.6. Binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2).....	220
6.2.7. Binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2).....	222
6.2.8. Binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2).....	224
6.2.9. Binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2).....	226
6.2.10. Binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2).....	228
6.2.11. Binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2).....	230
6.2.12. Binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2).....	232
6.2.13. Binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2).....	234
6.2.14. Binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2).....	236
6.3. Discusión de los resultados.....	237



## 6.1. Introducción

En los capítulos anteriores se ha determinado de forma experimental las funciones de exceso; la energía de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) y la entalpía de exceso ( $H^E$ ), para un número determinado de sistemas binarios y ternarios, a la temperatura de 313.15 K. Para completar el estudio termodinámico de estos sistemas, se ha calculado la entropía de exceso ( $S^E$ ), ya que esta no puede ser determinada experimentalmente, sino que se obtiene de la siguiente relación:

$$G^E = H^E - TS^E \quad (6.1)$$

Obteniendo la energía de Gibbs de exceso a partir de los datos del equilibrio líquido-vapor y la entalpía de exceso, medida directamente mediante el calorímetro de flujo isoterma. Una vez obtenidas las tres funciones de exceso, será posible modelar y racionalizar el comportamiento de las mezclas, observando cuál es el comportamiento predominante: si la contribución energética o entálpica o la contribución entrópica.

## 6.2. Representación de las tres funciones de exceso $H^E$ , $G^E$ y $TS^E$

Para cada sistema binario se presentan las tres funciones de exceso ( $H^E$ ,  $G^E$  y  $TS^E$ ) en función de la composición molar de la mezcla en intervalos regulares a la temperatura de 313.15 K y a partir de los datos de ajuste de los datos experimentales. También se presentan las gráficas con las tres funciones de exceso.

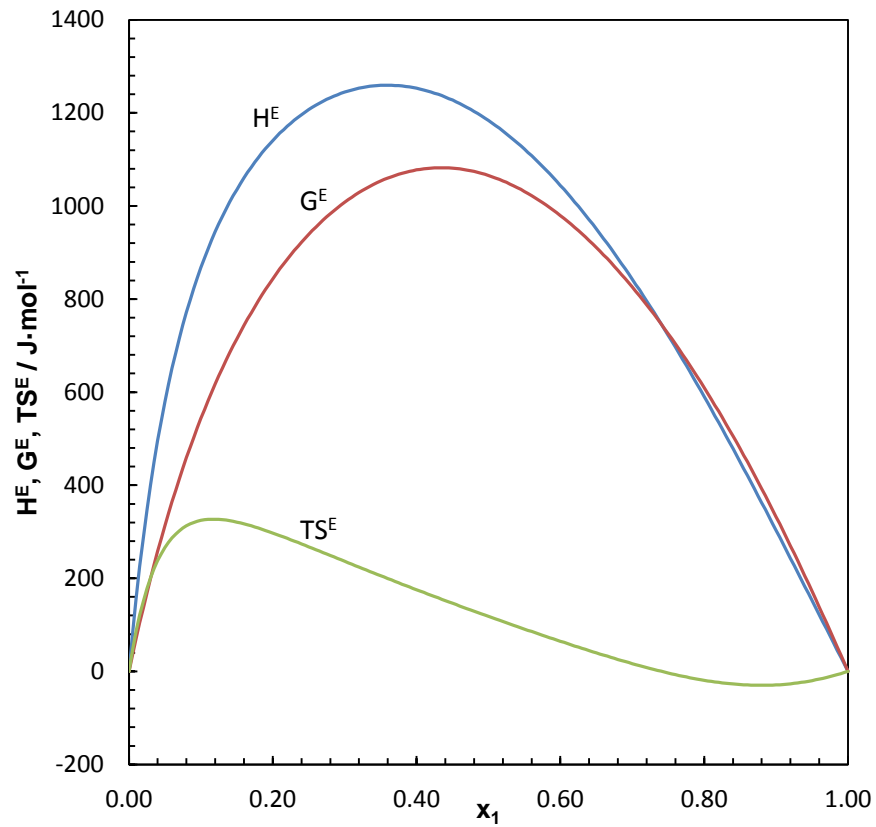
Los sistemas representados son los siguientes:

- Binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2)
- Binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2)
- Binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2)
- Binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2)
- Binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2)
- Binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2)
- Binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2)
- Binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2)
- Binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2)
- Binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2)
- Binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2)
- Binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2)
- Binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2)
- Binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2)

### 6.2.1. Binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2)

**Tabla 6.1.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) en intervalos regulares de composición. La energía de Gibbs de exceso ha sido calculada con la ecuación de Margules, la entalpía de exceso se ha calculado mediante la ecuación de Redlich-Kister y la entropía de excesos mediante la relación existente entre ambas.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	579.09	312.91	266.18	0.85
0.10	867.47	543.10	324.37	1.04
0.15	1035.44	714.64	320.80	1.02
0.20	1140.68	843.34	397.34	0.95
0.25	1206.83	939.15	267.68	0.85
0.30	1244.58	1008.05	236.52	0.76
0.35	1259.06	1053.50	205.57	0.66
0.40	1252.87	1077.45	175.42	0.56
0.45	1227.40	1081.14	146.26	0.47
0.50	1183.58	1067.47	118.11	0.38
0.55	1122.22	1031.29	90.93	0.29
0.60	1044.19	979.45	64.74	0.21
0.65	950.57	910.77	39.80	0.13
0.70	842.66	825.94	16.72	0.05
0.75	721.99	725.44	-3.44	-0.01
0.80	590.41	609.53	-19.12	-0.06
0.85	449.98	478.35	-28.37	-0.09
0.90	303.04	332.18	-29.14	-0.09
0.95	152.13	171.95	-19.82	-0.06
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00



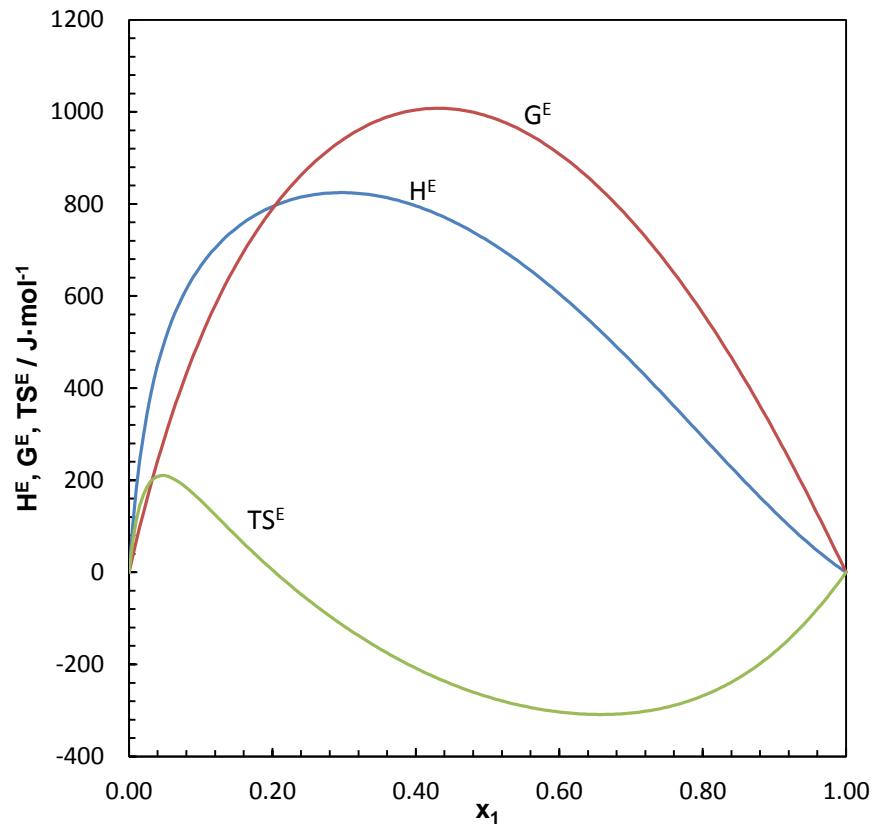
**Figura 6.1.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trietilbenceno (2) a 313.15 K. (—) Entalpía de exceso,  $H^E$ ; (—) Energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; (—) función  $TS^E$ .

### 6.2.2. Binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2)

**Tabla 6.2.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) en intervalos regulares de composición. La energía de Gibbs de exceso ha sido calculada con la ecuación de Margules, la entalpía de exceso se ha calculado mediante la ecuación de Redlich-Kister y la entropía de excesos mediante la relación existente entre ambas.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	503.92	293.39	209.94	0.67
0.10	665.64	509.53	155.81	0.50
0.15	747.92	669.54	78.29	0.25
0.20	794.39	789.35	5.04	0.02
0.25	818.08	878.11	-60.03	-0.19
0.30	824.58	941.57	-116.98	-0.37
0.35	816.69	982.97	-166.28	-0.53
0.40	796.02	1004.21	-208.20	-0.66
0.45	763.65	1006.49	-242.84	-0.78
0.50	720.47	990.73	-270.26	-0.86
0.55	667.33	957.81	-290.48	-0.93
0.60	605.19	908.61	-303.42	-0.97
0.65	535.21	843.94	-308.74	-0.99
0.70	458.82	764.50	-305.67	-0.98
0.75	377.84	670.73	-292.89	-0.94
0.80	294.48	562.89	-268.41	-0.86
0.85	211.45	441.12	-229.67	-0.73
0.90	132.00	305.73	-173.73	-0.55
0.95	60.01	157.81	-97.81	-0.31
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00



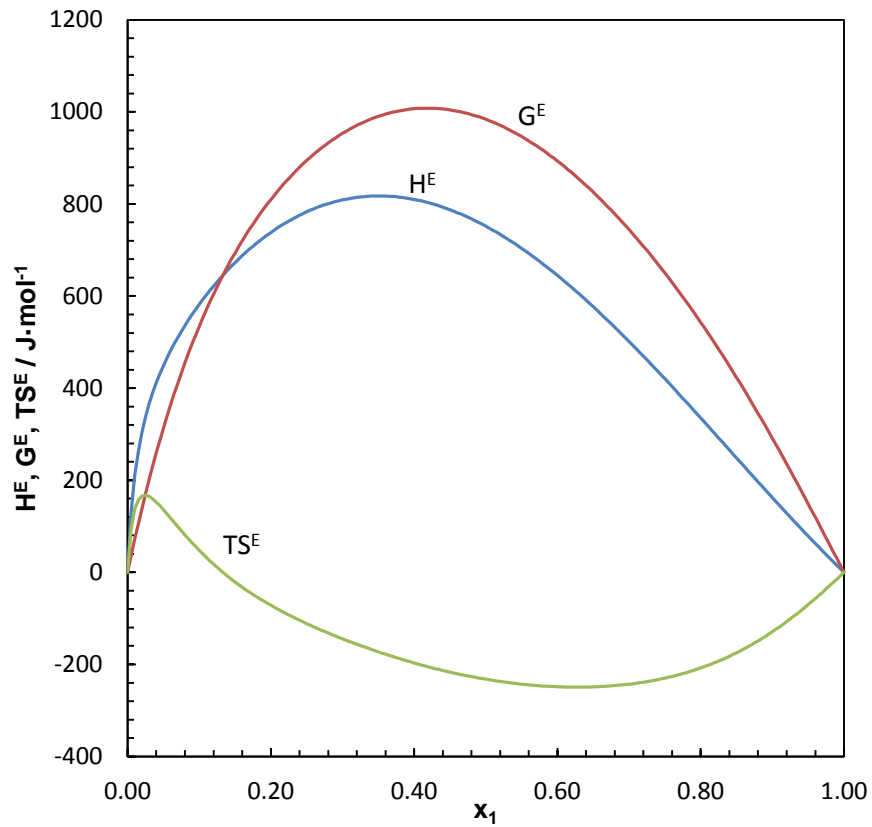


**Figura 6.2.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K. (—) Entalpía de exceso,  $H^E$ ; (—) Energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; (—) función  $TS^E$ .

### 6.2.3. Binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2)

**Tabla 6.3.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) en intervalos regulares de composición. La energía de Gibbs de exceso ha sido calculada con la ecuación de Margules, la entalpía de exceso se ha calculado mediante la ecuación de Redlich-Kister y la entropía de excesos mediante la relación existente entre ambas.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	448.97	313.06	135.91	0.43
0.10	581.90	534.38	47.52	0.15
0.15	672.74	693.72	-20.98	-0.07
0.20	738.27	809.94	-71.68	-0.23
0.25	782.93	894.35	-111.42	-0.36
0.30	808.83	953.30	-144.47	-0.46
0.35	817.40	990.19	-172.79	-0.55
0.40	809.89	1006.83	-196.93	-0.63
0.45	787.54	1004.38	-216.84	-0.69
0.50	751.63	983.88	-232.25	-0.74
0.55	703.53	946.44	-242.92	-0.78
0.60	644.69	893.28	-248.60	-0.79
0.65	576.69	825.57	-248.88	-0.79
0.70	501.21	744.26	-243.05	-0.78
0.75	420.04	649.95	-229.91	-0.73
0.80	335.10	582.89	-207.79	-0.66
0.85	248.41	423.15	-174.74	-0.56
0.90	162.14	291.18	-129.05	-0.41
0.95	78.54	148.69	-70.16	-0.22
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00

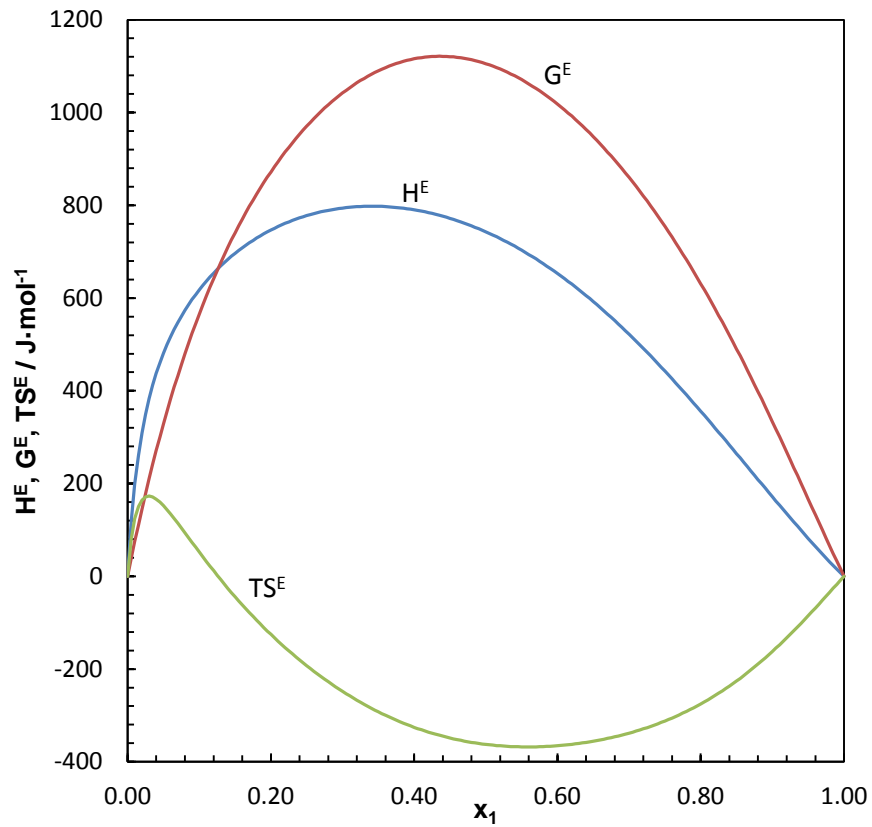


**Figura 6.3.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B03: 1-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K. (—) Entalpía de exceso,  $H^E$ ; (—) Energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; (—) función  $TS^E$ .

### 6.2.4. Binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2)

**Tabla 6.4.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) en intervalos regulares de composición. La energía de Gibbs de exceso ha sido calculada con la ecuación de Margules, la entalpía de exceso se ha calculado mediante la ecuación de Redlich-Kister y la entropía de excesos mediante la relación existente entre ambas.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	480.86	328.50	152.36	0.49
0.10	617.84	565.53	52.31	0.17
0.15	696.50	740.61	-44.11	-0.14
0.20	746.67	872.05	-125.38	-0.40
0.25	777.76	970.61	-192.86	-0.62
0.30	794.06	1042.25	-248.19	-0.79
0.35	797.84	1090.10	-292.25	-0.93
0.40	790.27	1115.85	-325.58	-1.04
0.45	771.88	1120.62	-348.73	-1.11
0.50	742.86	1105.35	-362.49	-1.16
0.55	703.21	1070.98	-367.76	-1.17
0.60	652.97	1018.31	-365.34	-1.17
0.65	592.34	947.94	-355.60	-1.14
0.70	521.84	860.06	-338.22	-1.08
0.75	442.49	754.55	-312.06	-1.00
0.80	355.92	631.17	-275.25	-0.88
0.85	264.53	490.21	-225.69	-0.72
0.90	171.63	333.62	-161.99	-0.52
0.95	81.59	166.59	-85.00	-0.27
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00

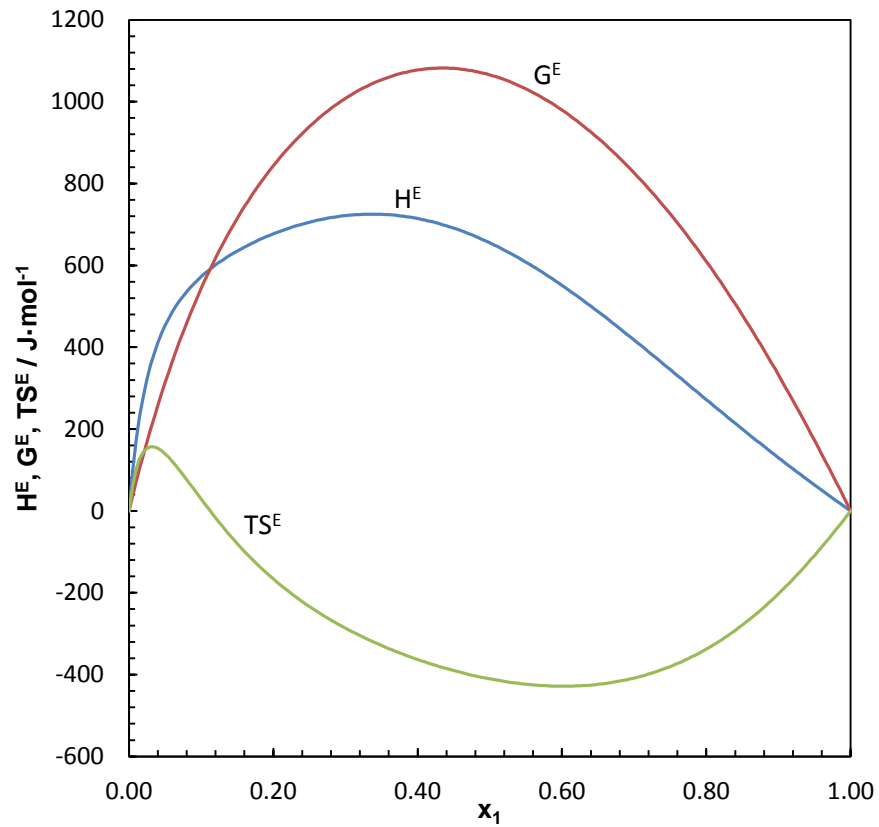


**Figura 6.4.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B04: 1-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K. (—) Entalpía de exceso,  $H^E$ ; (—) Energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; (—) función  $TS^E$ .

### 6.2.5. Binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2)

**Tabla 6.5.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) en intervalos regulares de composición. La energía de Gibbs de exceso ha sido calculada con la ecuación de Margules, la entalpía de exceso se ha calculado mediante la ecuación de Redlich-Kister y la entropía de excesos mediante la relación existente entre ambas.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	452.70	312.91	139.79	0.45
0.10	572.18	543.10	29.08	0.09
0.15	634.92	714.64	-79.72	-0.25
0.20	676.97	843.34	-166.37	-0.53
0.25	705.53	939.15	-233.62	-0.75
0.30	721.56	1008.05	-286.49	-0.91
0.35	724.64	1053.50	-328.86	-1.05
0.40	714.39	1077.45	-363.06	-1.16
0.45	690.94	1081.14	-390.19	-1.25
0.50	655.00	1065.47	-410.47	-1.31
0.55	607.82	1031.29	-423.47	-1.35
0.60	551.12	979.45	-428.34	-1.37
0.65	486.94	910.77	-423.83	-1.35
0.70	417.53	825.94	-408.41	-1.30
0.75	345.13	725.44	-380.31	-1.21
0.80	271.89	609.53	-337.64	-1.08
0.85	199.66	478.35	-278.69	-0.89
0.90	129.87	332.18	-202.31	-0.65
0.95	63.30	171.95	-108.64	-0.35
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00



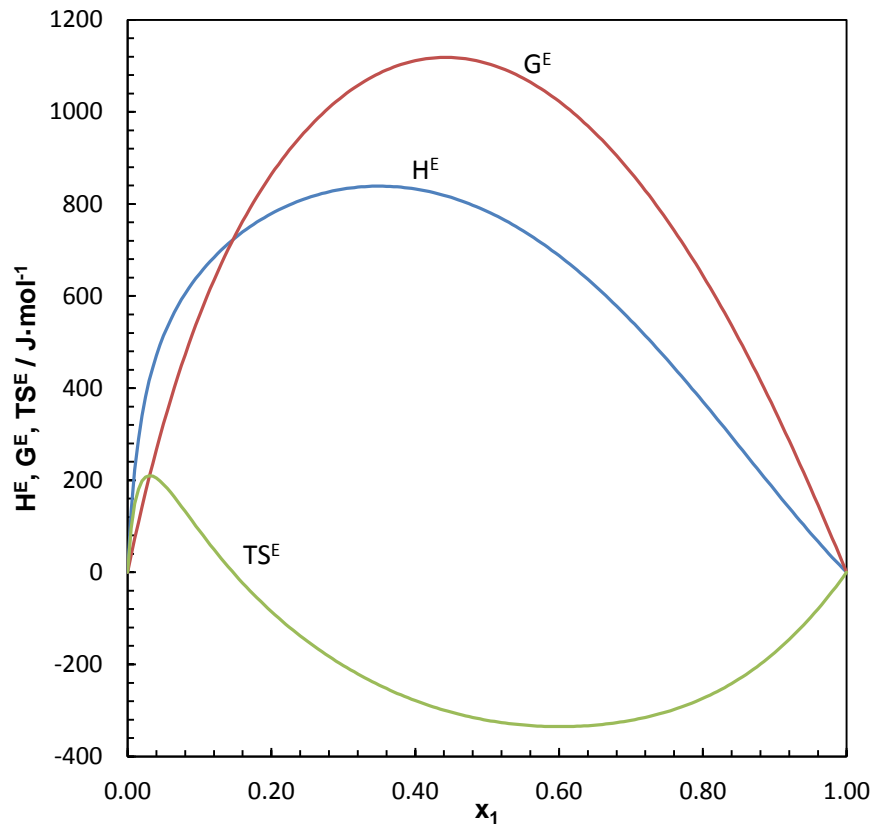
**Figura 6.5.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B05: 1-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K. (—) Entalpía de exceso,  $H^E$ ; (—) Energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; (—) función  $TS^E$ .

### 6.2.6. Binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2)

**Tabla 6.6.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) en intervalos regulares de composición. La energía de Gibbs de exceso ha sido calculada con la ecuación de Margules, la entalpía de exceso se ha calculado mediante la ecuación de Redlich-Kister y la entropía de excesos mediante la relación existente entre ambas.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	513.95	322.85	191.11	0.61
0.10	648.48	558.26	90.21	0.29
0.15	726.90	732.99	-6.08	-0.02
0.20	778.99	864.32	-85.33	-0.27
0.25	813.06	962.91	-149.86	-0.48
0.30	832.45	1034.94	-202.48	-0.65
0.35	838.71	1083.76	-245.05	-0.78
0.40	832.53	1111.15	-278.62	-0.89
0.45	814.21	1118.09	-303.88	-0.97
0.50	783.85	1105.26	-321.41	-1.03
0.55	741.57	1073.28	-331.72	-1.06
0.60	687.60	1022.80	-335.20	-1.07
0.65	622.44	954.40	-331.96	-1.06
0.70	546.94	868.50	-321.56	-1.03
0.75	462.47	765.33	-302.86	-0.97
0.80	370.94	644.87	-273.93	-0.87
0.85	275.02	507.11	-232.09	-0.74
0.90	178.14	352.39	-174.25	-0.56
0.95	84.67	182.15	-97.48	-0.31
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00



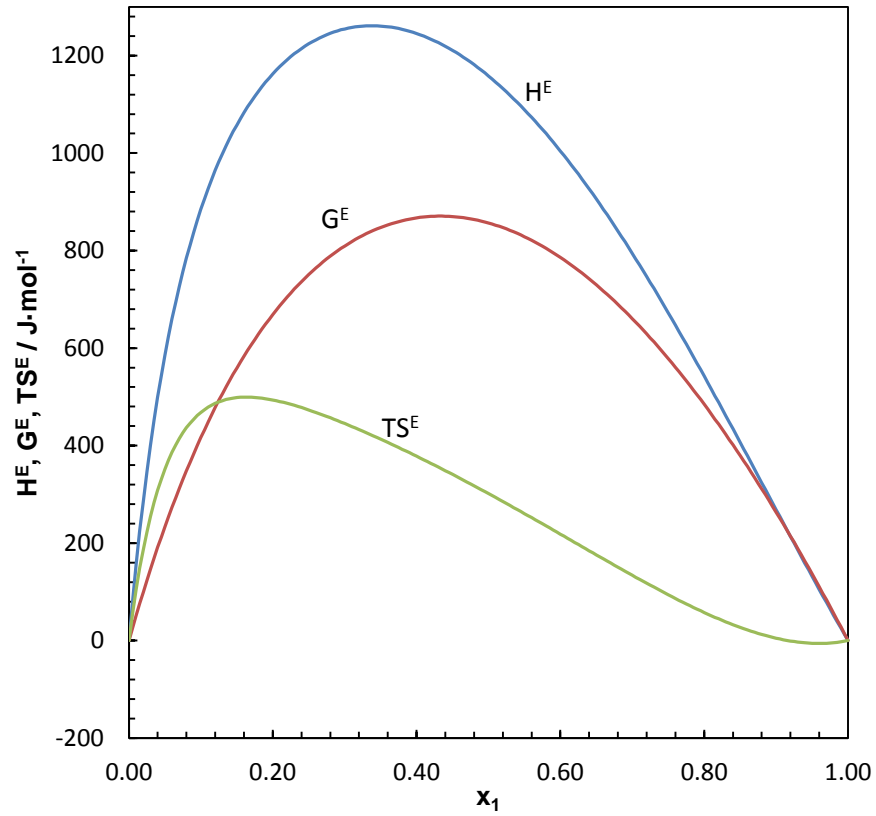


**Figura 6.6.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B06: 1-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K. (—) Entalpía de exceso,  $H^E$ ; (—) Energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; (—) función  $TS^E$ .

### 6.2.7. Binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2)

**Tabla 6.7.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) en intervalos regulares de composición. La energía de Gibbs de exceso ha sido calculada con la ecuación de Margules, la entalpía de exceso se ha calculado mediante la ecuación de Redlich-Kister y la entropía de excesos mediante la relación existente entre ambas.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	585.02	233.32	351.70	1.12
0.10	884.54	416.50	468.04	1.49
0.15	1057.64	559.19	498.46	1.59
0.20	1162.37	668.77	493.60	1.58
0.25	1223.98	750.80	473.18	1.51
0.30	1254.62	809.36	445.27	1.42
0.35	1260.56	847.40	413.16	1.32
0.40	1245.22	867.03	378.19	1.21
0.45	1210.63	869.74	340.88	1.09
0.50	1158.18	856.62	301.56	0.96
0.55	1089.03	828.46	260.57	0.83
0.60	1004.39	785.96	218.43	0.70
0.65	905.60	729.72	175.88	0.56
0.70	794.30	660.35	133.95	0.43
0.75	672.43	578.46	93.97	0.30
0.80	542.32	484.67	57.64	0.18
0.85	406.66	379.56	27.11	0.09
0.90	268.61	263.59	5.02	0.02
0.95	131.72	137.06	-5.34	-0.02
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00

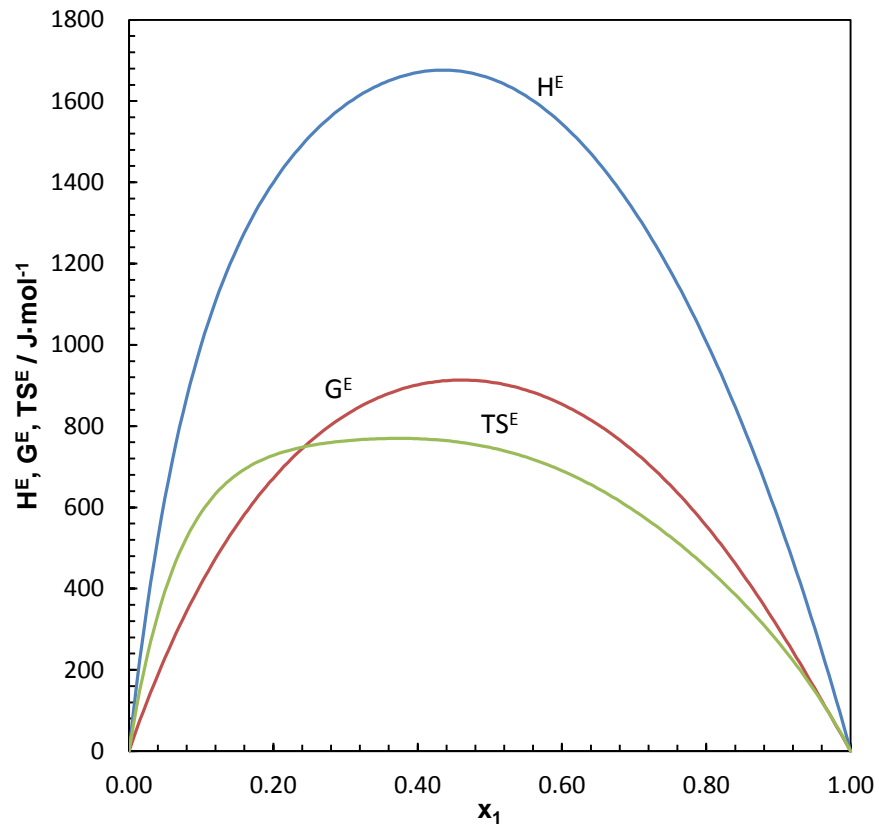


**Figura 6.7.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B07: 1-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K. (—) Entalpía de exceso,  $H^E$ ; (—) Energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; (—) función  $TS^E$ .

### 6.2.8. Binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2)

**Tabla 6.8.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) en intervalos regulares de composición. La energía de Gibbs de exceso ha sido calculada con la ecuación de Margules, la entalpía de exceso se ha calculado mediante la ecuación de Redlich-Kister y la entropía de excesos mediante la relación existente entre ambas.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	623.56	229.66	393.90	1.26
0.10	999.22	412.09	578.13	1.87
0.15	1238.75	557.16	681.60	2.18
0.20	1399.74	671.70	728.04	2.32
0.25	1512.00	760.48	751.52	2.40
0.30	1590.56	826.86	763.70	2.44
0.35	1642.45	873.29	769.17	2.46
0.40	1670.44	901.55	768.89	2.46
0.45	1675.11	912.98	762.13	2.43
0.50	1656.10	908.52	747.57	2.39
0.55	1612.68	888.75	723.94	2.31
0.60	1544.16	853.83	690.33	2.20
0.65	1449.92	803.55	646.37	2.06
0.70	1329.45	737.37	592.07	1.89
0.75	1182.20	654.56	527.64	1.68
0.80	1007.47	554.45	453.02	1.45
0.85	804.12	436.87	367.24	1.17
0.90	570.40	302.80	267.60	0.85
0.95	303.64	155.16	148.47	0.47
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00

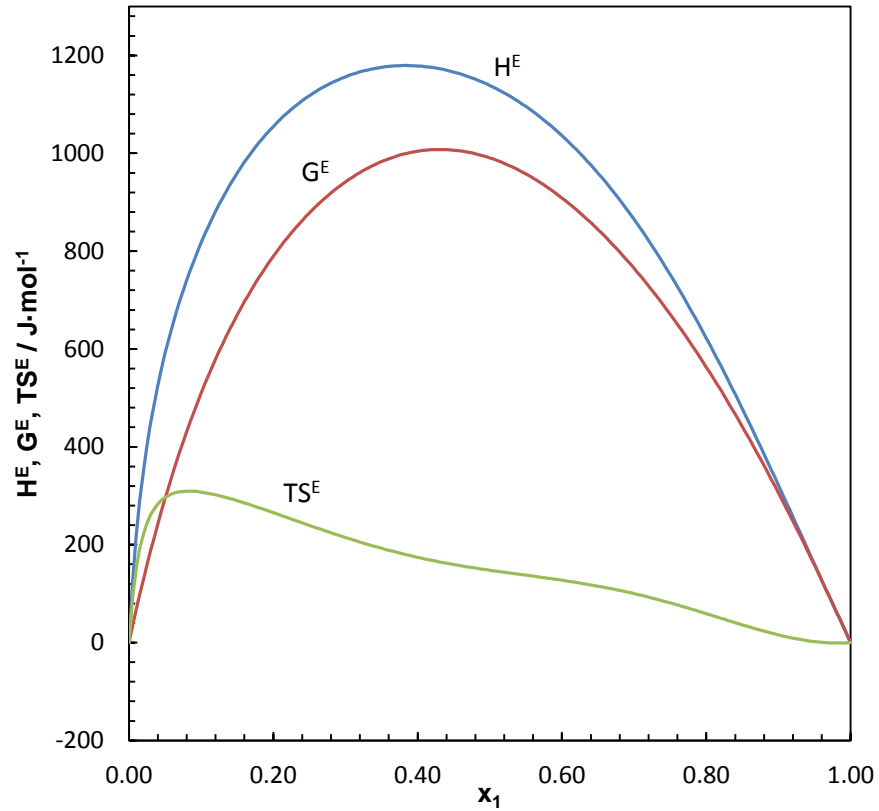


**Figura 6.8.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimetilbenceno (2) a 313.15 K. (—) Entalpía de exceso,  $H^E$ ; (—) Energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; (—) función  $TS^E$ .

### 6.2.9. Binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2)

**Tabla 6.9.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) en intervalos regulares de composición. La energía de Gibbs de exceso ha sido calculada con la ecuación de Margules, la entalpía de exceso se ha calculado mediante la ecuación de Redlich-Kister y la entropía de excesos mediante la relación existente entre ambas.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	590.61	293.99	296.62	0.95
0.10	817.09	509.53	307.56	0.98
0.15	959.55	669.63	289.92	0.93
0.20	1054.82	789.35	265.47	0.85
0.25	1117.67	878.11	239.56	0.76
0.30	1156.30	941.56	214.74	0.69
0.35	1175.64	982.97	192.68	0.62
0.40	1178.48	1004.21	174.27	0.56
0.45	1166.06	1006.48	159.57	0.51
0.50	1138.59	990.73	147.86	0.47
0.55	1095.55	957.81	137.74	0.44
0.60	1036.09	908.61	127.48	0.41
0.65	959.29	843.94	115.34	0.37
0.70	864.54	764.49	100.04	0.32
0.75	751.83	670.73	81.10	0.26
0.80	622.06	562.89	59.17	0.19
0.85	477.37	441.11	36.25	0.12
0.90	321.42	305.73	15.69	0.05
0.95	159.74	157.81	1.93	0.01
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00



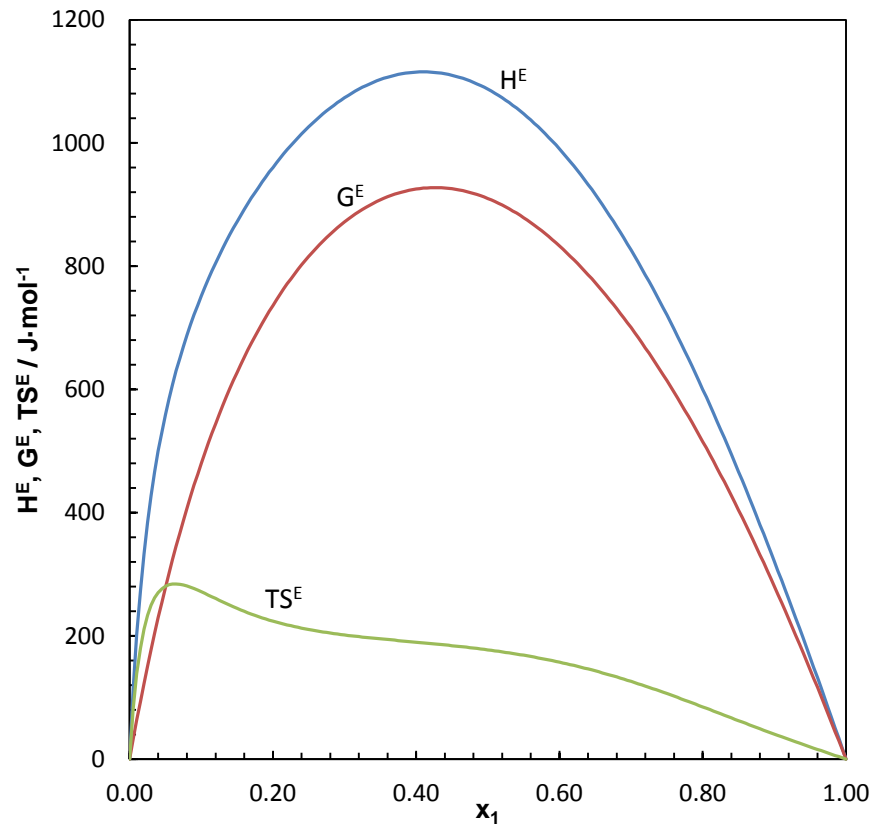
**Figura 6.9.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K. (—) Entalpía de exceso,  $H^E$ ; (—) Energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; (—) función  $TS^E$ .

### 6.2.10. Binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2)

**Tabla 6.10.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) en intervalos regulares de composición. La energía de Gibbs de exceso ha sido calculada con la ecuación de Margules, la entalpía de exceso se ha calculado mediante la ecuación de Redlich-Kister y la entropía de excesos mediante la relación existente entre ambas.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	558.91	278.41	280.49	0.90
0.10	751.71	480.00	271.71	0.87
0.15	872.39	627.65	244.74	0.78
0.20	960.346	736.46	224.00	0.72
0.25	1026.36	815.98	210.38	0.67
0.30	1073.49	871.96	201.53	0.64
0.35	1102.99	907.76	195.23	0.62
0.40	1115.13	925.30	189.83	0.61
0.45	1109.94	925.76	184.18	0.59
0.50	1087.37	910.01	177.35	0.57
0.55	1047.46	878.85	168.61	0.54
0.60	990.39	833.03	157.36	0.50
0.65	916.51	773.29	143.22	0.46
0.70	826.35	700.24	126.11	0.40
0.75	720.66	614.27	106.39	0.34
0.80	600.37	515.58	84.79	0.27
0.85	466.67	404.25	62.42	0.20
0.90	320.93	280.46	40.47	0.13
0.95	164.76	145.00	19.76	0.06
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00



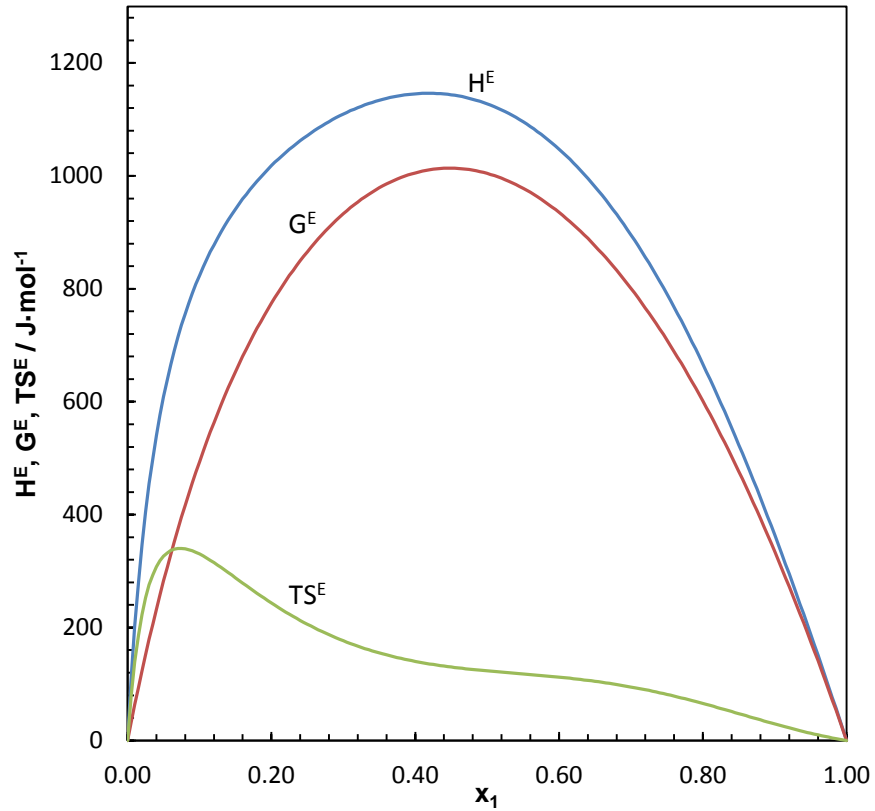


**Figura 6.10.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B10: 2-Pentanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K. (—) Entalpía de exceso,  $H^E$ ; (—) Energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; (—) función  $TS^E$ .

### 6.2.11. Binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2)

**Tabla 6.11.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) en intervalos regulares de composición. La energía de Gibbs de exceso ha sido calculada con la ecuación de Margules, la entalpía de exceso se ha calculado mediante la ecuación de Redlich-Kister y la entropía de excesos mediante la relación existente entre ambas.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	608.35	282.47	325.87	1.04
0.10	823.08	493.61	329.47	1.05
0.15	940.23	653.16	287.07	0.92
0.20	1016.60	774.37	242.23	0.78
0.25	1070.23	865.84	204.39	0.66
0.30	1107.97	932.92	175.05	0.56
0.35	1132.34	978.78	153.56	0.49
0.40	1145.39	1005.30	138.59	0.44
0.45	1142.12	1013.58	128.54	0.41
0.50	1126.02	1004.33	121.69	0.39
0.55	1094.35	978.07	116.28	0.37
0.60	1045.84	935.21	110.63	0.35
0.65	979.38	876.05	103.33	0.33
0.70	894.08	800.74	93.34	0.30
0.75	789.47	709.22	80.25	0.26
0.80	665.55	601.23	64.32	0.21
0.85	522.93	476.38	46.55	0.15
0.90	362.91	334.33	28.58	0.09
0.95	187.60	175.18	12.42	0.04
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00

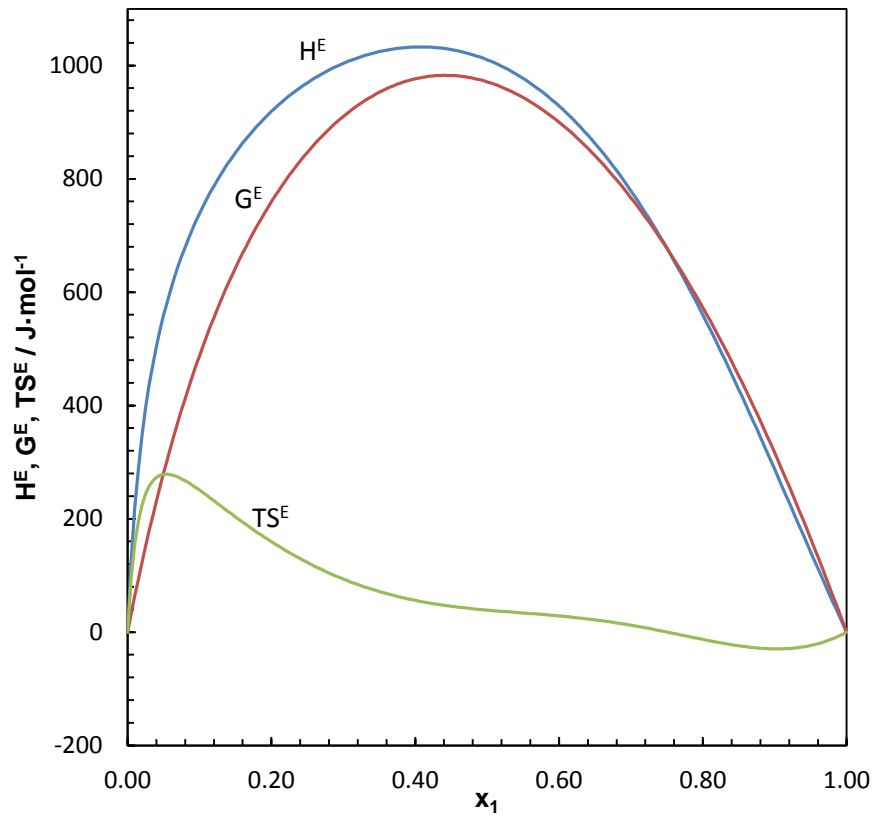


**Figura 6.11.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B11: 2-Pentanol (1) + Heptano (2) a 313.15 K. (—) Entalpía de exceso,  $H^E$ ; (—) Energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; (—) función  $TS^E$ .

### 6.2.12. Binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2)

**Tabla 6.12.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) en intervalos regulares de composición. La energía de Gibbs de exceso ha sido calculada con la ecuación de Margules, la entalpía de exceso se ha calculado mediante la ecuación de Redlich-Kister y la entropía de excesos mediante la relación existente entre ambas.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	559.10	280.76	278.34	0.89
0.10	738.53	487.92	250.61	0.80
0.15	846.12	642.78	203.34	0.65
0.20	918.91	759.39	159.52	0.51
0.25	969.50	846.68	122.81	0.39
0.30	1003.72	910.07	93.65	0.30
0.35	1024.39	952.72	71.67	0.23
0.40	1032.53	976.43	56.09	0.18
0.45	1028.02	982.31	45.70	0.15
0.50	1010.01	971.12	38.89	0.12
0.55	977.26	943.47	33.79	0.11
0.60	928.46	899.91	28.56	0.09
0.65	862.51	840.88	21.63	0.07
0.70	778.80	766.67	12.14	0.04
0.75	677.48	677.30	0.18	0.00
0.80	559.74	572.60	-12.85	-0.04
0.85	428.09	452.26	-24.17	-0.08
0.90	286.61	316.15	-29.54	-0.09
0.95	141.23	164.77	-23.54	-0.08
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00

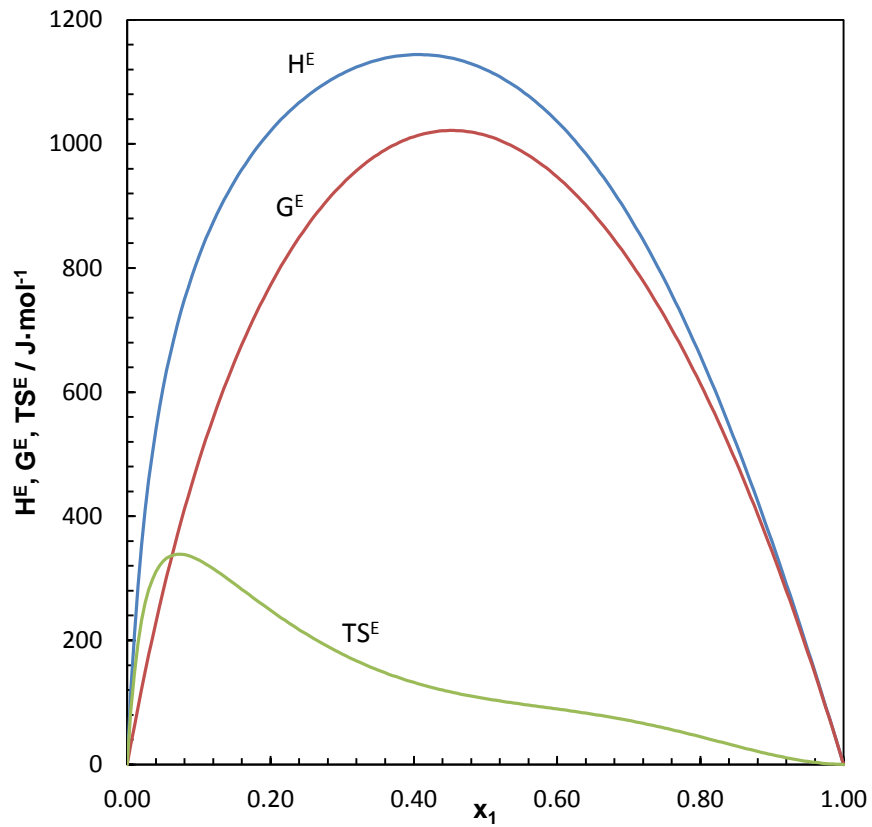


**Figura 6.12.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B12: 2-Pentanol (1) + Hexano (2) a 313.15 K. (—) Entalpía de exceso,  $H^E$ ; (—) Energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; (—) función  $TS^E$ .

### 6.2.13. Binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2)

**Tabla 6.13.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) en intervalos regulares de composición. La energía de Gibbs de exceso ha sido calculada con la ecuación de Margules, la entalpía de exceso se ha calculado mediante la ecuación de Redlich-Kister y la entropía de excesos mediante la relación existente entre ambas.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	606.41	278.94	327.48	1.05
0.10	818.64	489.27	329.37	1.05
0.15	940.38	649.63	290.74	0.93
0.20	1020.85	772.55	248.30	0.79
0.25	1076.17	866.10	210.06	0.67
0.30	1113.26	935.34	177.92	0.57
0.35	1135.38	983.27	152.11	0.49
0.40	1143.84	1011.68	132.16	0.42
0.45	1138.85	1021.64	117.21	0.37
0.50	1119.90	1013.83	106.07	0.34
0.55	1086.09	988.79	97.30	0.31
0.60	1036.30	946.90	89.40	0.29
0.65	969.39	888.45	80.94	0.26
0.70	884.41	813.52	70.89	0.23
0.75	780.70	721.97	58.73	0.19
0.80	658.07	613.42	44.66	0.14
0.85	516.99	487.29	29.70	0.09
0.90	358.67	343.02	15.65	0.05
0.95	185.27	180.38	4.89	0.02
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00



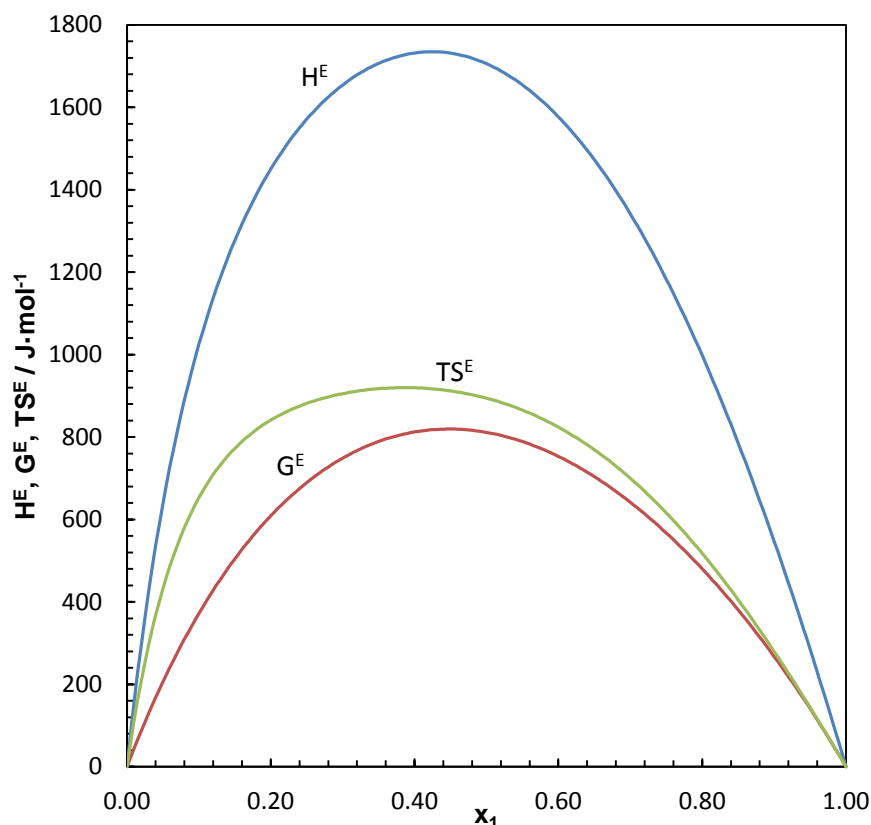
**Figura 6.13.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B13: 2-Pentanol (1) + Isoctano (2) a 313.15 K. (—) Entalpía de exceso,  $H^E$ ; (—) Energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; (—) función  $TS^E$ .

### 6.2.14. Binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2)

**Tabla 6.14.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) en intervalos regulares de composición. La energía de Gibbs de exceso ha sido calculada con la ecuación de Margules, la entalpía de exceso se ha calculado mediante la ecuación de Redlich-Kister y la entropía de excesos mediante la relación existente entre ambas.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	637.95	205.98	431.97	1.38
0.10	1024.30	371.79	652.51	2.08
0.15	1276.80	504.35	772.45	2.47
0.20	1449.93	608.91	841.02	2.69
0.25	1570.95	689.40	881.55	2.82
0.30	1654.01	748.76	905.25	2.89
0.35	1706.40	789.18	917.22	2.93
0.40	1731.66	812.29	919.37	2.94
0.45	1731.28	819.34	911.94	2.91
0.50	1705.57	811.31	894.27	2.86
0.55	1654.27	788.96	865.30	2.76
0.60	1576.85	752.94	823.91	2.63
0.65	1472.78	703.74	769.05	2.46
0.70	1341.66	641.74	699.92	2.24
0.75	1183.31	567.19	616.11	1.97
0.80	997.83	480.15	517.68	1.65
0.85	785.70	380.47	405.23	1.29
0.90	547.78	267.74	280.03	0.89
0.95	285.31	141.27	144.04	0.46
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00





**Figura 6.14.** Funciones molares de exceso para el sistema binario B14: 2-Pentanol (1) + Tolueno (2) a 313.15 K. (—) Entalpía de exceso,  $H^E$ ; (—) Energía de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; (—) función  $TS^E$ .

### 6.3. Discusión de los resultados

El comportamiento de la energía de Gibbs de exceso y de la entalpía de exceso, de los sistemas binarios estudiados y discutidos anteriormente, presentan todos ellos una desviación positiva con respecto a la idealidad, obteniendo un comportamiento endotérmico de las mezclas alcohol (1) + hidrocarburo (2). En términos de energía de Gibbs de exceso, estas no presentan grandes variaciones en el valor de los máximos, obteniéndose dicho máximo cerca de la composición equimolar. Por otro lado, existe un amplio rango de variación en la entalpía de mezcla, siendo mayor para los sistemas formados por 2-Pentanol en comparación con los sistemas binarios que contienen 1-Pentanol.

La combinación de ambas propiedades de exceso, dará como resultado distintos comportamientos de las mezclas dependiendo del alcohol y el hidrocarburo que lo forme.

Analizando las entropías de exceso calculadas, los sistemas formados por 2-Pentanol (1) + Hidrocarburo (2) son siempre positivas a excepción del sistema binario formado por hexano, que en la región rica en el alcohol ( $x_1=0.80$ ) se obtienen valores negativos, con un mínimo de  $TS^E=-30 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a la composición de  $x_1=0.90$ . Para los sistemas formados por 1,2,4-Trimetilbenceno y Tolueno, se obtiene el mayor valor de la entropía de exceso de  $765 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $919 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a la composición de  $x_1=0.35$  y  $x_1=0.40$  respectivamente. Para los demás hidrocarburos estudiados el máximo de la función  $TS^E$  es menor (desde 278 a  $329 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y siempre situado cerca del hidrocarburo puro ( $x_1=0.05$  a  $0.10$ ). Estos valores se obtienen debido a que la entalpía de exceso es mayor que la energía de Gibbs de exceso.

Sin embargo, para el comportamiento de las mezclas formadas por el 1-Pentanol, sólo con los hidrocarburos aromáticos (1,2,4-Trimetilbenceno y Tolueno) la entalpía de exceso es mayor que la energía de Gibbs de exceso, obteniendo entropías positivas entre  $x_1=0.70$  y  $0.90$  respectivamente y después caen a valores negativos. El máximo valor de  $TS^E$  es  $397 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a la composición de  $x_1=0.20$  para el 1,2,4-Trimetilbenceno y de  $500 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  la composición de  $x_1=0.15$  para el tolueno. Para los demás hidrocarburos, la entropía de exceso es negativa debido a que la entalpía de exceso es menor que la energía de Gibbs de exceso, obteniendo los mínimos valores de  $TS^E$  en el rango desde  $-149 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $x_1=0.65$  para el Ciclohexano hasta  $-428 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $x_1=0.60$  para el Hexano.

## Capítulo 7

# DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA ENTALPÍA DE MEZCLA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE MONOETANOLAMINA + CO<sub>2</sub> MEDIANTE UN CALORÍMETRO DE FLUJO

7.1. Introducción.....	241
7.2. Relación de productos utilizados.....	241
7.3. Descripción de la técnica calorimétrica.....	242
7.3.1. Puesta en marcha y calibración del equipo.....	244
7.4. Resultados experimentales obtenidos con el calorímetro de flujo.....	248
7.5. Discusión de los resultados.....	260
7.6. Referencias.....	261



## 7.1. Introducción

En la actualidad, el estudio de las sustancias capaces de absorber el CO<sub>2</sub> de una corriente de gases de combustión y su posterior desorción son de gran importancia para la captura y almacenamiento del CO<sub>2</sub>. Debido a la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, una de las soluciones consideradas es la extracción del CO<sub>2</sub> para posteriormente inyectarlo en antiguos yacimientos de gas o petróleo, o para mejorar la tasa de recuperación de pozos petrolíferos próximos a su agotamiento. De esta manera no se liberaría CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

Los compuestos utilizados para este fin son las soluciones acuosas de aminas, haciéndose necesaria la obtención de medidas experimentales precisas de sus propiedades termodinámicas para poder entender su comportamiento en las diferentes condiciones de operación. Una vez obtenidos estos datos de la energía de absorción y desorción del CO<sub>2</sub> en la solución acuosa y el límite de solubilidad del CO<sub>2</sub> en la fase líquida a diferentes condiciones de operación (presión, temperatura y composición) se podrá realizar un modelo capaz de predecir dichas propiedades.

Con el fin de comenzar en nuestro laboratorio con el estudio de estas soluciones acuosas se realizó una estancia en el Instituto de Química de Clermont-Ferrand (ICCF) para el aprendizaje y posterior implementación de la técnica para la medición de las entalpías de mezcla de soluciones acuosas de aminas y CO<sub>2</sub> (agua + amina + CO<sub>2</sub>).

Durante la estancia se ha medido una solución acuosa de mono etanol amina + CO<sub>2</sub> (MEA) en las condiciones de composición, presión y temperatura dadas en la tabla 7.1.

**Tabla 7.1.** Condiciones de medida de la solución acuosa de MEA.

Composición / % peso	Temperatura / K	Presión / MPa
30	353.15	0.5
30	393.15	0.5
30	353.15	1.5
30	393.15	1.5
40	353.15	0.5
40	393.15	0.5
40	353.15	1.5
40	393.15	1.5

## 7.2. Relación de productos utilizados

La MEA ha sido comprada a Sigma-Aldrich con la mayor pureza posible ( $\geq 98\%$ ), el CO<sub>2</sub> proviene de la marca Saga y con una pureza del 99.998%. El agua utilizada para realizar las soluciones acuosas, se purifica, desioniza y desgasifica en el propio laboratorio antes de ser usada. Las soluciones acuosas se preparan por pesada en balanzas de precisión.

También es necesario conocer los datos de densidad de las soluciones acuosas para convertir los flujos volumétricos que proporcionan las bombas de inyección a flujos molares. Estas densidades están medidas mediante un densímetro de tubo vibrante (Anton Paar DMA 512). Los datos de densidad relativos a las distintas soluciones acuosas de MEA se muestran en la tabla 7.2.

**Tabla 7.2.** Densidad experimental de las soluciones acuosas de MEA al 30% y 40% en peso.

Temperatura / K	Presión / MPa	Densidad / kg · m <sup>-3</sup>
<b>MEA 30% peso</b>		
303.15	0.5	1010.30 <sup>a</sup>
303.15	1.5	1010.70 <sup>a</sup>
<b>MEA 40% peso</b>		
303.15	0.5	1015.13 <sup>a</sup>
303.15	1.5	1015.51 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Referencia [1]

### 7.3. Descripción de la técnica calorimétrica

Las entalpías de mezcla se han medido mediante una celda de flujo adaptada a un calorímetro Setaram BT2.15 [2], siendo este un calorímetro diferencial, en el cuál, todo el calor puesto en juego se transmite por conducción. El sistema consta de dos bombas tipo jeringa (ISCO 100 DM) utilizadas para inyectar flujos constantes a la celda de medida. Una de las bombas se carga con la solución acuosa de MEA y la otra se carga con CO<sub>2</sub> puro. Ambas bombas están termostalizadas a 30 °C mediante un baño isoterma (Julabo F12-EH).

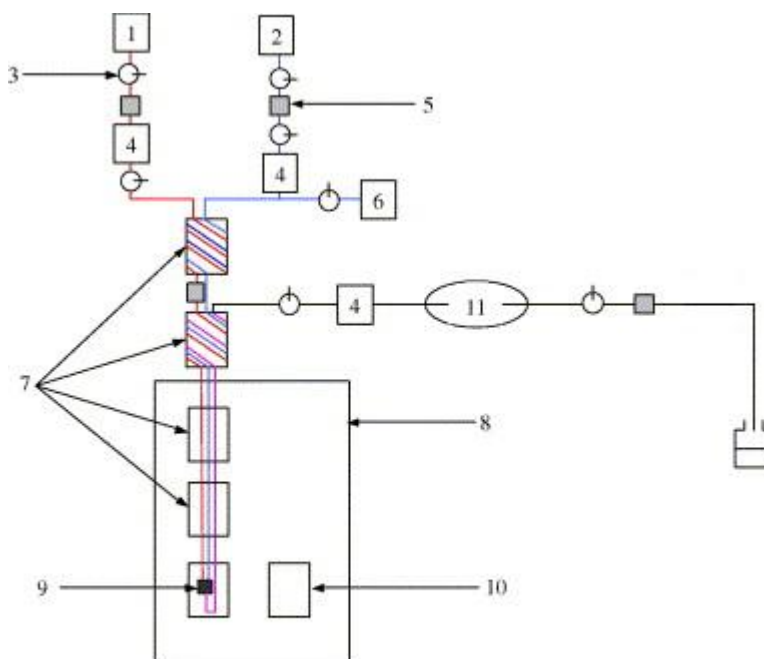
Para realizar el control de la temperatura, el calorímetro dispone de cuatro precalentadores, que se programan en función de la temperatura a la cual se van a realizar las medidas experimentales. Los dos primeros se utilizan para precalentar los fluidos inyectados y llevarlos a la temperatura lo más próxima posible a la temperatura de operación. Los otros dos precalentadores son los que controlan la temperatura en el propio calorímetro, manteniéndola constante en las condiciones de medida y asegurando que los fluidos entren a la celda de medida en las condiciones de temperatura del experimento. Estos dos últimos precalentadores están controlados mediante un controlador propio de la casa Setaram. En la figura 7.1 se muestra un esquema del calorímetro diferencial de flujo.

El control de la presión se realiza mediante un cilindro presurizado con nitrógeno al final de la línea, con el suficiente volumen para mantener la presión constante durante todo el experimento. La presión del sistema se mide mediante medidores de presión electrónicos de la marca Druck situado a la salida del calorímetro.

Para finalizar, la entalpía de mezcla se mide mediante una celda de flujo donde se realiza la mezcla de los dos fluidos, en este caso la solución acuosa de MEA y el CO<sub>2</sub>. La energía liberada o absorbida durante el proceso de mezcla se capta mediante una termopila situada en toda la longitud de la celda de medida. La termopila está formada por un gran número de

termopares en serie que a su vez están conectados a un multímetro. De esta manera la suma de todas las señales dadas por los termopares se leen en el multímetro (mV).

Una vez obtenida la señal proporcionada por el multímetro, calculando los flujos totales de los fluidos y una constante de calibración obtenida previamente, podemos calcular la entalpía de mezcla a presión y temperatura constantes.



**Figura 7.1.** Esquema de funcionamiento del calorímetro. (1) Bomba de CO<sub>2</sub>; (2) Bomba de líquido; (3) Válvula; (4) Medidores de presión; (5) Válvula antirretorno; (6) Purga; (7) Precalentadores; (8) Calorímetro Setaram; (9) Punto de mezcla; (10) Celda de referencia; (11) Volumen de control.

La entalpía de mezcla se calcula en función del índice de carga de CO<sub>2</sub>,  $\alpha$ , definido como la relación entre los moles totales de CO<sub>2</sub> dividido entre los moles totales de MEA (moles de CO<sub>2</sub> / moles MEA). Para obtener la entalpía de mezcla con la ecuación 7.1, se utilizan los datos proporcionados por la termopila  $S_M$  y  $S_{BL}$  (mV) y los flujos molares de CO<sub>2</sub> y de amina.

$$\Delta H_s = \frac{(S_M - S_{BL})}{E\dot{n}} \quad (7.1)$$

Donde  $S_M$  representa la señal de la termopila durante el proceso de mezcla,  $S_{BL}$  es la línea base obtenida cuando solo circula la fase acuosa a través del calorímetro,  $E$  es el coeficiente de sensibilidad de la termopila obtenido por calibración química y  $\dot{n}$  es el flujo molar total que circula por la celda de medida.

Las incertidumbres debidas al cálculo experimental de la entalpía de mezcla, se realizan mediante una estimación estadística del error esperado en la determinación del coeficiente de sensibilidad  $E$ , el flujo molar y el debido a la señal de la termopila. La estabilidad en el voltaje debida a la señal proporcionada por la termopila ( $S_M - S_{BL}$ ) es mejor que 0.1mV. Las

incertidumbres en el flujo molar de gas son menores al 0.3% a 5 MPa y menores al 3% a 0.2 MPa, el valor de estas incertidumbres tiene una gran dependencia con la precisión volumétrica de las bombas utilizadas y de la determinación de las densidades de los fluidos. También se ha estimado la incertidumbre debida al coeficiente de sensibilidad E, siendo esta del 2%.

### 7.3.1. Puesta en marcha y calibración del equipo

Antes de comenzar a medir y calibrar el equipo, es necesario realizar una serie de operaciones para la puesta en marcha. En este tipo de calorímetros, la línea base cambia cuando aumenta el flujo inyectado por las bombas, para minimizar este efecto hay que configurar adecuadamente los dos primeros precalentadores para obtener la mínima diferencia en la señal dada por la termopila cuando se van aumentando los flujos inyectados. El fluido de trabajo usado para esta parte es agua [3], en la tabla 7.3 está recogida la configuración óptima de estos precalentadores.

**Tabla 7.3.** Configuración óptima de los precalentadores.

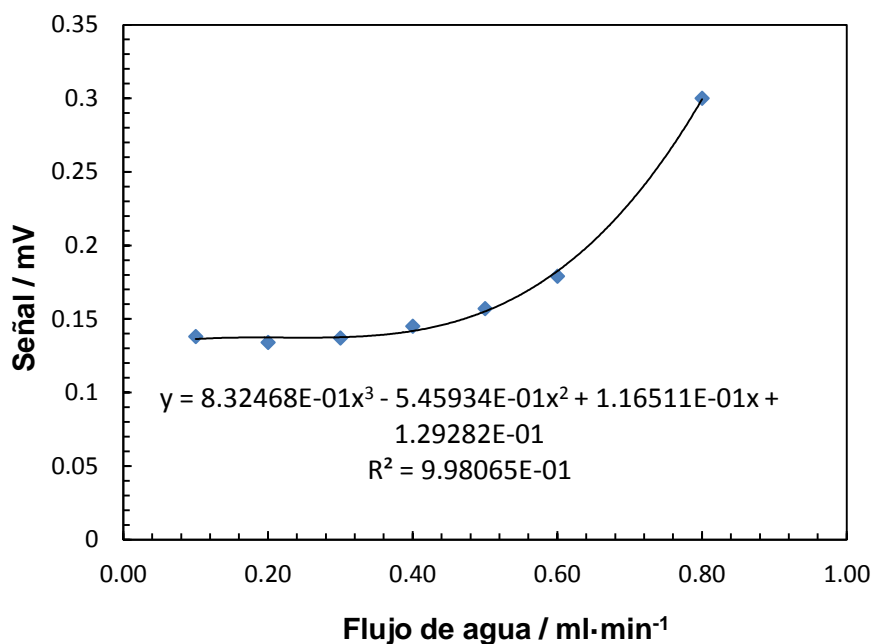
Temperatura del calorímetro / °C	Precalentador 1 / °C	Precalentador 2 / °C
80.00	79.00	80.40
120.00	118.57	120.40

Una vez que se han configurado correctamente los precalentadores, se miden una serie de puntos aumentando el volumen inyectado y anotando la señal dada por la termopila. Una vez obtenidos, se representan en una gráfica y se ajustan los puntos a una ecuación polinómica de tercer grado, que posteriormente utilizaremos para calcular la línea base ( $S_{BL}$ ). En la tabla 7.4 y las figuras 7.2 y 7.3 se pueden ver el ajuste de la línea base para cada temperatura de operación.

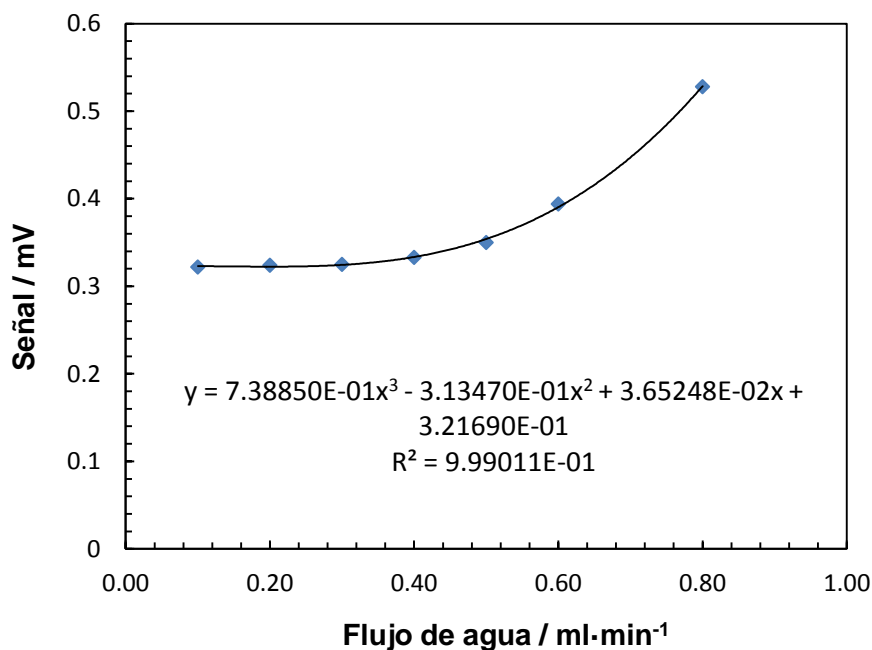
**Tabla 7.4.** Señal de la termopila a diferentes temperaturas y volúmenes de inyección de agua.

Flujo de agua / ml·min <sup>-1</sup>	Temperatura / K	
	353.15	393.15
Señal / mV		
0.1000	0.138	0.322
0.2000	0.134	0.324
0.3000	0.137	0.325
0.4000	0.145	0.333
0.5000	0.157	0.350
0.6000	0.179	0.394
0.8000	0.300	0.528





**Figura 7.2.** Línea base  $S_{BL}$  y su ajuste a 353.15 K; (♦) Datos experimentales  $S_{BL}$ ; (—) Ajuste mediante una ecuación polinómica de tercer grado.



**Figura 7.3.** Línea base  $S_{BL}$  y su ajuste a 393.15 K; (♦) Datos experimentales  $S_{BL}$ ; (—) Ajuste mediante una ecuación polinómica de tercer grado.

El coeficiente de sensibilidad de la termopila ( $E / \text{mV} \cdot \text{mW}^{-1}$ ) se determina por calibración química, utilizando un sistema de referencia ampliamente conocido y con suficientes datos bibliográficos de su entalpía de exceso. El sistema utilizado para la calibración es el etanol + agua a las temperaturas de operación del calorímetro, en este caso 353.15 K y 393.15 K.

Este coeficiente de sensibilidad de la termopila se calcula de la siguiente manera:

- Se calcula la línea base ( $S_{BL}$ ) para cada punto a partir de la ecuación obtenida y la suma de los flujos molares dados por cada bomba.
- Se obtiene la señal de la termopila ( $S_M$ ) para cada punto del sistema de referencia utilizado para la calibración (etanol (1) + agua (2)). En este caso se ha realizado desde  $x_1=0$  hasta  $x_1=0.6$  a las temperaturas de 353.15 K y 393.15 K.
- Se calcula el coeficiente de sensibilidad,  $E$ , para cada punto siguiendo la ecuación 7.2, con los datos bibliográficos de la entalpía de exceso del sistema etanol + agua a la presión y temperatura del calorímetro.
- Para obtener el coeficiente de sensibilidad global, se realiza una media de todos los coeficientes obtenidos para cada punto. Este dato es el que utilizaremos como calibración del equipo y servirá para calcular la entalpía de mezcla de los siguientes sistemas a medir.

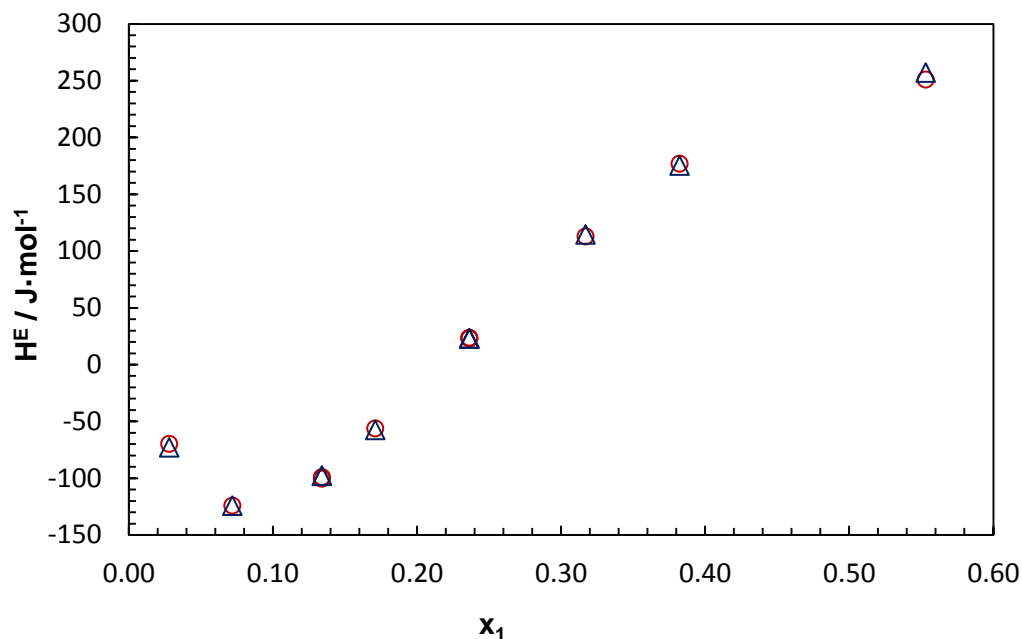
$$E = \frac{S_M - S_{BL}}{\frac{H_{Biblio}^E (\dot{n}_1 + \dot{n}_2)}{1000}} \quad (7.2)$$

Donde  $S_{BL}$  y  $S_M$  son las señales dadas por la termopila en mV,  $H_{Biblio}^E$  son los datos bibliográficos de la entalpía de exceso del sistema etanol + agua en las condiciones de operación dados en  $J \cdot mol^{-1}$  y  $\dot{n}_1$  y  $\dot{n}_2$  es el flujo molar, en  $mol \cdot s^{-1}$ , proporcionado por las bombas de inyección, dándonos como resultado el coeficiente de sensibilidad  $E$  en  $mV \cdot mW^{-1}$ .

En las tablas 7.5 y 7.6, se muestran los datos de calibración del calorímetro de flujo, dando la entalpía experimental una vez realizada la calibración y su comparación con los datos bibliográficos [4] [5]. En las figuras 7.4 y 7.5 se pueden ver la comparación entre la entalpía experimental y la obtenida en la bibliografía.

**Tabla 7.5.** Datos experimentales y bibliográficos [4] de la entalpía de exceso para el sistema etanol (1) + agua (2) a 353.15 K y 1.1 MPa.

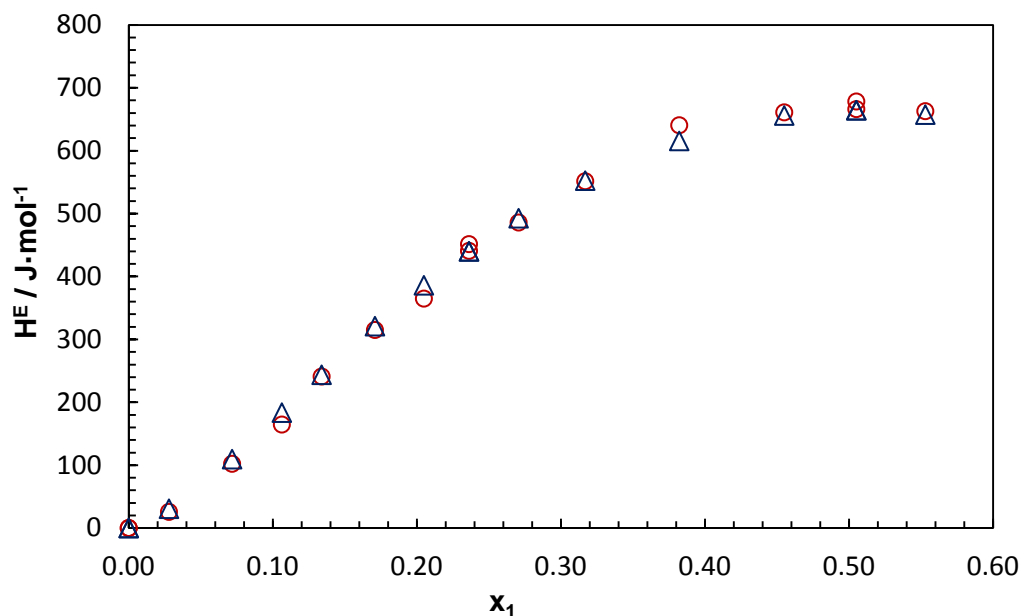
$x_1$	$H_{exp}^E / J \cdot mol^{-1}$	$H_{biblio}^E / J \cdot mol^{-1}$	$(H_{exp}^E - H_{biblio}^E)$
0.0280	-69.75	-72.80	3.04
0.0718	-124.11	-124.19	0.08
0.1339	-98.99	-97.82	-1.17
0.1339	-100.41	-97.82	-2.59
0.1709	-56.17	-57.49	1.33
0.2362	23.67	23.01	0.66
0.2362	23.17	23.01	0.16
0.2362	23.17	23.01	0.16
0.3169	112.84	114.61	-1.77
0.3822	176.91	175.25	1.66
0.5530	250.99	257.12	-6.13



**Figura 7.4.** Calibración química del sistema etanol (1) + agua (2) a 353.15 K y 1.1 MPa; ( $\Delta$ ) Datos bibliográficos; ( $\circ$ ) Datos experimentales.

**Tabla 7.6.** Datos experimentales y bibliográficos [5] de la entalpía de exceso para el sistema etanol (1) + agua (2) a 393.15 K y 1.0 MPa.

$x_1$	$H^E_{\text{exp}} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H^E_{\text{bibl}} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$(H^E_{\text{exp}} - H^E_{\text{bibl}})$
0.0279	25.67	30.69	-5.03
0.0718	102.15	109.52	-7.37
0.1063	164.55	183.48	-18.93
0.1339	240.92	243.69	-2.76
0.1709	314.90	320.95	-6.06
0.2049	364.78	385.94	-21.16
0.2362	451.40	439.91	11.48
0.2362	440.74	439.91	0.82
0.2707	485.76	492.57	-6.82
0.3169	551.42	552.28	-0.86
0.4551	660.92	655.86	5.06
0.5051	666.04	664.27	1.77
0.5051	678.20	664.27	13.93
0.5530	662.78	657.33	5.45



**Figura 7.5.** Calibración química del sistema etanol (1) + agua (2) a 393.15 K y 1.0 MPa; ( $\Delta$ ) Datos bibliográficos; ( $\circ$ ) Datos experimentales.

Siempre que se cambie la temperatura de operación del calorímetro se ha de realizar la configuración de los precalentadores y la calibración química, para obtener los nuevos coeficientes de sensibilidad. Los coeficientes de sensibilidad utilizados para este trabajo se resumen en la tabla 7.7.

**Tabla 7.7.** Coeficientes de sensibilidad utilizados para este trabajo.

T / K	E / mV·mW <sup>-1</sup>
353.15	-0.04986
393.15	-0.03978

#### 7.4. Resultados experimentales obtenidos con el calorímetro de flujo.

Se ha realizado la medida de la entalpía de mezcla del CO<sub>2</sub> en una solución acuosa de MEA a dos composiciones (30% y 40% en peso), dos temperaturas (353.15 K y 393.15 K) y dos presiones diferentes (0.5 MPa y 1.5 MPa).

En las tablas 7.8, 7.9, 7.10 y 7.11 además de en las figuras 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10, 7.11, 7.12 y 7.13 se representan los datos obtenidos de la entalpía de mezcla por mol de CO<sub>2</sub> y la entalpía de mezcla por mol de MEA en función del índice de carga,  $\alpha$  (mol CO<sub>2</sub> / mol MEA). En las curvas representadas se pueden ver dos fenómenos bien diferenciados, por un lado una parte de la gráfica corresponde a la disolución total del CO<sub>2</sub> en la solución acuosa de MEA (parcialmente saturada) y por otro lado la correspondiente a la disolución parcial del CO<sub>2</sub> en la solución acuosa de MEA (solución saturada).

La intersección de estas dos curvas nos da como resultado el límite de solubilidad del CO<sub>2</sub> en la solución acuosa de MEA, que está representado en la tabla 7.12. Dato muy importante ya que nos da la información de cuanto CO<sub>2</sub> es capaz de absorber una amina en unas condiciones determinadas de presión, concentración y temperatura.

**Tabla 7.8.** Datos experimentales de la entalpía de mezcla del CO<sub>2</sub> en la solución acuosa de MEA al 30% peso y a 353.15 K.

$\alpha /$ $\text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{mol}_{\text{MEA}}^{-1}$	$-\Delta H_s$ $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ MEA}$	$-\Delta H_s$ $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ CO}_2$
<b>P = 0.5 MPa</b>		
0.1889	20.26	107.26
0.2426	25.14	103.62
0.2821	28.56	101.21
0.3316	32.48	97.96
0.3506	33.52	95.60
0.3915	37.99	97.04
0.4550	42.12	92.57
0.4961	45.00	90.72
0.5592	47.95	85.76
0.6121	50.51	82.53
0.6517	50.47	77.45
0.6932	49.61	71.56
0.7171	48.75	67.98
0.7714	48.98	63.50
0.8297	47.52	57.27
0.9220	47.73	51.77
1.0253	46.62	45.47
1.1526	43.77	37.97
<b>P = 1.5 MPa</b>		
0.1989	17.86	89.79
0.2548	23.29	91.42
0.2671	25.26	94.59
0.2969	28.30	95.31
0.3264	30.93	94.75
0.3278	30.94	94.40
0.3561	32.95	92.54

Tabla 7.8. (continuación)

$\alpha /$ $\text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{mol}_{\text{MEA}}^{-1}$	$-\Delta H_s$ $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ MEA}$	$-\Delta H_s$ $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ CO}_2$
0.4139	38.35	92.65
0.4725	42.98	90.96
0.5160	46.72	90.53
0.5573	48.49	87.01
0.5842	49.69	85.05
0.6096	50.88	83.46
0.6434	52.49	81.58
0.6659	53.69	80.64
0.6889	54.41	78.98
0.7084	54.60	77.07
0.7615	54.81	71.97
0.8162	54.66	66.96
0.8715	54.47	62.50
0.9322	54.40	58.36
1.0049	54.11	53.85
1.1161	53.87	48.37

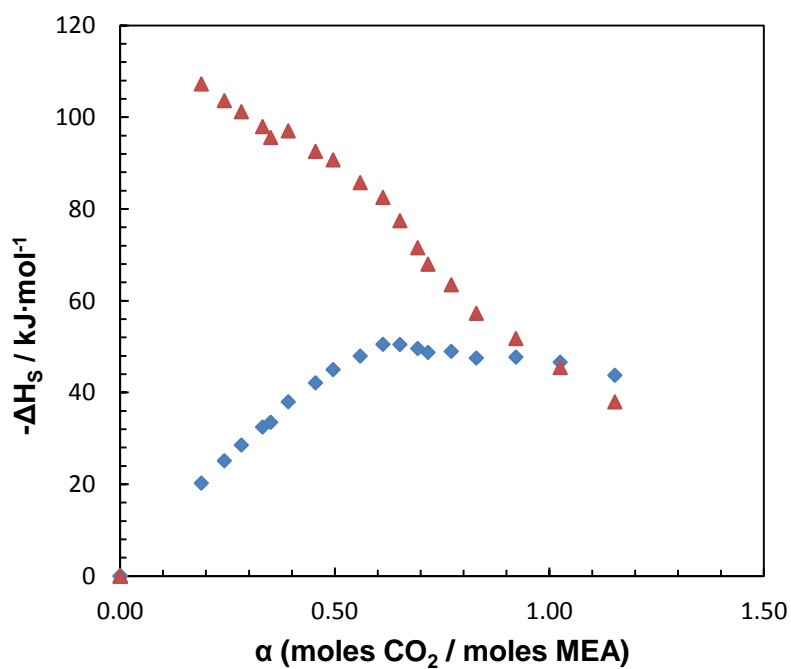
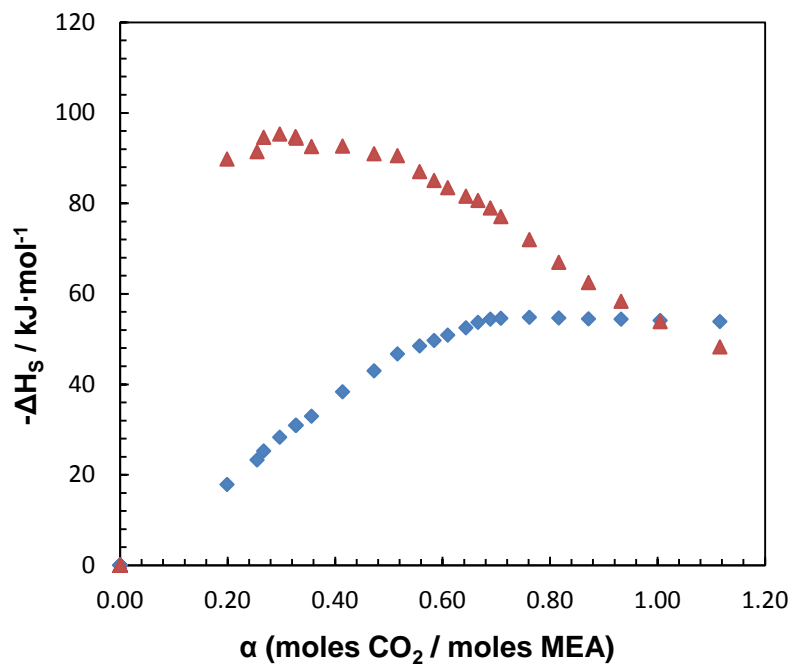


Figura 7.6. Entalpías de mezcla de la solución acuosa de MEA 30% peso en función del índice de carga de  $\text{CO}_2$  ( $\alpha$ ) a 353.15 K y 0.5 MPa. ( $\blacktriangle$ ) Entalpías de mezcla por mol de  $\text{CO}_2$ ; ( $\blacklozenge$ ) Entalpías de mezcla por mol de MEA.



**Figura 7.7.** Entalpías de mezcla de la solución acuosa de MEA 30% peso en función del índice de carga de  $\text{CO}_2$  ( $\alpha$ ) a 353.15 K y 1.5 MPa. (▲) Entalpías de mezcla por mol de  $\text{CO}_2$ ; (◆) Entalpías de mezcla por mol de MEA.

**Tabla 7.9.** Datos experimentales de la entalpía de mezcla del  $\text{CO}_2$  en la solución acuosa de MEA al 30% peso y a 393.15 K.

$\alpha /$ $\text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{mol}_{\text{MEA}}^{-1}$	$-\Delta H_s$ $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ MEA}$	$-\Delta H_s$ $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ CO}_2$
<b>P = 0.5 MPa</b>		
0.2036	24.63	121.02
0.2271	28.21	124.22
0.2393	31.58	126.65
0.2779	34.60	124.51
0.3015	36.75	121.87
0.3207	39.93	124.51
0.3311	40.94	123.67
0.3516	43.47	123.63
0.3737	44.90	120.13
0.3799	46.21	121.63
0.4059	48.84	120.31
0.4353	51.70	118.78
0.4558	53.45	117.28
0.4772	53.54	112.23

Tabla 7.9. (continuación)

$\alpha /$ $\text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{mol}_{\text{MEA}}^{-1}$	$-\Delta H_s$ $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ MEA}$	$-\Delta H_s$ $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ CO}_2$
0.5056	53.25	105.32
0.5331	51.96	97.48
0.5604	50.99	90.99
0.5757	50.70	88.07
0.6018	49.92	82.96
0.6288	48.76	77.54
0.6571	47.64	72.51
0.6953	45.30	65.16
0.7460	43.67	58.54
0.7812	41.76	53.46
<b>P = 1.5 MPa</b>		
0.2062	26.89	130.39
0.2290	28.31	123.61
0.2507	31.43	125.36
0.2669	32.40	121.40
0.2818	34.31	121.79
0.3015	37.35	123.89
0.3311	39.84	120.33
0.3568	43.40	121.64
0.3751	44.53	118.72
0.3992	47.94	120.08
0.4174	48.94	117.27
0.4536	52.55	115.85
0.4941	56.68	114.72
0.5250	59.09	112.56
0.5557	61.71	111.05
0.5836	61.97	106.19
0.6120	61.39	100.31
0.6483	61.00	94.09
0.7148	60.82	85.09
0.7673	60.25	78.52
0.8039	60.06	74.71



Tabla 7.9. (continuación)

$\alpha /$ $\text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{mol}_{\text{MEA}}^{-1}$	$-\Delta H_s$ $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ MEA}$	$-\Delta H_s$ $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ CO}_2$
0.8559	59.51	69.53
0.9100	58.89	64.71

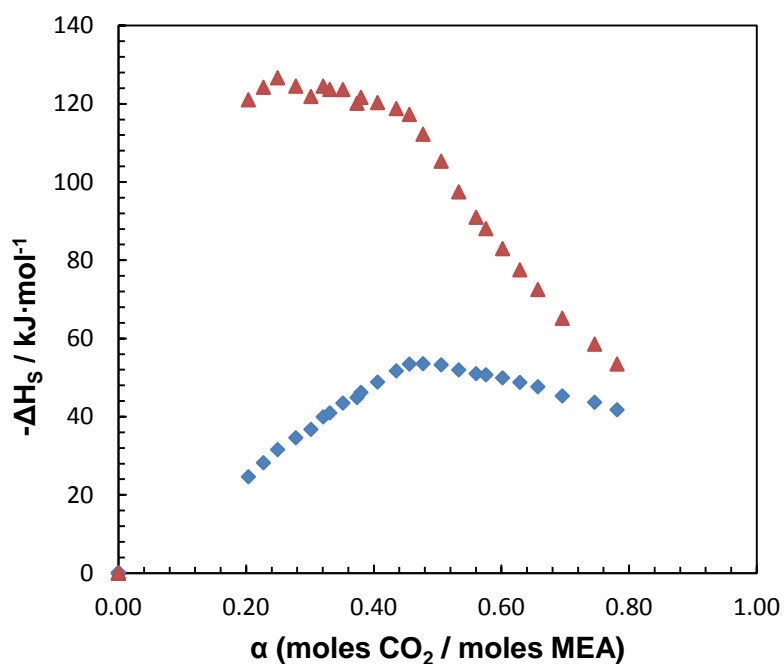
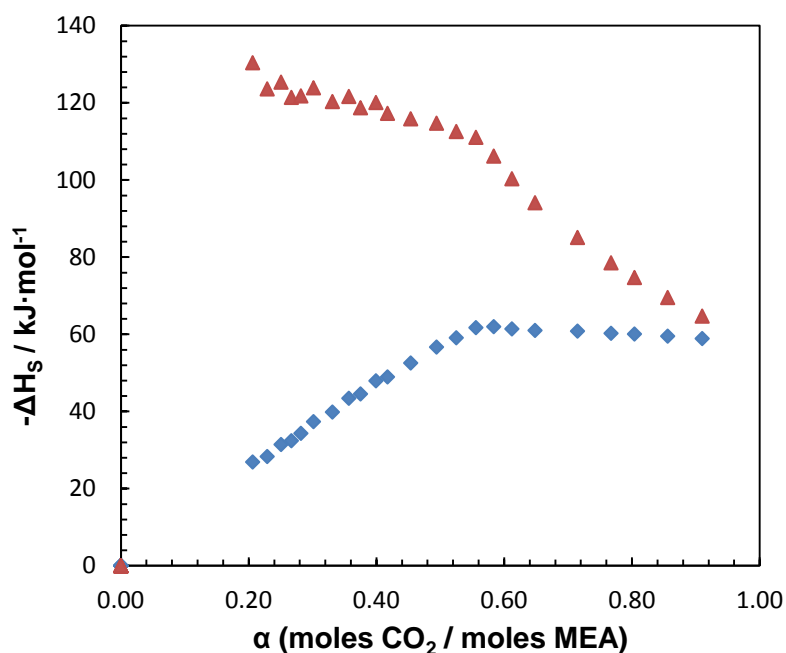


Figura 7.8. Entalpías de mezcla de la solución acuosa de MEA 30% peso en función del índice de carga de  $\text{CO}_2$  ( $\alpha$ ) a 393.15 K y 0.5 MPa. (▲) Entalpías de mezcla por mol de  $\text{CO}_2$ ; (◆) Entalpías de mezcla por mol de MEA.



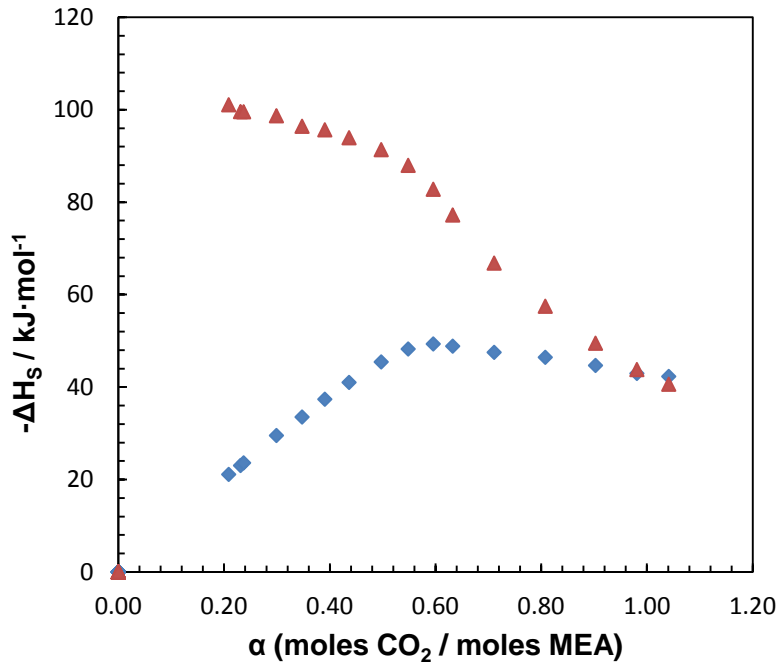
**Figura 7.9.** Entalpías de mezcla de la solución acuosa de MEA 30% peso en función del índice de carga de  $\text{CO}_2$  ( $\alpha$ ) a 393.15 K y 1.5 MPa. (▲) Entalpías de mezcla por mol de  $\text{CO}_2$ ; (◆) Entalpías de mezcla por mol de MEA.

**Tabla 7.10.** Datos experimentales de la entalpía de mezcla del  $\text{CO}_2$  en la solución acuosa de MEA al 40% peso y a 353.15 K.

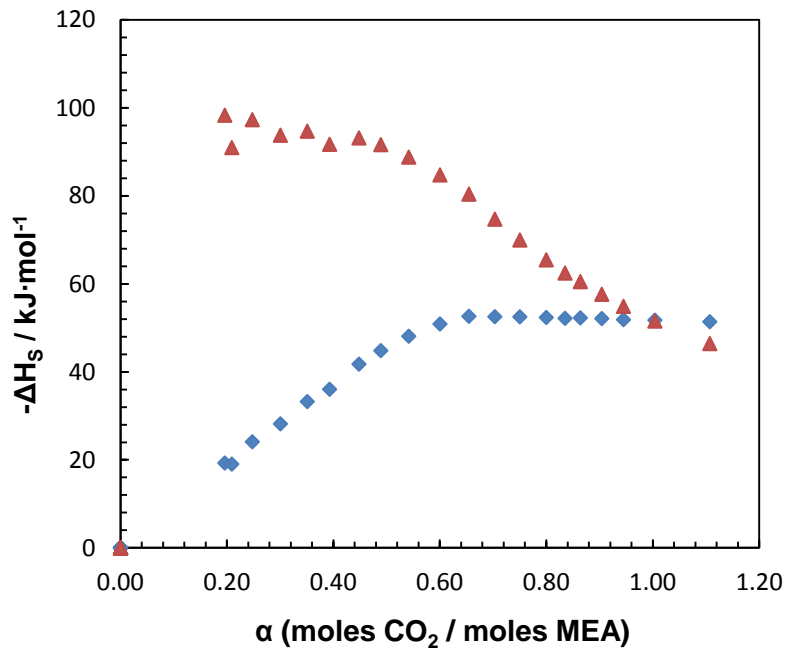
$\alpha$ / $\text{mol}_{\text{CO}_2}\cdot\text{mol}_{\text{MEA}}^{-1}$	$-\Delta H_s$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ of MEA	$-\Delta H_s$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ of $\text{CO}_2$
<b>P = 0.5 MPa</b>		
0.2087	21.09	101.07
0.2311	23.01	99.58
0.2369	23.59	99.54
0.2990	29.51	98.68
0.3475	33.51	96.41
0.3906	37.36	95.65
0.4364	40.99	93.93
0.4973	45.43	91.35
0.5483	48.22	87.96
0.5957	49.32	82.79
0.6325	48.84	77.21
0.7109	47.50	66.81
0.8077	46.42	57.48

Tabla 7.10. (continuación)

$\alpha /$ $\text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{mol}_{\text{MEA}}^{-1}$	$-\Delta H_s$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ of MEA	$-\Delta H_s$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ of $\text{CO}_2$
0.9027	44.66	49.48
0.9809	42.94	43.77
1.0412	42.28	40.61
<b>P = 1.5 MPa</b>		
0.1959	19.26	98.31
0.2091	19.01	90.96
0.2476	24.09	97.29
0.3003	28.16	93.77
0.3509	33.22	94.69
0.3928	36.03	91.71
0.4480	41.73	93.15
0.4890	44.80	91.62
0.5414	48.08	88.79
0.6002	50.86	84.74
0.6545	52.61	80.37
0.7032	52.52	74.69
0.7503	52.48	69.95
0.7998	52.34	65.44
0.8351	52.14	62.44
0.8639	52.25	60.48
0.9041	52.09	57.61
0.8449	51.85	54.87
1.0039	51.73	51.53
1.1071	51.38	46.41



**Figura 7.10.** Entalpías de mezcla de la solución acuosa de MEA 40% peso en función del índice de carga de CO<sub>2</sub> ( $\alpha$ ) a 353.15 K y 0.5 MPa. ( $\blacktriangle$ ) Entalpías de mezcla por mol de CO<sub>2</sub>; ( $\blacklozenge$ ) Entalpías de mezcla por mol de MEA.



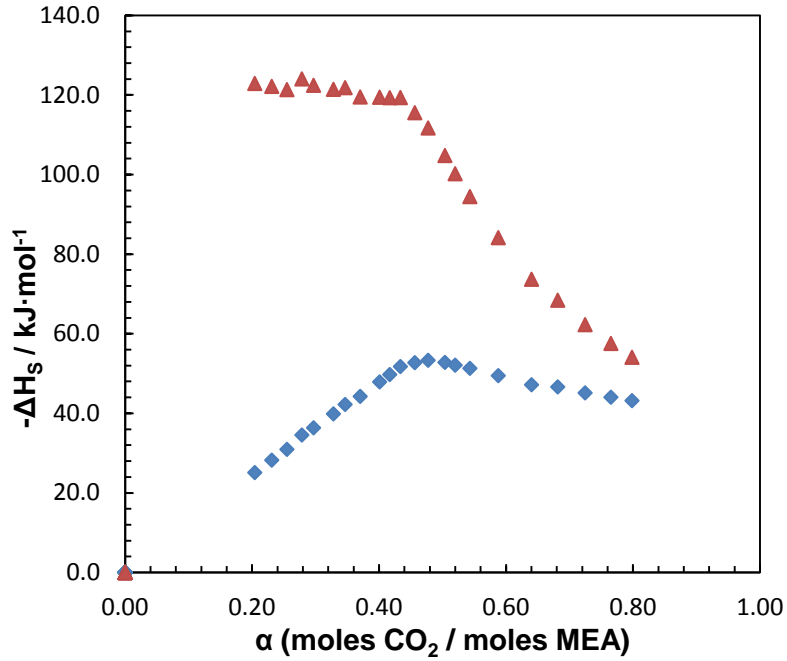
**Figura 7.11.** Entalpías de mezcla de la solución acuosa de MEA 40% peso en función del índice de carga de CO<sub>2</sub> ( $\alpha$ ) a 353.15 K y 1.5 MPa. ( $\blacktriangle$ ) Entalpías de mezcla por mol de CO<sub>2</sub>; ( $\blacklozenge$ ) Entalpías de mezcla por mol de MEA.

**Tabla 7.11.** Datos experimentales de la entalpía de mezcla del CO<sub>2</sub> en la solución acuosa de MEA al 40% peso y a 393.15 K.

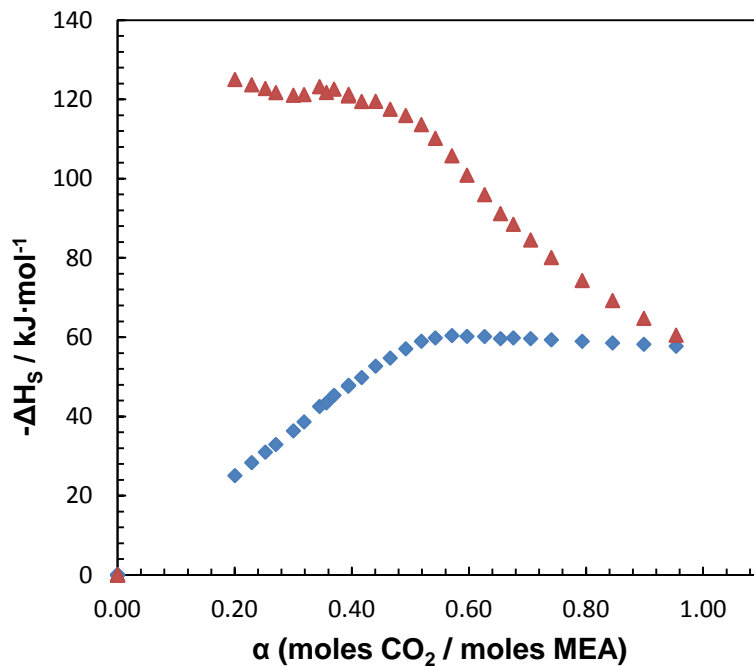
$\alpha / \text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{mol}_{\text{MEA}}^{-1}$	$-\Delta H_s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ MEA}$	$-\Delta H_s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ CO}_2$
<b>P = 0.5 MPa</b>		
0.2043	25.10	122.88
0.2311	28.22	122.15
0.2549	30.93	121.33
0.2785	34.54	124.02
0.2969	36.34	122.42
0.3282	39.84	121.40
0.3466	42.22	121.82
0.3703	44.25	119.48
0.4010	47.88	119.42
0.4169	49.73	119.31
0.4336	51.74	119.33
0.4563	52.72	115.53
0.4773	53.31	111.69
0.5038	52.78	104.77
0.5199	52.09	100.19
0.5431	51.30	94.45
0.5878	49.45	84.13
0.6402	47.17	73.68
0.6815	46.62	68.42
0.7246	45.12	62.27
0.7652	44.03	57.55
0.7984	43.17	54.07
<b>P = 1.5 MPa</b>		
0.2004	25.05	125.00
0.2291	28.33	123.66
0.2524	30.98	122.72
0.2704	32.90	121.69
0.3003	36.35	121.03
0.3186	38.61	121.19
0.3450	42.50	123.18

Tabla 7.11. (continuación)

$\alpha /$ $\text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{mol}_{\text{MEA}}^{-1}$	$-\Delta H_s$ $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ MEA}$	$-\Delta H_s$ $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ CO}_2$
0.3567	43.42	121.72
0.3697	45.31	122.56
0.3940	47.62	120.84
0.3947	47.85	121.25
0.4169	49.80	119.45
0.4408	52.67	119.49
0.4657	54.71	117.49
0.4922	57.05	115.91
0.5189	58.95	113.61
0.5428	59.79	110.15
0.5711	60.39	105.75
0.5968	60.19	100.85
0.6269	60.14	95.94
0.6540	59.62	91.15
0.6759	59.80	88.47
0.7055	59.61	84.50
0.7409	59.32	80.07
0.7935	58.94	74.28
0.8454	58.52	69.23
0.8988	58.19	64.73
0.9540	57.70	60.49



**Figura 7.12.** Entalpías de mezcla de la solución acuosa de MEA 40% peso en función del índice de carga de  $\text{CO}_2$  ( $\alpha$ ) a 393.15 K y 0.5 MPa. (▲) Entalpías de mezcla por mol de  $\text{CO}_2$ ; (◆) Entalpías de mezcla por mol de MEA.



**Figura 7.13.** Entalpías de mezcla de la solución acuosa de MEA 40% peso en función del índice de carga de  $\text{CO}_2$  ( $\alpha$ ) a 393.15 K y 1.5 MPa. (▲) Entalpías de mezcla por mol de  $\text{CO}_2$ ; (◆) Entalpías de mezcla por mol de MEA.

**Tabla 7.12.** Valores experimentales del límite de solubilidad del CO<sub>2</sub> en la solución acuosa de MEA

P / MPa	T / K	$\alpha / \text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{mol}_{\text{MEA}}^{-1}$
<b>MEA 30% peso</b>		
0.5	353.15	0.6617
0.5	393.15	0.5056
1.5	353.15	0.6889
1.5	393.15	0.6120
<b>MEA 40% peso</b>		
0.5	353.15	0.6325
0.5	393.15	0.5038
1.5	353.15	0.7032
1.5	393.15	0.5968

## 7.5. Discusión de los resultados

Todos los sistemas medidos presentan un fuerte comportamiento exotérmico que se incrementa al aumentar la temperatura. Sin embargo, cuando se cambia la concentración y para la misma presión y temperatura, no se aprecia un aumento significativo del comportamiento exotérmico de la mezcla. Este comportamiento se puede apreciar en las figuras 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10, 7.11, 7.12, 7.13. Sin embargo, se puede ver en las figuras que al incrementar la presión, manteniendo la misma temperatura, se produce un incremento en el efecto exotérmico de la mezcla.

Para el caso del límite de solubilidad, este aumenta cuando la presión global del sistema se incrementa, viendo por ejemplo para el caso de la MEA al 30% en peso, a la presión de 0.5 MPa y temperatura de 353.15 K, el límite de solubilidad está en  $0.6617 \text{ mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{mol}_{\text{MEA}}^{-1}$  y para la presión de 1.5 MPa y la misma temperatura, el límite de solubilidad se ha incrementado hasta  $0.6889 \text{ mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{mol}_{\text{MEA}}^{-1}$ . Este fenómeno ocurre de igual manera al aumentar la temperatura de operación o cuando se incrementa la concentración de MEA, pudiendo apreciarse en la tabla 7.12.

Se han encontrado datos bibliográficos [8] de la entalpía de mezclas acuosas del 30% en peso de MEA con CO<sub>2</sub> y a 353.15 K, pero a diferentes presiones. Así pues, se observa comportamiento concordante con los resultados obtenidos en este trabajo. Otro artículo relacionado [9], realiza la medición de soluciones acuosas del 30% en peso de MEA y CO<sub>2</sub> a las temperaturas de operación de este trabajo (353.15 K y 393.15 K) dando también una buena correspondencia con los datos experimentales obtenidos.



## 7.6. Referencias

- [1] Hugues Arcis (2008). *"Etude thermodynamique de la dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'alcanolamines"*. Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand). PhD.
- [2] Hugues Arcis, Laurence Rodier, Jean-Yves Coxam. *"Enthalpy of solution of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol"*. The Journal of Chemical Thermodynamics (2007). Vol. 39, 878-887.
- [3] W. Wagner, A. Pruss. *"The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use"*. Journal of Physical and Chemical Reference Data (2002). Vol. 31, 387-535.
- [4] J. B. Ott, C. E. Stouffer, G. V. Cornett, B. F. Woodfield, R. C. Wirthlin. J. J. Christensen. *"Excess enthalpies for (ethanol + water) at 298.15 K and pressures of 0.4, 5, 10, and 15 MPa"*. The Journal of Chemical Thermodynamics (1986). Vol. 18, 1-12.
- [5] J. B. Ott, C. E. Stouffer, G. V. Cornett, B. F. Woodfield, R. C. Wirthlin. J. J. Christensen. *"Excess enthalpies of (ethanol + water) at 323.15, 333.15, 348.15, and 373.15 K and from 0.4 to 15 MPa"*. The Journal of Chemical Thermodynamics (1986). Vol. 18, 867-875.
- [6] R. Span, W. Wagner. *"A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa"*. Journal of Physical and Chemical Reference Data (1996). Vol. 25, 1509-1596.
- [7] H. E. Dillon, S. G. Penoncello. *"A Fundamental Equation for Calculation of the Thermodynamic Properties of Ethanol"*. International Journal of Thermophysics (2004). Vol. 25, 321-335.
- [8] C. Mathonat, V. Majer, A. E. Mather, J.-P. E. Grolier. *"Use of Flow Calorimetry for Determining Enthalpies of Absorption and the Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Monoethanolamine Solutions"*. Industrial & Engineering Chemistry Research (1998). Vol. 37, 4136-4141.
- [9] I. Kim, H. F. Hallvard. *"Heat of Absorption of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) in Monoethanolamine (MEA) and 2-(Aminoethyl) ethanolamine (AEEA) Solutions"*. Industrial & Engineering Chemistry Research (2007). Vol. 46, 5803-5809.



### CONCLUSIONES

8.1. Conclusiones.....	265
------------------------	-----



## 8.1. Conclusiones

El trabajo realizado durante estos años en la investigación de propiedades termodinámicas de mezclas multicomponente formadas por compuestos oxigenados e hidrocarburos de referencia en el grupo TERMOCAL de la Universidad de Valladolid, ha permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

1. Se han seleccionado, para la caracterización del comportamiento termodinámico de los nuevos biocombustibles, como compuestos orgánicos oxigenados de origen renovable, el 1-pentanol y el 2-pentanol, y como hidrocarburos de referencia de una gasolina, el heptano; el hexano; el ciclohexano; el isoctano (2,2,4 trimetilpentano); el 1-hexeno; el tolueno y el 1,2,4-trimetilbenceno, representando respectivamente a parafinas; cicloparafinas; iso-parafinas; olefinas y aromáticos.
2. Se ha mejorado la técnica estática utilizada para la medida del equilibrio líquido-vapor isoterma, disponible en el laboratorio, incorporando un transductor de presión que amplía el intervalo de trabajo del equipo tanto en presión como en temperatura, reduciendo además el tiempo de experimentación y asegurando la condición de equilibrio por la medida directa de la presión en la celda. Las incertidumbres obtenidas con esta técnica son:  $\pm 10$  mK en la medida de la temperatura;  $\pm 5$  Pa para la presión y  $\pm 0.0005$  en la fracción molar de la fase líquida.
3. Se ha determinado experimentalmente el equilibrio líquido-vapor isoterma de 14 sistemas binarios del tipo alcohol + hidrocarburo y de un sistema ternario a 313.15 K. Se ha realizado la reducción termodinámica de estos datos, teniendo en cuenta la no idealidad de la fase vapor con la ecuación de estado del virial y obteniendo la función termodinámica energía de Gibbs de exceso, modelizando la fase líquida con las ecuaciones de Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC.
4. Se ha puesto a punto el calorímetro de flujo cuasi-isoterma desarrollado en el laboratorio para la medida de entalpías de exceso. Las incertidumbres de medida obtenidas con dicha técnica son: temperatura  $\pm 10$  mK; fracción molar  $\pm 0.0001$  y entalpía de exceso 0.5 % para  $k=1$ .
5. Se han determinado experimentalmente las entalpías de exceso de los 14 sistemas binarios (alcohol + hidrocarburo) generados a partir de los compuestos seleccionados a dos temperaturas, 298.15 K y 313.15 K. Todos ellos han sido correlacionados mediante la ecuación de Redlich-Kister y el modelo NRTL.
6. Se han combinado simultáneamente los datos termodinámicos medidos de la entalpía de exceso y de la energía de Gibbs de exceso, de las mezclas binarias estudiadas, permitiendo el cálculo de la función entropía de exceso a la temperatura de 313.15 K, completando de esta manera la caracterización del comportamiento termodinámico de dichas mezclas.

7. Se ha realizado una estancia en el Instituto de Química de Clermont-Ferrand (Universidad de Clermont-Ferrand), donde se ha procedido a la medida de la entalpía de mezcla de soluciones acuosas de aminas con CO<sub>2</sub> para el estudio de la captura de CO<sub>2</sub>. El aprendizaje de esta técnica calorimétrica permitirá adaptar el calorímetro de flujo del laboratorio, para la medida de entalpías de disolución del CO<sub>2</sub>, dentro de las nuevas líneas de investigación del grupo.
8. Se ha realizado la puesta en marcha y la calibración de un calorímetro de flujo Setaram BT2.15 para su utilización en la determinación experimental de entalpías de disolución.
9. Se han medido las entalpías de disolución del CO<sub>2</sub> en disoluciones acuosas de monoetanolamina (MEA) a dos composiciones (30% y 40% en peso), dos temperaturas (353.15 K y 393.15 K) y a dos presiones diferentes (0.5 MPa y 1.5 MPa).
10. Se han presentado todos los datos medidos, tanto numérica como gráficamente, de forma exhaustiva y ordenada. Se han realizado las reducciones de datos correspondientes, calculando los parámetros de ajuste de los diferentes modelos termodinámicos utilizados, discutiendo los resultados obtenidos y, siempre que ha sido posible, se han comparado los datos experimentales obtenidos con los escasos datos disponibles en la bibliografía.
11. Finalmente, y a modo de resumen, se ha aportado con la investigación recogida en la presente memoria, un conocimiento experimental, hasta ahora muy escaso, de las funciones termodinámicas de mezclas líquidas de 1-pentanol y 2-pentanol con hidrocarburos de referencia, para su aplicación en la producción, diseño y utilización de combustibles de nueva generación con componentes de origen renovable.



---

Universidad de Valladolid

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ENERGÉTICA Y FLUIDOMECÁNICA

PhD THESIS:

**THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION OF  
ENVIRONMENTALLY SUSTAINABLE FUELS:  
EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE VAPOR-LIQUID  
EQUILIBRIUM AND THE EXCESS ENTHALPIES FOR  
MIXTURES OF INTEREST TO THE DEVELOPMENT OF  
BIOGASOLINES**

A Thesis submitted for the partial fulfillment of a Doctorate in  
Philosophy

ALEJANDRO MOREAU ORTEGA

Supervised by:

DRA. MARÍA DEL CARMEN MARTÍN GONZÁLEZ  
DR. JOSÉ JUAN SEGOVIA PURAS

Valladolid, November 2014





# Index

<b>Chapter 1. Objectives</b> .....	<b>271</b>
1.1. Objectives.....	273
<b>Chapter 2. Experimental determination of the isothermal vapor-liquid equilibrium</b> .....	<b>277</b>
2.1. Experimental determination of the isothermal vapor-liquid equilibrium.....	279
<b>Chapter 3. Experimental data of the vapor-liquid equilibrium</b> .....	<b>283</b>
3.1. Experimental data of the vapor-liquid equilibrium.....	285
3.1.1. Materials.....	285
3.1.2. Experimental results of the vapor-liquid equilibrium.....	286
3.1.2.1. Binary B07: 1-Pentanol (1) + Toluene (2) at 313.15 K.....	286
3.1.3. Discussion.....	289
<b>Chapter 4. Experimental determination of the excess enthalpies</b> .....	<b>293</b>
4.1. Experimental determination of the excess enthalpies.....	295
4.1.1. Calibration and measurement of the excess enthalpies.....	296
4.1.2. Experimental data adjustment.....	298
4.1.3. Uncertainties.....	299
4.1.4. Measurement of the test system.....	300
<b>Chapter 5. Experimental data of the excess enthalpies</b> .....	<b>303</b>
5.1. Experimental data of the excess enthalpies.....	305
5.1.1. Materials.....	305
5.1.2. Experimental results of the excess enthalpies.....	306
5.1.2.1. Binary B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene (2) at 298.15 K.....	306
5.1.3. Discussion.....	308

<b>Chapter 6. Results of the three excess functions: <math>H^E</math>, <math>G^E</math> and <math>TS^E</math></b>	<b>311</b>
6.1. Results of the three excess functions: $H^E$ , $G^E$ and $TS^E$	313
6.1.1. Binary B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene (2) at 313.15 K	313
6.1.2. Discussion	314
<b>Chapter 7. Enthalpies of solution of <math>CO_2</math> in aqueous solutions of MEA</b>	<b>317</b>
7.1. Enthalpies of solution of $CO_2$ in aqueous solutions of MEA	319
7.1.1. Materials	319
7.1.2. Start up and calibration of the equipment	319
7.1.3. Results and discussion	322
<b>Chapter 8. Conclusions</b>	<b>325</b>
8.1. Conclusions	327
<b>Chapter 9. References</b>	<b>329</b>
9.1. References	331

## OBJECTIVES

1.1. Objectives .....	273
-----------------------	-----



## 1.1. Objectives

The European target on decreasing the dependency on the petroleum is being achieved by the use of biofuels and it also reduces the CO<sub>2</sub> emissions and it supports the agricultural community. The energy saving is one of the most immediate and economic way to talk about energy policies that are the key of the sustainability, fuel supply and competitiveness. As part of the target of the Directive «20-20-20» [1], the EU has insisted on the energetic efficiency with a minimum content on 10% of biofuels overall the gasoline and diesel fuels.

There are a wide variety of biogenic products (such as alcohols or ethers) that can be added to fuels and the quality of these products becomes more and more important, requiring an accurate knowledge of the thermodynamic properties of the new fuel blends. The thermophysical properties of biofuels are in general different from the fossil fuels, also the literature data do not have the information about the uncertainties and chemical composition lacking on metrological traceability. To facilitate the wider use of biofuels in road transport, the biofuels and the blends need to become increasingly compatible with existing logistics as well as future ones; but a good characterization of the thermodynamic properties is needed to obtain an in-depth understanding.

For these reasons, this doctoral thesis is a part of a wide project for the study and thermophysical characterization of liquid and gas biofuels mixtures with conventional reference hydrocarbons. In the particular case of this thesis, it will be performed the thermophysical characterization of liquid biofuels with the reference hydrocarbons, being the main objectives the next:

- Knowledge of the thermodynamic behavior of the liquid and vapor phase (vapor pressure, temperature and phase compositions) of the new liquid fuels, through the measurement of the vapor-liquid equilibrium of binary bioalcohols with fossil reference hydrocarbons.
- Knowledge of energy of mixing of the new liquid blends through calorimetric measurements.
- Modeling and correlation of the studied properties. These data will allow to predict the thermodynamic properties of complex mixtures to solve problems like shipment, storage, safety or operation in the engines.

The methodology consists in determining, for the different mixtures, all the thermodynamic properties that are possible to measure in our laboratory. These high accuracy experimental data will be treated mathematically with equations and thermodynamic models for their entire characterization. In this doctoral thesis, we will carry out the study of the following thermodynamic properties:

- Excess Gibbs energy, obtained from the isothermal vapor-liquid equilibrium data.
- Excess enthalpies, measured directly from the quasi-isothermal flow calorimeter.
- Excess entropy, calculated from the excess Gibbs energy and the excess enthalpies.

These three thermodynamic properties are necessary to make the energy and exergy balances, allowing the determination of the process inefficiencies in order to improve the energy performance.

Before measuring and characterizing the new liquid fuels with the renewable and non-renewable components, first it is necessary to define a surrogate base gasoline, choosing the reference hydrocarbons:

- Paraffins: n-hexane and n-heptane
- Isoparaffins: isooctane
- Cycloparaffins: cyclohexane
- Olefins: 1-hexene
- Aromatics: 1,2,4-trimethylbenzene and toluene

The renewable oxygenated additives are mainly alcohols and ethers, in this case the alcohols, 1-pentanol and 2-pentanol have been selected for this study. Both are considered compounds of the second generation biogasolines due to their high octane rating (up to 100 Research Octane Number - RON), better water tolerance and very high heat of combustion [2].

For the binary mixtures (alcohols + hydrocarbon), the vapor-liquid equilibrium is determined at 40 °C. The experimental data are reduced using the Margules equation [3] and the Wilson [4], NRTL [5] and UNIQUAC [6] models, obtaining the different parameters for the excess Gibbs energy.

The excess enthalpy is obtained for the same binary mixtures at 25 °C and 40 °C and at atmospheric pressure. All the experimental data are fitted as function of the composition using the Redlich-Kister equation [7] and the NRTL [5] model.

The experimental data obtained from the different apparatus will benefit from the scientific and technical point of view the road fuel industry, the development of new reformulated gasoline, as well as the biofuels producers.

Additionally, the CO<sub>2</sub> emissions from the road transport have led the petrochemical industry to modify the production of the gasoline and diesel fuels, making more competitive and less contaminant fuels to accomplish the European Directives concerning to the environmental and energy policies [8].

The development of the renewable energies will contribute to decrease the greenhouse gas emission, but until these renewable energies get a wide development, the fossil fuels will be the principal primary energy source. As a result, the world need an alternative to reduce the CO<sub>2</sub> emissions. This alternative is the CO<sub>2</sub> Capture and Storage that it allows to use the fossil fuels in a sustainable way, confining the CO<sub>2</sub> safely in the subsoil.

The capture of carbon dioxide CO<sub>2</sub> is an important step to reduce the release of greenhouse gases into the atmosphere. Industrial processes for the removal of acid gases present in the effluents of industries using fossil energy or in the natural gas reservoirs are mostly based on the absorption in aqueous solutions of amines. The solubility and the enthalpy of solution data are needed to design the gas treating operations.

The acid gas absorption in aqueous solution of amine is a combination of chemical reactions and physical dissolution. The development of rigorous thermodynamic models for the ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{amine}$ ) systems is complex and requires consistent experimental data.

Also, as a part of this thesis and because of the wide interest and development of the  $\text{CO}_2$  capture and storage technology, I did a three months stay in the Chemical Institute of Clermont-Ferrand (France) where they research on the thermophysical properties of aqueous solutions of amines and  $\text{CO}_2$ . The objective of the stay was to work with different calorimetric techniques for the measuring the aqueous solutions of amines and  $\text{CO}_2$  and then to modify our calorimeter for measuring the mixing enthalpies of the aqueous solutions of amines and  $\text{CO}_2$ .





## Chapter 2

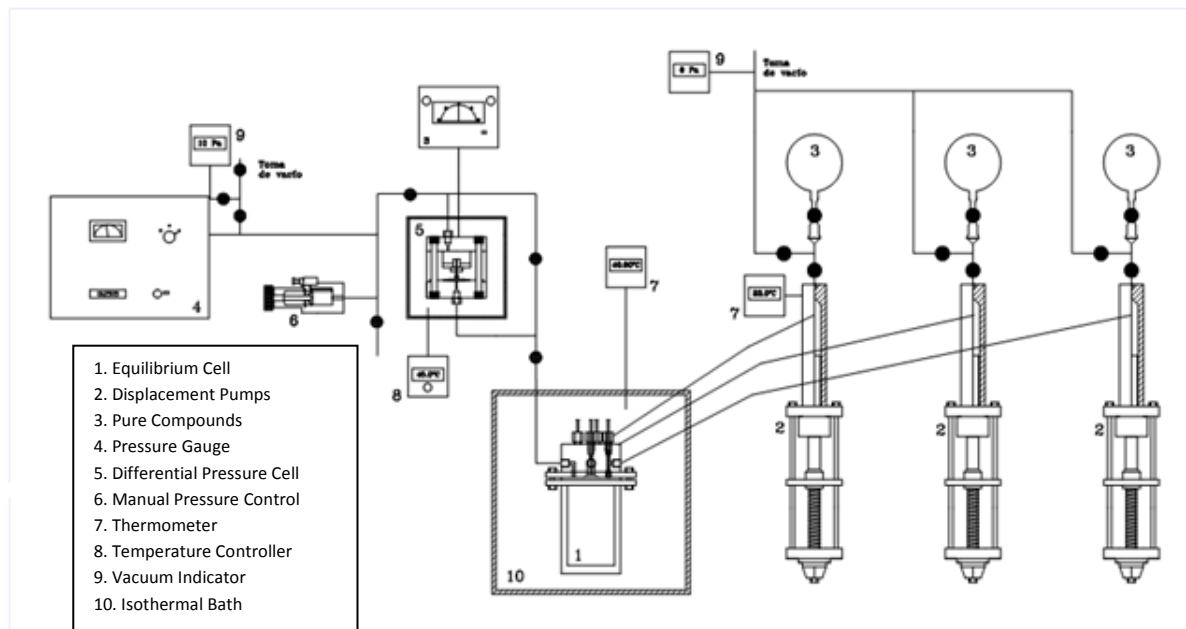
# EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE ISOTHERMAL VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM

2.1. Experimental determination of the isothermal vapor-liquid equilibrium.....279



## 2.1. Experimental determination of the isothermal vapor-liquid equilibrium

A static VLE apparatus, consisting of an isothermal total pressure cell has been used to measure the vapor-liquid equilibrium of binary and ternary mixtures. It was based on the design of Van Ness et al. [9]. The schema of the equipment is shown in the figure 2.1.



**Figure 2.1.** Schematic view of the vapor-liquid equilibrium apparatus.

Three positive displacement pumps, of 100 mL capacity (Ruska, mod. 2200-801), were used to inject known volumes of pure degassed components into the cell, which is immersed in a high precision water bath (Hart Scientific model 6020) assuring a temperature stability of  $\pm 0.5$  mK and thermostated at 313.15 K. The pump volume resolution is 0.01 mL and the resulting uncertainty in the injected volume is  $\pm 0.03$  mL.

The cell is a cylindrical stainless steel piece with a volume of 180 mL and is provided with an externally-operated magnetic stirrer. Initially, about 50 mL of one component are injected into the evacuated cell, and the vapor pressure is recorded. Then, successive volume injections of the second compound modify the composition of the mixture and the corresponding vapor pressures are recorded until the cell is nearly full.

The total amount of mass injected is accurately determined from the volume differences read between two stop-points of the piston, the temperature of the injector and the value of the density for that pure component giving a standard uncertainty in the mole fraction of  $\pm 0.0005$ . The stop-point for advancing the piston is, in all cases, determined by an accurate break-point torque wrench, set to overbalance the frictional effect of the packing around the piston.

The temperature is measured by a calibrated standard PRT-100 (SDL model 5385/100) connected to an a/c resistance bridge (ASL model F250) with a temperature resolution of 1 mK and the estimated standard uncertainty of the temperature measurement is  $\pm 10$  mK. The pressure is measured using a differential pressure cell provided with a null indicator (Ruska models 2413-705 and 2416-711, respectively). When the atmospheric air balances the vapor pressure of the cell, a Bourdon fused quartz precision pressure gauge (Texas Instruments

model 801) indicates the pressure with an estimated uncertainty of  $\pm 5$  Pa for the 125 kPa range. Both temperature and pressure devices have been calibrated with own standards traceable to I.S. units.



**Figure 2.2.** Pictures of the isothermal vapor-liquid equilibrium apparatus. Left to right, pressure system, total pressure cell and displacement pumps.

Experimental values of total vapor pressure for the binary mixtures are obtained with two different runs, the first one adding the second component to the first one up to a concentration close to  $x_1=0.4$ , and the second run adding the first component to the second one up to  $x_1=0.6$ , completing in this way the whole concentration range. For the ternary mixtures, data are obtained by addition of a pure compound to a mixture of the other two: six runs (dilution lines) are done starting with the corresponding binary system at mole fractions close to 0.3 or 0.7 and adding the third pure component up to a mole fraction of 0.5.

Before starting the measurements of the vapor-liquid equilibrium, we need to vacuum all the system, to achieve this conditions the apparatus is connected to a vacuum pump with a cryogenic trap. In addition, the pure compounds are degassed previously using a modified distillation method.

The vapor-liquid equilibrium apparatus has been improved adding a pressure transducer directly to the equilibrium cell (Druck, PDCR-910-1422). This improvement permits us to increase the pressure and temperature operation range.

Data reduction for the binary and ternary mixtures was done by Barker's method [10] according to well-established procedures. The use of a static technique for measuring the equilibrium means that the vapor phase need not be sampled for analysis and the data are thermodynamically consistent "per se" [11]. The equilibrium equation used for the calculations is:

$$y_i \cdot \Phi_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \quad (2.1)$$

Where,

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp \left[ -\frac{V_i(P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (2.2)$$

Obtaining:

$$\Phi_i = \exp \frac{B_{ii}(P - P_i^{sat}) + P \frac{1}{2} \sum_k \sum_l y_k y_l (2\delta_{ki} - \delta_{kl})}{RT} \quad (2.3)$$

Where  $\delta_{ki} = \delta_{ik} = 2B_{ki} - B_{kk} - B_{ii}$  and  $B_{ij}$  represents the second virial coefficients which are calculated by Hayden and O'Connell method [12] using the parameters given by Dymond and Smith [13].

The activity coefficients ( $\gamma_i$ ) which takes into account the non-ideality of the liquid phase are calculated from different models.

VLE data were correlated by the Margules equation [3] up to six parameters:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2 - (\lambda_{21} x_1 + \lambda_{12} x_2) x_1 x_2 + (\eta_{21} x_1 + \eta_{12} x_2) x_1^2 x_2^2 \quad (2.4)$$

Where  $A_{21}$ ,  $A_{12}$ ,  $\lambda_{21}$ ,  $\lambda_{12}$ ,  $\eta_{21}$  and  $\eta_{12}$  are the adjustment parameters of the Margules equation.

Data for the ternary system are adequately correlated by the three-parameter Wohl [14] equation (2.5), which also includes the parameters of the corresponding binaries.

$$g_{123} = g_{12} + g_{13} + g_{23} + (C_0 + C_1 x_1 + C_2 x_2) x_1 x_2 x_3 \quad (2.5)$$

where  $g_{12}$ ,  $g_{13}$  and  $g_{23}$  represent the  $G^E/RT$  binary functions of the ternary system. It is needed the correlation parameters from the binary systems to fit the ternary system. Only the  $C_0$ ,  $C_1$  and  $C_2$  parameters are calculated directly from the ternary systems.

Also Wilson [4], NRTL [5] and UNIQUAC [6] models were used for the correlation of binary systems, which expressions are given by equations 2.6, 2.7 and 2.8, respectively:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left( \sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (2.6)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (2.7)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{g_i}{\varphi_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j g_j \tau_{ji} \right) \quad (2.8)$$

An iterative procedure gives the calculated pressure and the vapor phase composition from the temperature and the liquid phase composition. The objective function used for the calculations is:

$$F.O. = \sum (\delta P)^2 = \sum (P_{cal} - P_{exp})^2 \quad (2.9)$$

The minimization of it, gives the parameters of the models and the calculations of the excess Gibbs energies is done for the best model.



# EXPERIMENTAL DATA OF THE VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM

3.1. Experimental data of the vapor-liquid equilibrium.....	285
3.1.1. Materials.....	285
3.1.2. Experimental results of the vapor-liquid equilibrium.....	286
3.1.2.1. Binary B07: 1-Pentanol (1) + Toluene (2) at 313.15 K.....	286
3.1.3. Discussion.....	289





### 3.1. Experimental data of the vapor-liquid equilibrium

In this chapter, the experimental data of the vapor-liquid equilibrium and the excess Gibbs energy obtained by means of the isothermal total pressure cell are presented. The experimental data and the thermodynamic data reduction are shown in figures and tables; where are reported the pressure,  $P$ , as function of the liquid and vapor phase composition ( $x_i$ ,  $y_i$ ) and finally the excess Gibbs energy,  $G^E$ .

The binary and ternary systems have been measured at 313.15 K and these systems are:

- Binary B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene (2)
- Binary B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexene (2)
- Binary B03: 1-Pentanol (1) + Cyclohexane (2)
- Binary B04: 1-Pentanol (1) + Heptane (2)
- Binary B05: 1-Pentanol (1) + Hexane (2)
- Binary B06: 1-Pentanol (1) + Isooctane (2)
- Binary B07: 1-Pentanol (1) + Toluene (2)
- Binary B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene (2)
- Binary B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexene (2)
- Binary B10: 2-Pentanol (1) + Cyclohexane (2)
- Binary B11: 2-Pentanol (1) + Heptane (2)
- Binary B12: 2-Pentanol (1) + Hexane (2)
- Binary B13: 2-Pentanol (1) + Isooctane (2)
- Binary B14: 2-Pentanol (1) + Toluene (2)
- Binary B15: Isooctane (1) + Heptane (2)
- Ternary T01: 1-Pentanol (1) + Isooctane (2) + Heptane (3)

Also, in the tables we present the data of the pure compounds such as the experimental vapor pressure,  $P_i^{sat}$ , molar volumes,  $V_i^L$ , obtained from the literature and the second virial coefficients ( $B_{ii}$ ,  $B_{ij}$ ).

In the case that we have found data from the literature, we have included them on this work to check our experimental data with the literature data.

#### 3.1.1. Materials

The compounds used for the determination of the vapor-liquid equilibrium were the highest purity available and checked by chromatography to ensure the quality of the data. The alcohols have been treated with molecular sieve to avoid the water absorption, then the alcohols have been analyzed with a Karl-Fisher test to ensure the low alcohols water content. In the table 3.1 (Spanish version, page 56) the different features of the pure compounds are shown.

One of the data necessary to check the good operation conditions of the equipment and the pure compounds degassing is the vapor pressure of the pure compounds at 313.15 K, obtained from the literature and compared later with the experimental measures given by the

vapor-liquid equilibrium apparatus. In the table 3.2 (Spanish version, page 57) the average values of the experimental vapor pressure and the literature values are reported.

### 3.1.2. Experimental results of the vapor-liquid equilibrium

In this section an example of the vapor-liquid equilibrium experimental results is presented, the system 1-Pentanol (1) + Toluene (2) at 313.15 K, and the other data are in the chapter 3 of the Spanish version. The first table contains the experimental data of the liquid phase mole fraction ( $x_i$ ) and measured pressure ( $P$ ) and the calculated values of the vapor phase mole fraction ( $y_{cal}$ ) and the excess Gibbs energy ( $G^E$ ) calculated by Margules equation. In the second table, some of the data needed for the calculations such as the average saturation pressure and the molar volume of the pure compounds, and the calculated second virial coefficients are reported. The results of the data reduction: model parameters, root mean square deviation of the pressure residuals and the maximum of the pressure residuals are given in the third table.

Finally, the results are shown graphically: experimental pressure as a function of the phase compositions ( $P$ - $x$ - $y$ ); the quality of the data reduction is shown representing pressure residuals versus liquid phase model fraction ( $\Delta P$ - $x$ ); the calculated vapor phase composition as a function of the liquid phase composition ( $x$ - $y$ ) and the calculated excess Gibbs energy using the Margules equation versus the liquid phase mole fraction ( $G^E$ - $x$ ).

#### 3.1.2.1. Binary B07: 1-Pentanol (1) + Toluene (2) at 313.15 K

**Table 3.1.** Experimental data  $P$ - $x$ - $y$  and the excess Gibbs energy calculated by Margules equation for the binary system B07: 1-Pentanol (1) + Toluene (2) at 313.15 K.

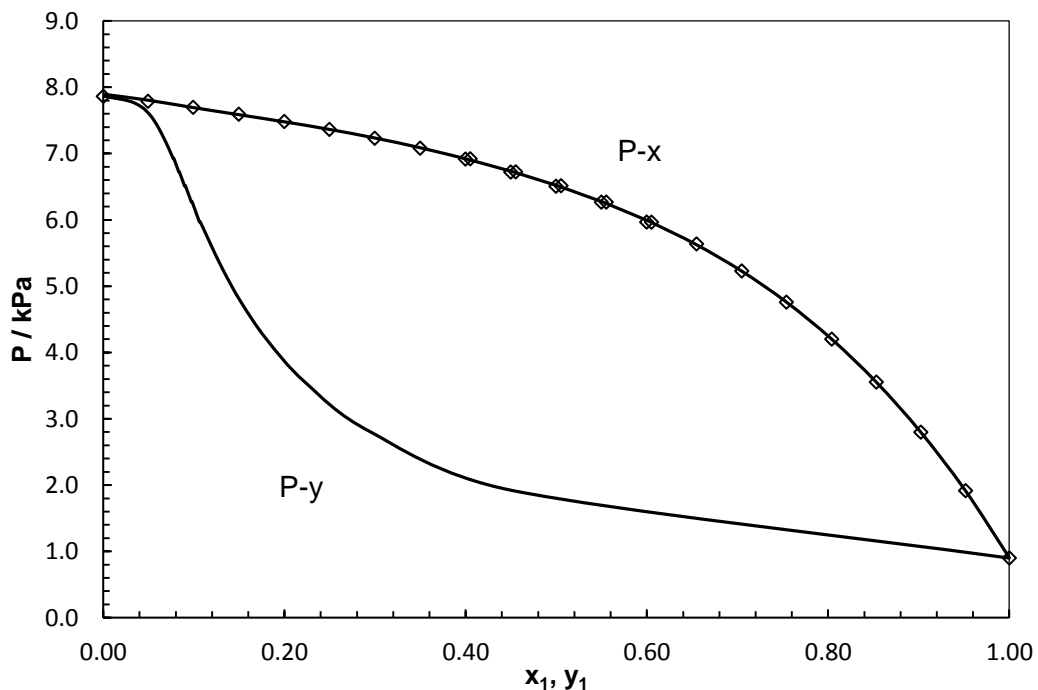
$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$y_{1, cal}$	$P / \text{kPa}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	7.864	0.00	0.5052	0.0906	6.516	854.37
0.0493	0.0286	7.789	230.23	0.5497	0.0973	6.268	828.68
0.0991	0.0424	7.698	413.71	0.5551	0.0981	6.269	824.77
0.1495	0.0506	7.595	557.90	0.5997	0.1061	5.968	786.28
0.1997	0.0566	7.485	668.24	0.6050	0.1072	5.966	780.91
0.2495	0.0618	7.365	750.13	0.6548	0.1183	5.638	723.64
0.2995	0.0669	7.232	808.92	0.7046	0.1327	5.230	653.27
0.3497	0.0720	7.082	847.22	0.7539	0.1520	4.760	571.48
0.3997	0.0774	6.918	866.96	0.8040	0.1800	4.203	476.75
0.4049	0.0780	6.922	868.03	0.8532	0.2225	3.555	372.44
0.4497	0.0833	6.723	869.78	0.9023	0.2955	2.799	285.05
0.4551	0.0840	6.725	869.11	0.9517	0.4525	1.917	132.57
0.4996	0.0898	6.508	856.79	1.0000	1.0000	0.901	0.00

**Table 3.2.** Average values of the experimental vapour pressures ( $P_i^{\text{sat}}$ ) for the pure compounds, the molar volumes of pure liquids ( $V_i^L$ ) and the second virial coefficients ( $B_{ii}$ ,  $B_{ij}$ ) at  $T = 313.15$  K used for the calculations.

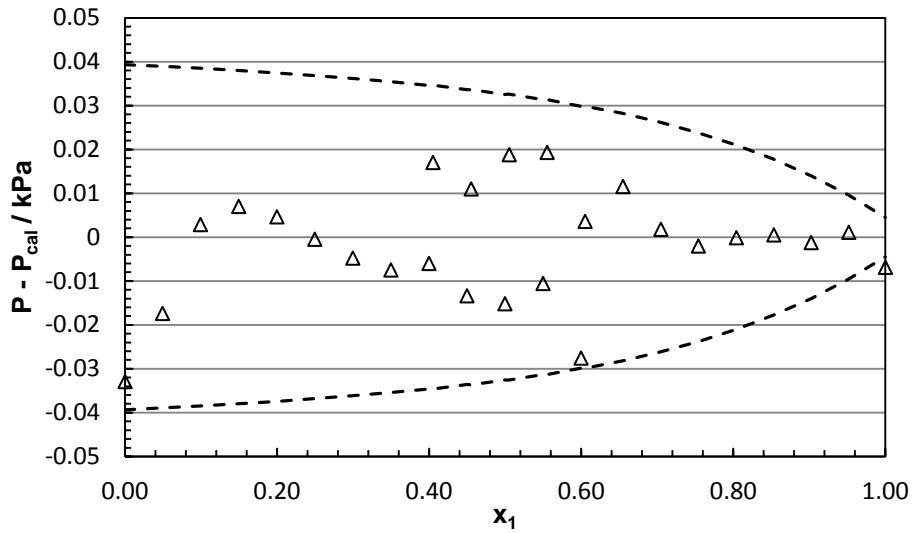
$P_1^{\text{sat}}$ kPa	$P_2^{\text{sat}}$ kPa	$V_1^L$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_2^L$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$B_{11}$	$B_{22}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$B_{12}$
0.905	7.871	110.11	108.63	-3001	-2043	-2250

**Table 3.3.** Determined parameters of the models used for the correlation of the binary system B07: 1-Pentanol (1) + Toluene (2) at  $T = 313.15$  K, together with the root mean square deviation of pressure (rms  $\Delta P$ ) and the maximum value of the deviation (max  $|\Delta P|$ ). The  $\Delta P$  term is defined as the difference between the experimental and calculated pressure.

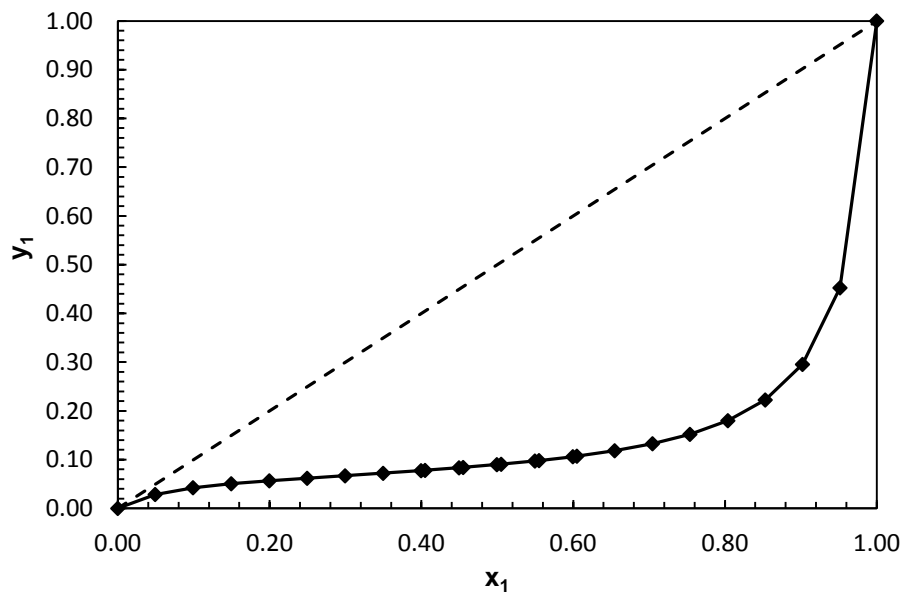
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
$A_{12}$	1.9594	0.1705	0.5156	1.1491
$A_{21}$	1.0374	0.7702	1.5908	0.6050
$\lambda_{12}$	1.2906			
$\lambda_{21}$	0.2011			
$\alpha$			0.6024	
rms $\Delta P$ / kPa	0.018	0.018	0.019	0.047
max $ \Delta P $ / kPa	0.033	0.034	0.033	0.086



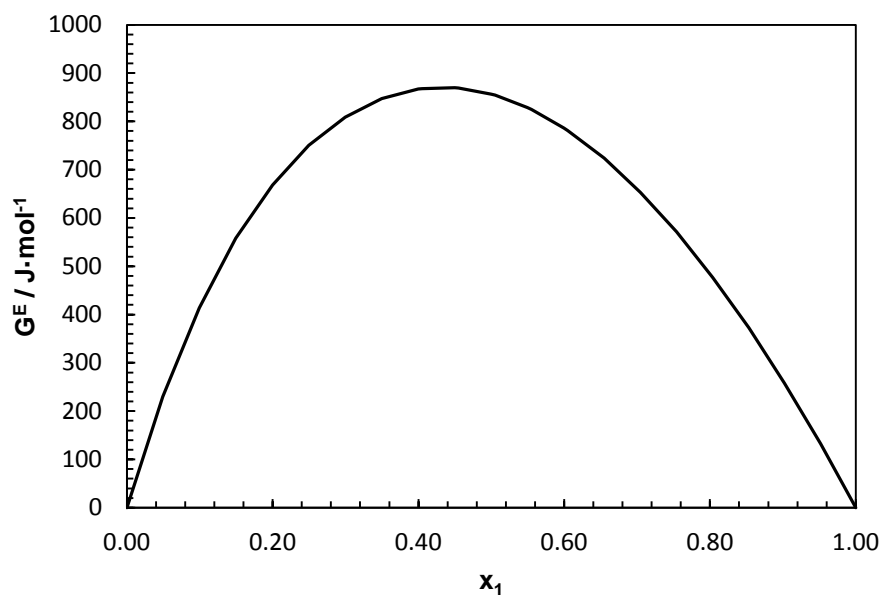
**Figure 3.1.** Experimental VLE data at 313.15 K for the binary system B07: 1-Pentanol (1) + Toluene (2). Calculated values using Margules equation with the parameters given in Table 3.3 (—).



**Figure 3.2.** Binary system B07: 1-Pentanol (1) + Toluene (2) at 313.15 K. Comparison between the experimental pressure ( $P$ ) and the calculated pressure ( $P_{cal}$ ) given by the Margules equation ( $\Delta$ ). The dotted lines represent  $\pm 0.5\%$  of the experimental pressure for every molar fraction.



**Figure 3.3.** Molar fraction of the vapor phase ( $y_1$ ) as function of the molar fraction of the liquid phase ( $x_1$ ) for the binary system B07: 1-Pentanol (1) + Toluene (2) at 313.15 K. (◆) Calculated data given by the Margules equation.



**Figure 3.4.** Excess Gibbs energy as function of the 1-Pentanol liquid phase  $x_1$  for the binary system B07: 1-Pentanol (1) + Toluene (2) at 313.15 K.

### 3.1.3. Discussion

The root mean square deviation between the experimental and the calculated pressure is an indicator of the data quality. It is defined as:

$$rms(\Delta P) = \sqrt{\frac{\sum (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}})^2}{n - p}} \quad (3.1)$$

Table 3.4 summarizes the values of the  $rms(\Delta P)$  obtained for all the binary systems studied. As can be seen, the root mean square deviations are between 0.008 kPa and 0.070 kPa for the binary systems containing 1-Pentanol and the deviations for the most of the experimental data are less than 0.5% of the pressure with the exception of the system 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene due to the low pressure of the aromatic compound (0.730 kPa).

For the systems containing 2-Pentanol, the root mean square deviations range are from 0.007 kPa to 0.045 kPa. In general, the best fit is obtained using the Margules equation and the worst fit using the UNIQUAC model. In addition, the maximum values of the deviation between the experimental and calculated pressure using the Margules equation are 138 Pa for the system 1-Pentanol (1) + Hexane (2) and 88 Pa for the system 2-Pentanol (1) + Heptane (2) which also presents the highest root mean square.

**Table 3.4.** Root mean square pressure deviation, for the fifteen binary system, calculated using the Margules equation and Wilson, NRTL and UNIQUAC models.

	rms $\Delta P$ / kPa			
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
<b>1-Pentanol (1) + Hydrocarbon (2)</b>				
B01	0.008	0.009	0.008	0.016
B02	0.061	0.184	0.206	0.498
B03	0.054	0.088	0.137	0.279
B04	0.023	0.063	0.063	0.176
B05	0.070	0.131	0.194	0.452
B06	0.021	0.073	0.080	0.194
B07	0.018	0.018	0.019	0.047
<b>2-Pentanol (1) + Hydrocarbon (2)</b>				
B08	0.012	0.017	0.012	0.024
B09	0.043	0.279	0.140	0.462
B10	0.031	0.137	0.092	0.264
B11	0.017	0.093	0.042	0.162
B12	0.045	0.290	0.142	0.500
B13	0.016	0.099	0.041	0.173
B14	0.018	0.026	0.016	0.040
<b>Isooctane (1) + Heptane (2)</b>				
B15	0.007	0.010	0.010	0.023

There are seven binary systems measured which exhibit an azeotrope, the mole fraction of the alcohol and the pressure of the azeotrope, calculated using Margules equation, are summarized in table 3.5.

**Table 3.5.** Azeotropic binary systems.

Binary System	$x_{1,az}$	$P_{az}$ / kPa
B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene	0.5229	1.204
B04: 1-Pentanol (1) + Heptane (2)	0.0191	12.369
B06: 1-Pentanol (1) + Isooctane (2)	0.0138	12.996
B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene	0.9978	2.281
B11: 2-Pentanol (1) + Heptane (2)	0.0683	12.656
B13: 2-Pentanol (1) + Isooctane (2)	0.0620	13.257
B14: 2-Pentanol (1) + Toluene (2)	0.0811	8.058

All the binary systems alcohol + hydrocarbon, exhibit a high positive deviation from the ideality (Raoult law) which is also shown with the excess Gibbs energy. There are not big

differences between the fourteen binary systems, however, the binary systems containing 1-Pentanol are 9% higher in the excess Gibbs energy than the binary systems containing 2-Pentanol. In all the systems the excess Gibbs energies are between  $901 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $1120 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  except for the binary systems 1-Pentanol (1) + Toluene (2) ( $869 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and 2-Pentanol (1) + Toluene (2) ( $819 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

The main differences observed in the behavior of both alcohols are the vapor pressures of the pure compounds due to the presence of hydrogen bonds, the experimental values at 313.15 K were 0.905 kPa for 1-Pentanol and 2.295 kPa for 2-Pentanol.

The VLE data of the systems 1-Pentanol + Heptane and 2-Pentanol + Heptane at 313.15 K have been found in the literature [15]. The comparison between them and our results shows a good agreement.

Concerning the ternary system measured, 1-Pentanol (1) + Isoctane (2) + Heptane(3), the root mean square deviations between the experimental pressure and calculated pressure using the different models are shown in table 3.6. As the Margules equation can not be extended directly to ternary mixtures, the Wohl's expansion was used. It can be observed that the best fit is obtained using the Wilson model, with a root mean square pressure deviation of 0.045 kPa, and the values are quite similar for the other models.

As the parameters of Wilson, NRTL and UNIQUAC models only take into account binary interactions for multicomponent mixtures, the adjusted parameters obtained from the binary data have been used to predict the pressures of the ternary system and have been compared with those values measured, the results are also given in table 3.6. Good results have been obtained for the prediction using Wilson equation with a root mean square of 0.080 kPa, which is better than the results of the ternary data correlation using other models.

**Table 3.6.** *Root mean squares of pressure residuals obtained for the ternary system 1-Pentanol (1) + Isooctane (2) + Heptane (3) from the experimental results and predicted from the binary data.*

<b>1-Pentanol (1) + Isooctane (2) + Heptane (3)</b>				
<b>Model</b>	<b>Wohl</b>	<b>Wilson</b>	<b>NRTL</b>	<b>UNIQUAC</b>
<b>Experimental results</b>				
<b>rms <math>\Delta P</math> / kPa</b>	0.102	0.045	0.110	0.124
<b>Prediction from the binary systems</b>				
<b>rms <math>\Delta P</math> / kPa</b>		0.080	0.488	0.679

Finally, the behavior of the excess Gibbs energy shows that the addition of 1-Pentanol to the ideal mixture Isooctane (1) + Heptane (2) increases its value from 0 up to  $1120 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . This maximum value corresponds to the binary mixture 1-Pentanol (1) + Heptane (2) and it is also quite close to the maximum  $G^E$  of the binary 1-Pentanol (1) + Isooctane (2).





# EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE EXCESS ENTHALPIES

4.1. Experimental determination of the excess enthalpies .....	295
4.1.1. Calibration and measurement of the excess enthalpies .....	296
4.1.2. Experimental data adjustment .....	298
4.1.3. Uncertainties .....	299
4.1.4. Measurement of the test system .....	300



#### 4.1. Experimental determination of the excess enthalpies

An automated quasi-isothermal flow calorimeter has been developed in our laboratory [16] for the accurate measurement of excess enthalpies at atmospheric pressure. It is based on the accurate measurement of the energy required to maintain the mixing vessel at a constant temperature. To achieve this condition, a Peltier cooler removes, at constant rate, energy from the flow cell and a control-heater compensates this energy and additionally the energy liberated (exothermic mixing) or absorbed (endothermic mixing) by the mixing process. The excess enthalpy is calculated by the determination of the net power exchanged.

A schematic view of the calorimeter is shown in the figure 4.1. Two precision isocratic pumps with dual floating pistons in series, (Agilent 1100 used in HPLC chromatography) deliver the pure compounds to the cell at a programmable constant flow rate. The fluids pass through a loop immersed in the bath (Hart Scientific, model 7041) to ensure that they reach the bath temperature prior to entering the cell. The mixing point is at the bottom of the cell and it is made of two concentric tubes.

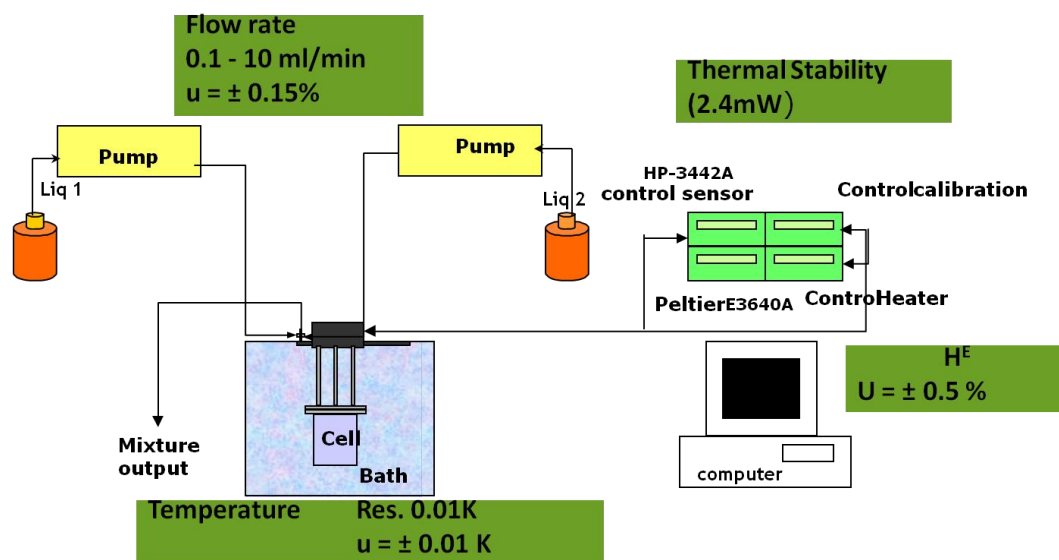


Figure 4.1. Schematic view of the calorimeter.

The cell is a stainless steel vessel containing a copper block where all the energy in the process is exchanged by conduction. The mixture flows through a stainless steel tube which is coiled around the copper block. The inlet and outlet temperatures of the mixture have to be the same, and equal to the bath temperature in which the cell is immersed.

At the top of the copper block, there is the Peltier cooler to remove, at constant rate, energy from the flow cell and the heater (100  $\Omega$  resistance) that it is used as a control heater. The refrigeration power is set and held constant through a DC power supply (Agilent E3640A) during the experiments and the control heater is connected to a function generator (Agilent 33220A) of arbitrary waveform, to change the power input into the cell. Also the calorimeter has a calibration resistance (500  $\Omega$  resistance) near the mixing point. This resistance is used to the simulation of the effect of mixing and the calibration of the calorimeter.

The calorimeter is controlled using the value of a 10 k $\Omega$  NTC thermistor connected to a multimeter (Agilent 3458 A) and located at the top of the flow cell, which is also used to measure the exit temperature. The cell is shown in figure 4.2.

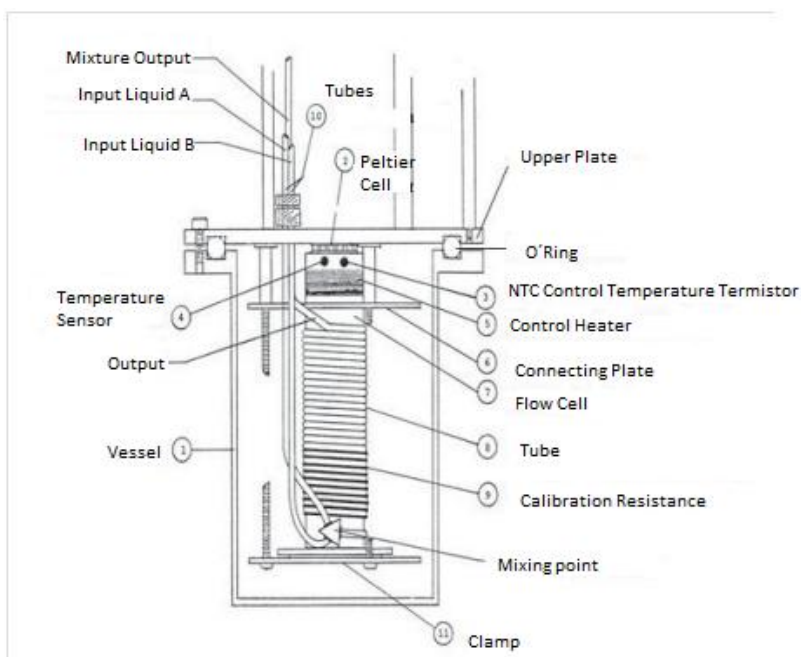


Figure 4.2. Schematic view of the flow cell.

A complete automation system supplies everything needed such as data acquisition, monitoring, and controlling to operate the calorimeter and take measurements from a single personal computer. The automation program has been done using Agilent-VEE language. The optimum total flow rate ranges from (0.5 to 1) mL/min which depends on the effect of mixing.

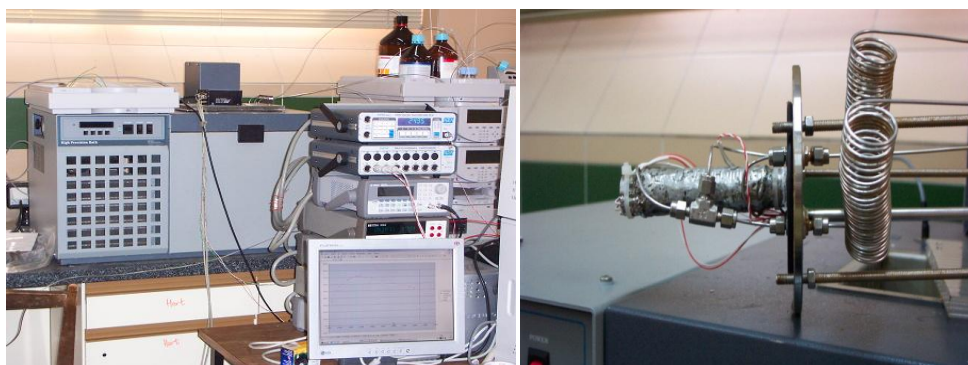


Figure 4.3. Pictures of the isothermal flow calorimeter and the flow cell.

#### 4.1.1. Calibration and measurement of the excess enthalpies

The determination of the mixing effect starts applying an energy balance to the system in steady state conditions.

$$Q_{mixing} = Q_{rescontrol} - Q_{base} \quad (4.1)$$

Where  $Q_{rescontrol}$  is evaluated directly as the energy liberated in the control heater by the Joule effect. However, the  $Q_{base}$  is the energy required to maintain the mixing cell at constant temperature when the effect of mixing does not exist ( $Q_{mixing} = 0$ ), it indicates the energy losses in the system. For this purpose, one of the pure compounds at constant flow rate is injected, and the energy given by the control heater will be the energy necessary to compensate the Peltier cooling ( $Q_{refrigeración}$ ) and the losses of the system.

In addition, a electric calibration is done in all power range, obtaining the calibration curve of the calorimeter. Then, the calibration is verified measuring a reference system to obtain a correction if it has been necessary. The system (Cyclohexane (1) + Hexane (2)) at 298.15 K has been chosen as test system because it has been measured by different authors and also it is recommended for this purpose.

The calibration procedure follows the next steps:

- First the NTC thermistor is calibrated, stabilizing the cell temperature at the temperature of the isothermal bath, without injecting the pure compounds throw the cell. The value of the NTC thermistor will be set point for measuring the excess enthalpies.
- Then, a electric calibration is done. The electric calibration consists on simulating the effect of mixing through the dissipation of a known energy from the calibration resistance by the Joule effect. First, the  $Q_{base}$  is evaluated. This  $Q_{base}$  is the heat necessary to maintain the cell at constant temperature, in this case, when no heat is dissipated by the calibration resistance.
- The obtained data are fitted with the following equation:

$$Q_{calibracion} = a + b \cdot (Q_{base} - Q_{rescontrol}) \quad (4.2)$$

With the electric calibration, the linear behavior of the calorimeter is checked.

- Next, the calibration is checked measuring a reference system. The system used is the system Cyclohexane (1) + Hexane (2) at 298.15 K. The flow rates are set to make all the points of the binary systems as function of the molar composition. The total flow rate used is 0.5 mL/min.

$$H_{exp}^E = \frac{Q_{mixing}}{n_{total}} \quad (4.3)$$

- At the beginning and at the end of the experiments, the pumps are programmed only with the pure compounds to evaluate the  $Q_{base}$ , using as a set point the value of the NTC thermistor obtained previously.

- The excess enthalpies of the test system (cyclohexane (1) + hexane (2)) are measured. Then, the data is fitted with the Redlich-Kister equation. The parameters are calculated minimizing the following objective function:

$$F.O = \sum_n (H_{exp}^E - H_{cal}^E)^2 \quad (4.4)$$

- Finally, a comparison between the experimental excess enthalpy obtained with the isothermal flow calorimeter and the calculated excess enthalpy given by Marsh [17], Benson [18] and Gmehling [19] of the Cyclohexane (1) + Hexane (2) test systems. Then the chemical calibration is used to correct the measurements of the calorimeter the equation 4.3.

Where the parameters "a" and "b" are calculated by least squares, minimizing the quadratic difference between the experimental enthalpy and the enthalpy calculated by the reference author. The parameter "a" is almost zero while the parameter "b" is the slope of the calibration line.

Once the calibration was done, the excess enthalpies of the binary systems can be measured. Firstly, the  $Q_{base}$  is obtained from the arithmetic mean of the powers dissipated in the control heater when we only use the pure compounds.

Secondly,  $Q_{mixing}$  corrected is calculated using the equation 4.2, with the calibration parameters obtained previously. Finally the molar excess enthalpies is directly the ratio between the corrected mixing effect and the molar flow.

$$H^E = \frac{Q_{mixing}}{\dot{n}_{mezcla}} = \frac{a + b \cdot (Q_{base} - Q_{rescontrol})}{\frac{\rho_1(T_{B1}) \cdot \dot{V}_{B1}}{M_1} + \frac{\rho_2(T_{B2}) \cdot \dot{V}_{B2}}{M_2}} \quad (4.5)$$

Where  $H^E$  (J·mol<sup>-1</sup>) is the molar excess enthalpy.  $\rho_i(T_{Bi})$  is the density of the pure compound "i" (g·cm<sup>-3</sup>), calculated at the pump temperature ( $T_{Bi}$ ).  $V_{Bi}$  is the volumetric flow (cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>) injected for the pump and finally  $M_i$  is the molar weight of the pure compound (g·mol<sup>-1</sup>).

#### 4.1.2. Experimental data adjustment

All the binary systems are measured at 298.15 K and 313.15 K and all the systems have been correlated using the following rational modification of the Redlich–Kister equation [7]:

$$H^E = x \cdot (1-x) \cdot \sum_{i=0}^n \frac{A_i \cdot (2x-1)^{i-1}}{[1 + C \cdot (2x-1)]} \quad (4.6)$$

and the NRTL model [5], following the next equations:

$$H^E = -RT \cdot \sum_{i=1}^n x_i \eta_i \quad (4.7)$$

where  $\eta_i$  is calculated as:

$$\eta_i = \frac{\sum_{k=1}^p x_k \tau_{ki} G_{ki} \left[ \alpha \cdot \left( \tau_{ki} - \frac{\sum_{n=1}^p x_n \tau_{ni} G_{ni}}{\sum_{l=1}^n x_l G_{li}} \right) - 1 \right]}{\sum_{l=1}^n x_l G_{li}} \quad (4.8)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha \cdot \tau_{ji}) \quad (4.9)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (4.10)$$

$g_{ij}$  represents the interaction energy for each pair of molecules "ij".  $\tau_{ii}$  is zero and  $\tau_{ji}$  terms are the adjustable parameters which are obtained from the experimental data and finally,  $\alpha$ , non-random distribution parameter has a value between 0.2 and 0.47 but in this case is also an adjustable parameter.

### 4.1.3. Uncertainties

The calculations of the uncertainties are done according to the EA-4/02 document [20], The table 4.1 shows the uncertainty budget for the excess enthalpies using the flow calorimeter where the different contributions to the uncertainties are detailed

**Table 4.1.** Excess enthalpies uncertainties, using the EA-4/02 document.

		Units	Estimate	Sensitivity Coefficient		Divisor	u(x)	u <sup>2</sup> (x)
$u(H^E)$	Repeatability	J·mol <sup>-1</sup>	0.7944	1	1	1	0.46	0.21
$u(\dot{W})$	Resolution	W	6·10 <sup>-6</sup>	1/ $\dot{m}$	13500	2√3	0.023	5.5·10 <sup>-4</sup>
$u(\dot{W})$	Repeatability	W	5·10 <sup>-6</sup>	1/ $\dot{m}$	13500	1	0.042	1.8·10 <sup>-3</sup>
$u(\dot{W})$	Non-linearity	W	2.8·10 <sup>-5</sup>	1/ $\dot{m}$	13500	1	0.38	0.14
$u(\dot{V})$	Accuracy	mL·s <sup>-1</sup>	2.5·10 <sup>-5</sup>	W/m <sup>2</sup>	25113	2	0.31	0.099
$u(\dot{V})$	Resolution	mL·s <sup>-1</sup>	1.7·10 <sup>-5</sup>	W/m <sup>2</sup>	25113	2√3	0.12	0.015
$u(T)$	Stability	K	1.1·10 <sup>-5</sup>	1/ $\dot{m}$	13500	1	0.15	0.023
$u(H^E)$		J·(mol·K) <sup>-1</sup>						0.70
						$U(H^E)$	<b>k = 2</b>	<b>1.40</b>
							$H^E = 209$	<b>0.7%</b>

Firstly, we are going to present the system measured to calibrate the calorimeter, the system is the Cyclohexane (1) + Hexane (2) at 298.15 K

#### 4.1.4. Measurements of the test system

We have chosen the system Cyclohexane (1) + Hexane (2), because it is one of the most measured system and we could find a lot of reliable data in the literature. We compared the data with three important authors, Marsh, Benson and Gmehling. In the table 4.2 we could see the experimental data as function of the molar fraction and in the figure 4.4 is shown these experimental data, the fit with the Redlich-Kister equation and finally the comparison with the literature data.

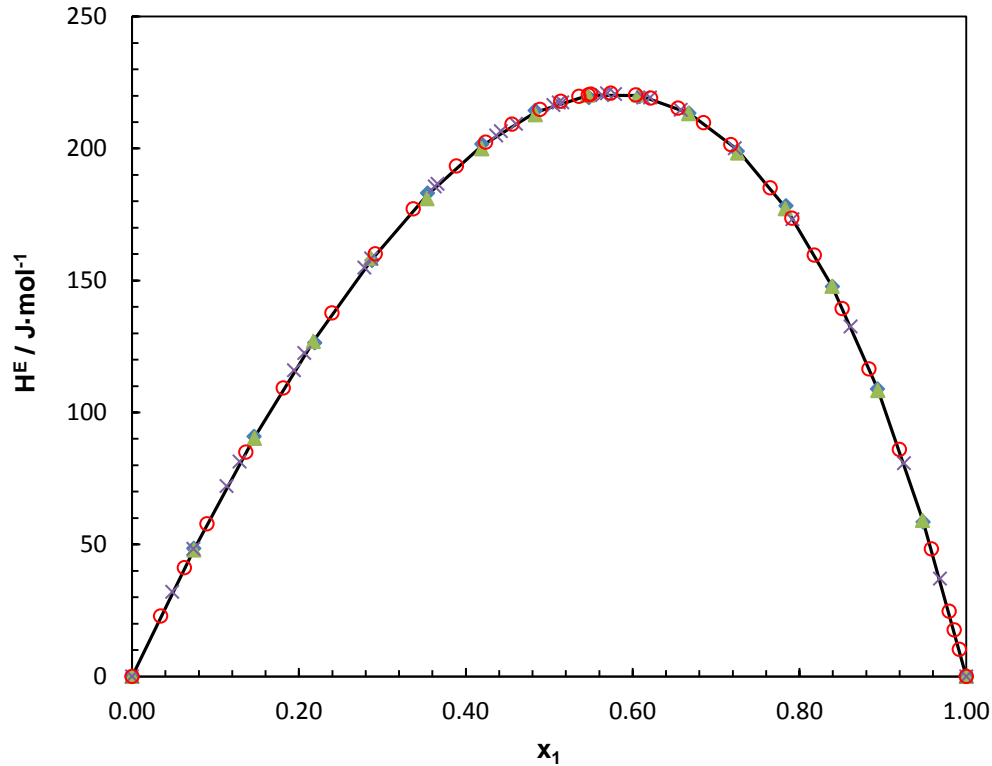


**Table 4.2.** Experimental excess enthalpies  $H^E$  as a function of the mole fraction  $x_1$  for the binary systems Cyclohexane (1) + Hexane (2) at 298.15 K.

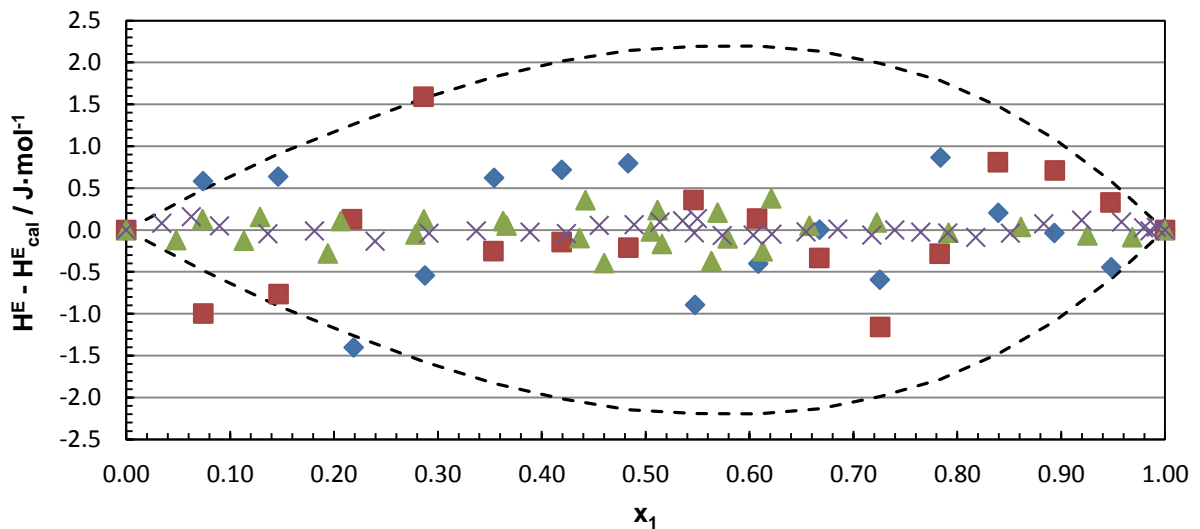
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0	0.6085	219.7
0.0740	48.5	0.6675	213.4
0.1463	90.9	0.7255	199.0
0.2190	126.4	0.7839	178.3
0.2876	157.6	0.8395	147.7
0.3542	183.1	0.8935	108.9
0.4193	201.7	0.9482	58.5
0.4832	214.4	1.0000	0.00
0.5476	219.3		

**Table 4.3.** Parameters of Redlich-Kister equation and standard deviation of excess enthalpies ( $H^E$ ) and, absolute maximum deviation for the test systems at 298.15 K.

	Redlich-Kister Equation			
	J. J. Segovia [15]	Gmehling [16]	Benson [17]	Marsh [18]
$A_1$	863.77	861.60	863.48	865.09
$A_2$	253.15	264.40	248.80	249.32
$A_3$	102.46	103.8	104.50	92.77
$A_4$	37.59		31.10	35.31
rms $\Delta H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.8	0.8	0.2	0.05
Max $ \Delta H^E  / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.4	1.6	0.4	0.09



**Figure 4.4.** Experimental excess enthalpies as a function of the composition for the binary system Cyclohexane (1) + Hexane (2) at 298.15 K. Gmehling; (▲), Benson; (×), Marsh; (○), J.J. Segovia; (◆). The line (—) represents the fit values calculated with the Redlich-Kister equation.



**Figure 4.5.** Excess enthalpy deviations for the test system, Cyclohexane (1) + Hexane (2) defined as the difference between experimental values and those calculated by Redlich-Kister parameters given by J.J. Segovia; (◆), Benson; (▲), Gmehling; (■), Marsh; (×). The dotted line represents a  $\pm 1\%$  deviation of the experimental excess enthalpies.

### EXPERIMENTAL DATA OF THE EXCESS ENTHALPIES

5.1. Experimental data of the excess enthalpies .....	305
5.1.1. Materials .....	305
5.1.2. Experimental results of the excess enthalpies .....	306
5.1.2.1. Binary B01: 1-Pentanol (1) + 1, 2, 4-Trimethylbenzene (2) at 298.15 K .....	306
5.1.3. Discussion .....	308



## 5.1. Experimental data of the excess enthalpies

In this chapter, the experimental data of the excess enthalpies obtained from the isothermal flow calorimeter are reported. The excess enthalpies for fourteen binary systems have been measured at 298.15 K and 313.15 K:

- Binary B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene (2)
- Binary B02: 1-Pentanol (1) + 1-Hexene (2)
- Binary B03: 1-Pentanol (1) + Cyclohexane (2)
- Binary B04: 1-Pentanol (1) + Heptane (2)
- Binary B05: 1-Pentanol (1) + Hexane (2)
- Binary B06: 1-Pentanol (1) + Isooctane (2)
- Binary B07: 1-Pentanol (1) + Toluene (2)
- Binary B08: 2-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene (2)
- Binary B09: 2-Pentanol (1) + 1-Hexene (2)
- Binary B10: 2-Pentanol (1) + Cyclohexane (2)
- Binary B11: 2-Pentanol (1) + Heptane (2)
- Binary B12: 2-Pentanol (1) + Hexane (2)
- Binary B13: 2-Pentanol (1) + Isooctane (2)
- Binary B14: 2-Pentanol (1) + Toluene (2)

For all the binary systems, the experimental data of the excess enthalpies  $H^E$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) as function of the molar fraction,  $x_1$ , are presented in tables and figures (chapter 5 of the Spanish version). The data have correlated using the Redlich-Kister equation and the NRTL model, giving the parameters and the deviation of the adjustment in the corresponding tables. We have taken into account the optimum parameters number, implementing the F-Test [21] for the Redlich-Kister equation.

In the case that we have found data from the literature, we have included them on this work to check our experimental data with the literature data.

### 5.1.1. Materials

The compounds used for the determination of the excess enthalpies were the highest purity available and checked by chromatography to ensure the quality of the data. The alcohols have been treated with molecular sieve to avoid the water absorption and the water content was analyzed with a Karl-Fisher. The characteristics of the compounds are shown in the table 5.1(Spanish version, page 142).

In order to calculate the molar flow injected for each pump, the molar weight of the chemicals and their densities at the pump temperature are needed. In the table 5.2 (Spanish version, page 143) these values are reported.

### 5.1.2. Experimental results of the excess enthalpies

In this summary section, an example of the experimental results of the excess enthalpies measured with the quasi-isothermal flow calorimeter is presented, the system 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene (2) at 298.15 K, all the data are in the chapter 5 of the Spanish version.

The first table contains the experimental data of the excess enthalpies ( $H^E$ ) as a function of the composition ( $x$ ). The data adjustment results are shown in the following table, it contains the adjusted parameters of the models, the root mean square deviation of the excess enthalpies (rms) and the maximum value of the deviation. All the information is also shown graphically: the experimental and the calculated values of the excess enthalpies are plotted as a function of the mole fraction in the first figure ( $H^E-x$ ) and the second one shows the differences between the experimental and the calculated excess enthalpies versus the mole fraction for both models ( $\Delta H^E-x$ ).

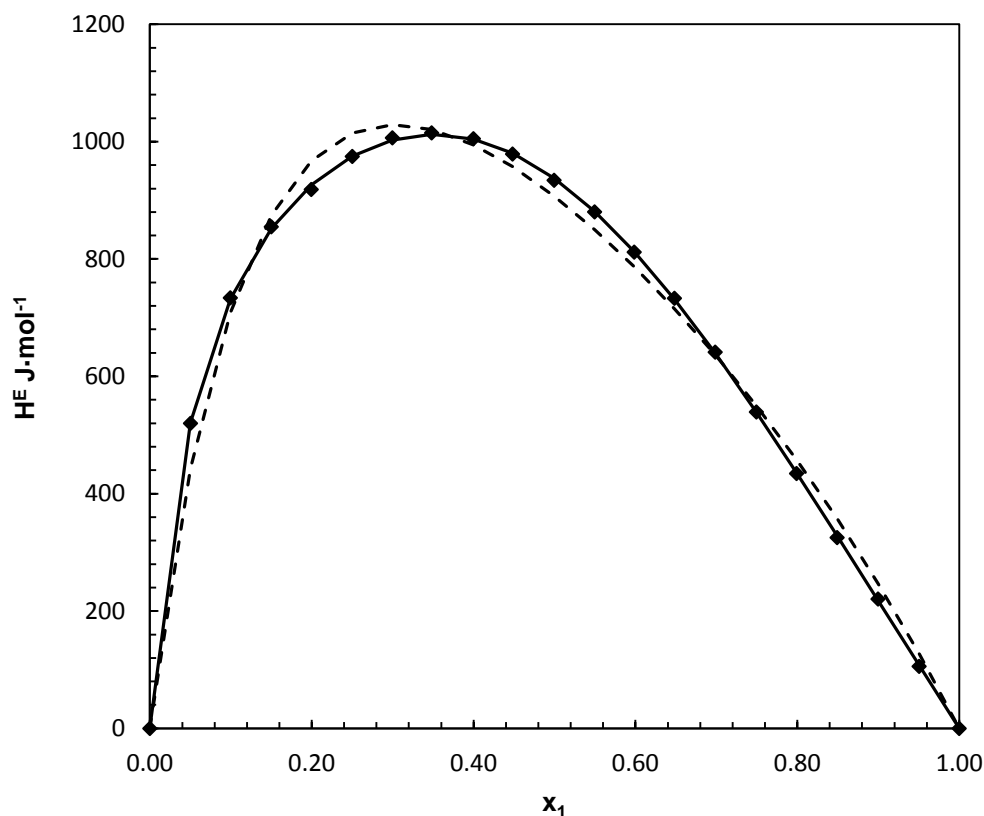
#### 5.1.2.1. Binary B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene (2) at 298.15 K

**Table 5.1.** Experimental mole fractions  $x_1$  and excess enthalpies  $H^E$  for the binary system B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene (2) at 298.15 K.

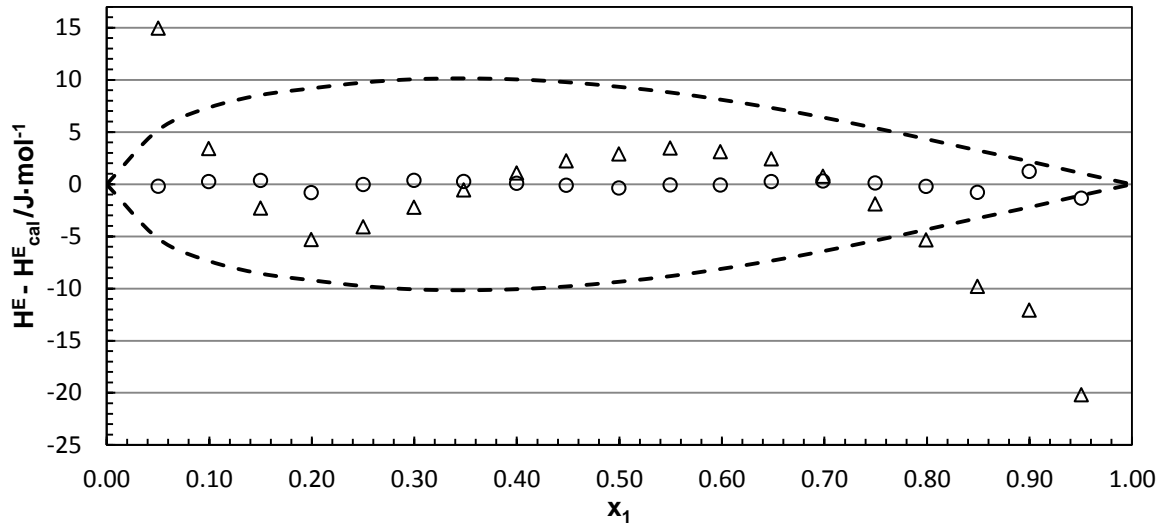
$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.00	0.5495	880.37
0.0503	520.03	0.5985	811.83
0.0995	733.89	0.6482	733.16
0.1500	854.99	0.6985	641.36
0.1995	918.60	0.7494	539.40
0.2501	974.91	0.7991	434.52
0.2997	1006.60	0.8492	325.32
0.3481	1015.03	0.8997	220.63
0.3998	1005.08	0.9505	105.84
0.4481	979.01	1.0000	0.00
0.4995	934.24		

**Table 5.2.** Parameters of Redlich–Kister equation and NRTL model, standard deviation of excess enthalpies and absolute maximum deviation for the binary system B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene (2) at 298.15 K.

Redlich-Kister equation								
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	C	rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E /H^E)$
3748.68	1269.68	-988.92	-437.78	440.33	0.86600	3.0	7.5	1.35%
NRTL model								
			$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $( \Delta H^E /H^E)$
			0.5531	2.0926	0.5673	32.2	77.8	20.18%



**Figure 5.1.** Experimental excess enthalpies as a function of the mole fraction for the binary system B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-trimethylbenzene (2) (♦) at 298.15 K. The lines represents the values calculated by Redlich–Kister equation (—) and NRTL model (- - -).



**Figure 5.2.** Binary system B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-trimethylbenzene (2) at 298.15 K. Differences between the experimental excess enthalpy,  $H^E$ , and the calculated excess enthalpy,  $H^E_{cal}$ ; Redlich-Kister equation (o) and NRTL model ( $\Delta$ ). The dotted lines represent a  $\pm 1\%$  deviation of the experimental excess enthalpy.

### 5.1.3. Discussion

The quality of the data adjustment has been checked using the root mean square deviation between the experimental excess enthalpy and the calculated one:

$$rms\Delta H^E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i^E - H_{i,cal}^E)^2}{n - p}} \quad (5.1)$$

where  $n$  is the number of experimental points and  $p$  the number of parameters. The measured binary systems have been correlated with the Redlich-Kister equation, obtaining the best number of parameters applying the F-Test. Also the NRTL model has been used to adjust the experimental excess enthalpies. The root mean square of excess enthalpy deviations using the Redlich-Kister equation and the NRTL model for all the binary systems measured are summarized in the table 5.3, which also includes the maximum excess enthalpy for each binary system and its corresponding composition.

All the binary systems studied exhibit a strong endothermic behavior in all the composition range which increases at higher temperatures. The maximum excess enthalpies of the systems 1-Pentanol + Hydrocarbon range from 538 J·mol<sup>-1</sup> to 1063 J·mol<sup>-1</sup> at 298.15 K for hexane and toluene, respectively. Those values increase between 18% to 35% when the temperature changes from 298.15 K to 313.15 K; the least effect is observed for the mixture with toluene and the highest one with isooctane.

The endothermic effect is more pronounced for the 2-Pentanol + Hydrocarbon mixtures, the maximum excess enthalpy ranges from 849 J·mol<sup>-1</sup> to 1562 J·mol<sup>-1</sup> at 298.15 K for hexane and toluene, respectively. On the contrary, the increase on temperature is less than the other alcohol, between 11% for both aromatic compound and 22% for hexane. The maximum heat



of mixing for the binary system studied was obtained for the mixture 2-Pentanol (1) + Toluene (2) at 313.15 K, with an excess enthalpy of 1737 J·mol<sup>-1</sup>.

**Table 5.3.** Root mean square excess enthalpy deviation using Redlich-Kister equation and NRTL model and the maximum  $H^E$  for each binary systems.

Binary system	Temperature	Redlich-Kister equation rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	NRTL model rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Max $H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_{1,\text{max}}$
<b>1-Pentanol (1) + Hydrocarbon (2)</b>					
B01	298.15 K	3.0	32.2	1015	0.35
	313.15 K	2.0	29.5	1257	0.35
B02	298.15 K	1.8	29.4	630	0.30
	313.15 K	3.9	31.5	829	0.30
B03	298.15 K	1.8	24.2	661	0.35
	313.15 K	4.3	32.6	819	0.35
B04	298.15 K	1.9	27.1	614	0.38
	313.15 K	5.8	36.2	804	0.35
B05	298.15 K	3.1	28.8	538	0.35
	313.15 K	2.6	34.8	724	0.35
B06	298.15 K	2.1	30.4	619	0.30
	313.15 K	1.3	40.0	838	0.35
B07	298.15 K	2.2	31.9	1063	0.35
	313.15 K	4.5	26.48	1254	0.40
<b>2-Pentanol (1) + Hydrocarbon (2)</b>					
B08	298.15 K	2.4	41.0	1508	0.45
	313.15 K	3.3	33.7	1673	0.45
B09	298.15 K	3.6	46.9	979	0.40
	313.15 K	4.3	42.2	1182	0.40
B10	298.15 K	6.3	40.4	980	0.45
	313.15 K	3.4	45.7	1109	0.45
B11	298.15 K	2.7	51.1	951	0.45
	313.15 K	3.2	52.4	1144	0.40
B12	298.15 K	2.0	45.0	849	0.45
	313.15 K	2.9	49.3	1033	0.40
B13	298.15 K	3.0	50.2	959	0.45
	313.15 K	3.3	49.0	1143	0.40
B14	298.15 K	4.2	41.6	1562	0.45
	313.15 K	3.4	32.7	1733	0.45

The Redlich-Kister equation shows good results of the correlation, the root mean square of the excess enthalpy deviations range from  $1.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  to  $6.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  for the systems 1-Pentanol (1) + Isooctane (2) at 313.15 K and 2-Pentanol (1) + Cyclohexane (2) at 298.15 K, respectively. The excess enthalpy residuals for the most of the experimental data are less than 1% of the excess enthalpy value as was shown in figure 5.2 using the Redlich-Kister equation. However, the NRTL model gives quite worse fitting results.

There are 3 of 28 systems measured which have been found in the literature: 1-Pentanol (1) + Cyclohexane (2) [22, 23], 1-Pentanol (1) + Heptane (2) [24] and 1-Pentanol (1) + Toluene (2) [25]. For the system with cyclohexane, there is a good agreement between our data and the literature ones and our data give lower *rms*  $\Delta H^E$  than those published. In the case of the systems containing heptane and toluene, our measurements give higher endothermic effect than the data of the literature, the percentages of the maximum values differences are 3% and 6%, respectively.

### RESULTS OF THE THREE EXCESS FUNCTIONS: $H^E$ , $G^E$ AND $TS^E$

6.1. Results of the three excess functions: $H^E$ , $G^E$ and $TS^E$ .....	313
6.1.1. Binary B01: 1-Pentanol (1) + 1, 2, 4-Trimethylbenzene (2) at 313.15 K.....	313
6.1.2. Discussion .....	314



### 6.1. Results of the three excess functions: $H^E$ , $G^E$ and $TS^E$

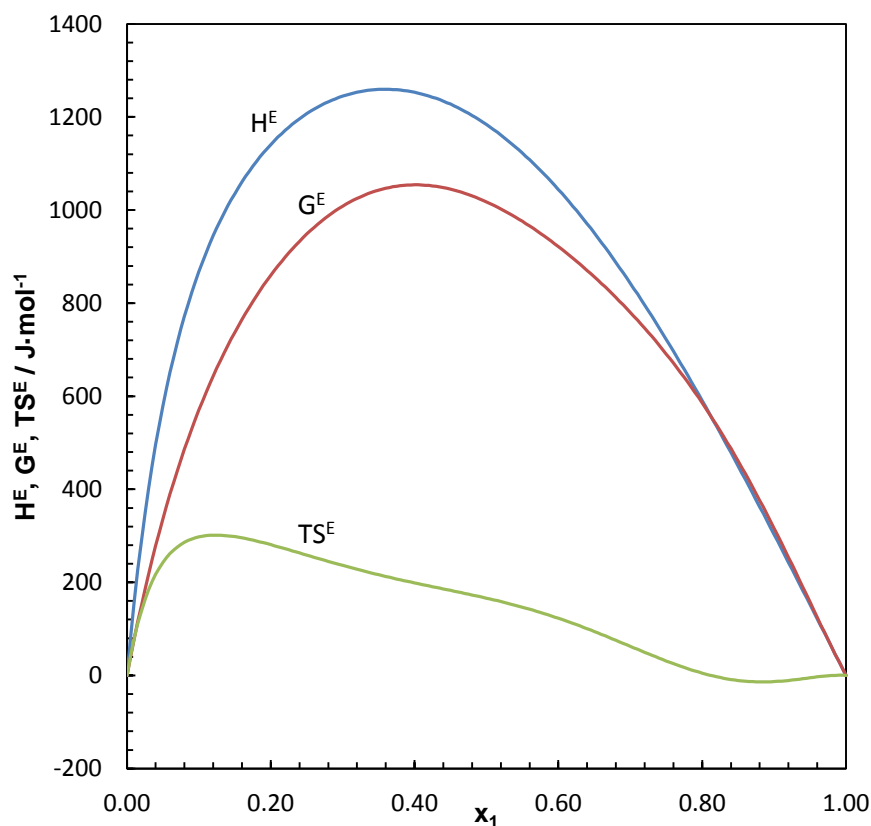
The experimental data of the excess functions ( $H^E$  and  $G^E$ ) for the binary systems at 313.15 K have been presented in previous sections. Completing the thermodynamic behavior of these systems, the excess entropies ( $S^E$ ) have been calculated by the equation:

$$G^E = H^E - TS^E \quad (6.1)$$

Excess Gibbs energies are obtained from the reduction of the vapor-liquid equilibrium; moreover the excess enthalpies are obtained directly from the quasi-isothermal flow calorimeter measurements.

The excess entropies have been evaluated, at fixed mole fractions, using the Margules equation up to six parameters to calculate the excess Gibbs energy and the parameters of the Redlich-Kister equation for the excess enthalpies, the calculated data of the excess functions are in the table 6.1 and the figure 6.1 shows the three excess functions ( $H^E$ ,  $G^E$ ,  $TS^E$ ) as a function of the composition. The data for the fourteen binary systems measured are in the chapter 6 of the Spanish version.

#### 6.1.1. Binary B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene (2) at 313.15 K



**Figure 6.1.** Excess functions for the binary system B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene (2) at 313.15 K. (—) Excess enthalpy,  $H^E$ ; (—) Excess Gibbs energy,  $G^E$ ; (—)  $TS^E$  function.

**Table 6.1.** Excess functions for the binary system B01: 1-Pentanol (1) + 1,2,4-Trimethylbenzene (2) at 313.15 K. The excess Gibbs energy has been calculated by Margules equation, the excess enthalpy has been calculated by the Redlich-Kister equation and the excess entropy by the 6.1 equation.

$x_1$	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$TS^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	579.09	312.91	266.18	0.85
0.10	867.47	543.10	324.37	1.04
0.15	1035.44	714.64	320.80	1.02
0.20	1140.68	843.34	397.34	0.95
0.25	1206.83	939.15	267.68	0.85
0.30	1244.58	1008.05	236.52	0.76
0.35	1259.06	1053.50	205.57	0.66
0.40	1252.87	1077.45	175.42	0.56
0.45	1227.40	1081.14	146.26	0.47
0.50	1183.58	1067.47	118.11	0.38
0.55	1122.22	1031.29	90.93	0.29
0.60	1044.19	979.45	64.74	0.21
0.65	950.57	910.77	39.80	0.13
0.70	842.66	825.94	16.72	0.05
0.75	721.99	725.44	-3.44	-0.01
0.80	590.41	609.53	-19.12	-0.06
0.85	449.98	478.35	-28.37	-0.09
0.90	303.04	332.18	-29.14	-0.09
0.95	152.13	171.95	-19.82	-0.06
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00

### 6.1.2. Discussion

The behavior of the excess Gibbs energies and the excess enthalpies for the systems studied was discussed previously and it was observed that all the mixtures alcohol + hydrocarbon present a positive deviation of the ideality which means an endothermic behavior in terms of mixing process. In general, excess Gibbs energies were similar for all the mixtures and the maximum values were found close to the equimolar composition. On the other hand, a wide range of positive excess enthalpies was obtained for them, in addition, these values were always higher for the mixtures containing 2-Pentanol than for those containing 1-Pentanol.

The combination of both functions results in a quite different behavior for the mixtures depending on the alcohol and the hydrocarbon.

Analyzing the calculated excess entropies, they are positive for all the mixtures 2-Pentanol (1) + Hydrocarbon (2) with the exception of the mixture containing hexane at the rich alcohol

region ( $x_1 > 0.80$ ) where very low negative values are obtained with a minimum  $TS^E = -30 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  at  $x_1 = 0.90$ . For the mixtures containing 1,2,4-Trimethylbenzene and Toluene, the highest excess entropies are obtained and the maximum values of the function  $TS^E$  are  $765 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $919 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , at  $x_1 = 0.35$  and  $x_1 = 0.40$  respectively. About the other hydrocarbons studied, the maximum values of the function  $TS^E$  are lower, ranging from  $278$  to  $329 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , and they are located near the pure hydrocarbon ( $x_1 = 0.05$  to  $0.10$ ). This behavior is due to the values of excess enthalpies are higher than the values of excess Gibbs energies.

Concerning the behavior of the binary mixtures 1-Pentanol (1) + Hydrocarbon (2), only for 1,2,4-Trimethylbenzene and Toluene, excess enthalpies are higher than excess Gibbs energies in a wide composition range and thus, excess entropies are positive up to the alcohol mole fractions  $x_1 = 0.7$  or  $0.9$ , respectively, and then, they change to small negative values (it can be seen in figure 6.1). The maximum values of  $TS^E$  are  $397 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , at  $x_1 = 0.20$  for 1,2,4-Trimethylbenzene and  $500 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  at  $x_1 = 0.15$  for Toluene. For the other hydrocarbons, excess entropies are negative because excess enthalpies are lower than excess Gibbs energies at  $x_1 > 0.20$ ; the minimum values of  $TS^E$  range from  $-249 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  at  $x_1 = 0.65$  for Cyclohexane to  $-428 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  at  $x_1 = 0.60$  for Hexane.





# ENTHALPIES OF SOLUTION OF CO<sub>2</sub> IN AQUEOUS SOLUTIONS OF MEA

7.1. Enthalpies of solution of CO <sub>2</sub> in aqueous solutions of MEA.....	319
7.1.1. Materials.....	319
7.1.2. Start up and calibration of the equipment.....	319
7.1.3. Results and discussion.....	322



## 7.1. Enthalpies of solution of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of MEA

One of the most important amines for CO<sub>2</sub> capture and storage is MEA (Mono Ethanol Amine). In this context, it is necessary to measure highly accurate thermodynamic data to understand the behavior of the water + amine + CO<sub>2</sub> mixtures.

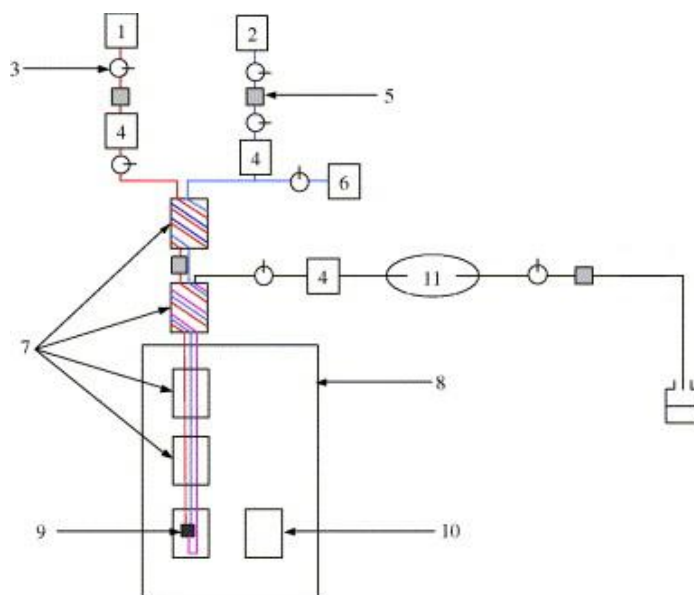
With these data, we can model the thermodynamic properties at different operation conditions (temperature, pressure and composition), obtaining the energy of the CO<sub>2</sub> absorption and desorption and finally the gas solubility limit in the liquid phase. The data will be used to build a model which can simulate the behavior of the amines. The solution enthalpies of CO<sub>2</sub> in two aqueous solution of MEA (30 and 40 wt%) at 353.15 K and 393.15 K and the pressures of 0.5 MPa and 1.5 MPa have been measured in the Chemical Institute of Clermont-Ferrand, summarized in the table 7.1 (Spanish version, page 241).

### 7.1.1. Materials

The MEA is from Sigma-Aldrich of the highest purity available ( $\geq 98\%$ ), the CO<sub>2</sub> from Saga with a stated purity of 99.998% and the deionized and purified water is obtained in the laboratory. The properties of the materials are reported in table 7.2 (Spanish version, page 242).

### 7.1.2. Startup and calibration of the equipment

The enthalpies of solution were measured with a mixing flow cell adapted to a Setaram BT2.15 heat conduction differential calorimeter [26]. Two syringe pumps (ISCO 100 DM) are used to set the fluids flow rates. The pumps are thermostated at 30 °C to control the flow rates. The calorimeter measures the heat of CO<sub>2</sub> mixing in aqueous solution of MEA at constant temperature and pressure. The loading charge of CO<sub>2</sub>  $\alpha$  (moles CO<sub>2</sub>/moles MEA) is defined as the total molar flow of CO<sub>2</sub> divided by the total molar flow of MEA. A schematic view of the technique us shown in figure 7.1.



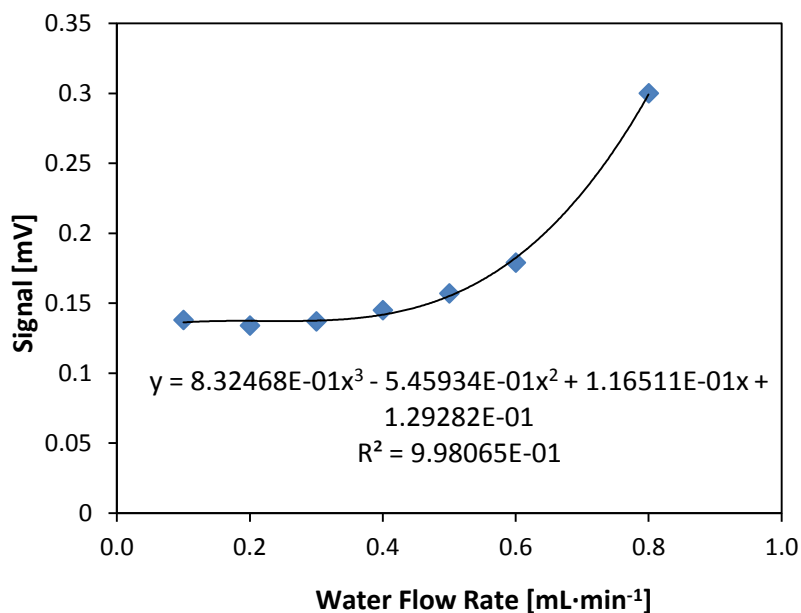
**Figure 7.1.** Schematic diagram of the calorimeter: 1, CO<sub>2</sub> pump; 2, liquid pump; 3, valve; 4, pressure gauge; 5, check valve; 6, purge; 7, preheaters; 8, Setaram C-80 calorimeter; 9, mixing point; 10, empty reference cell; 11 buffer volume; 12, backpressure regulator.

The enthalpy of solution  $H_s$  is calculated from equation 7.1 using the thermopile signals  $S_M$  and  $S_{BL}$  (mV) and the molar flow rate  $\dot{n}$  (mol·s<sup>-1</sup>) of the gas or the molar flow rate of the amine.

$$\Delta H_s = \frac{(S_M - S_{BL})}{E\dot{n}} \quad (7.1)$$

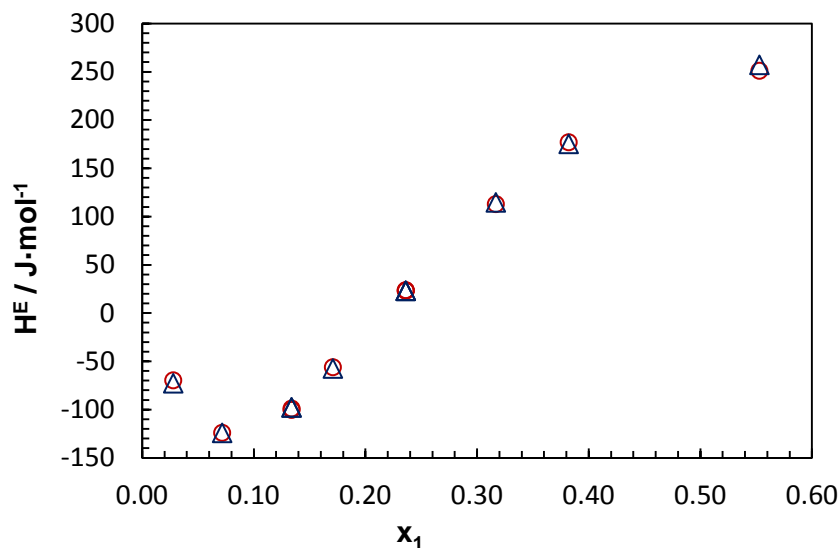
Where  $E$  is the thermopile sensitivity,  $S_M$  represents the thermopile signal during the mixing process and  $S_{BL}$  the baseline signal recorded only when the aqueous phase is flowing through the calorimeter.

Before starting the measurements, it is necessary to make several operations. First, the signal base line changes with the flow rates, to minimize this change, the preheaters of the calorimeter have to be configured in order to get the minimum in the difference between flow rates. Next, measurements using various pure water flow rates are carried out and the signal is recorded, the values are fitted to a cubic polynomial equation (figure 7.2) are used to calculate the  $S_{BL}$ .



**Figure 7.2.**  $S_{BL}$  and the fitting data at 353.15 K; (♦) experimental  $S_{BL}$ ; (—) polynomial equation fitting.

The thermopile sensitivity ((table 7.7) (Spanish version, page 248))  $E$  ( $\text{mV}\cdot\text{mW}^{-1}$ ) is determined by chemical calibration using the reference system (ethanol + water) with the bibliography excess enthalpy data at different temperatures [27]. The densities of the ethanol and water have been taken from the literature [28]. The next figure presents the adjustment between the experimental excess enthalpies and the literature data.



**Figure 7.3.** Chemical calibration with the system ethanol + water at 353.15 K and 1.1 MPa; ( $\Delta$ ) Literature data [23]; ( $\circ$ ) Experimental data.

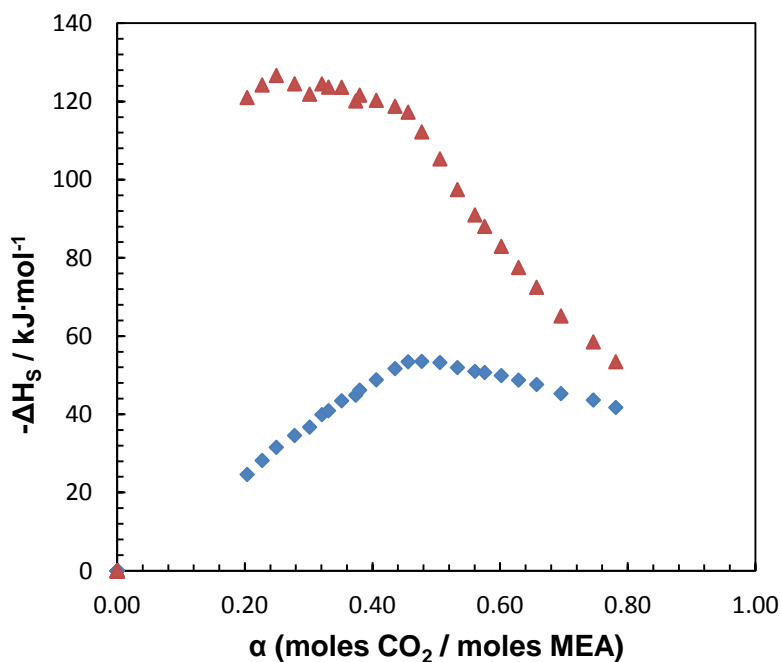
The calorimeter and the preheaters must be calibrated and configured at each temperature.

### 7.1.3. Results and discussion

The enthalpies of solution of CO<sub>2</sub> in aqueous solution of MEA at two compositions (30% wt and 40% wt), at two temperatures (353.15 K and 393.15 K) and two different pressures (0.5 MPa and 1.5 MPa) have been measured and all the results are given in tables and figures in the chapter 7 of the Spanish version.

The enthalpies of solutions  $H_s$  are expressed in kilojoules per mole of CO<sub>2</sub> or per moles of MEA and are plotted versus the CO<sub>2</sub> loading  $\alpha$  (mole CO<sub>2</sub>/mole MEA) in figures 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10 and 7.11 (Spanish version page from 250 to 259). The data are reported in table 7.8, 7.9, 7.10 and 7.11 (Spanish version page from 249 to 258). The graphs present the enthalpy of solution versus the CO<sub>2</sub> loading that can be separated in two parts: one corresponding to a total dissolution of CO<sub>2</sub> and a second one to a partial dissolution. We present an example of this graphs.

As an example of the results, the figures 7.4 the enthalpies of solution for the MEA aqueous solution (30% wt) at 393.15 K and 0.5 MPa is shown.



**Figure 7.4.** Enthalpies of solution versus CO<sub>2</sub> loading of aqueous solution of MEA 30 %wt at 393.15 K and 0.5 MPa; (▲) Enthalpies of solution per mol of gas; (◆) Enthalpies of solution per mol of MEA.

The determination of the intersection between these two parts allows to estimate the saturation loading (solubility limit of CO<sub>2</sub> in aqueous MEA solution) (table 7.12, Spanish version), for the example the solubility limit is 0.505 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>·mol<sub>MEA</sub><sup>-1</sup>.

All the systems measured present a strong exothermic effect that increase with the temperature. However, the changing on the concentration at the same pressure and temperature does not present a significant increasing on the exothermic behavior of the mixture.

The solubility limit increases when the pressure of the system increases as well as the exothermic behavior increases with the pressure, this process is independent on the concentration of the MEA.

There are data of solution enthalpies of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of MEA (30% wt) at 353.15 K but at different pressures [29] and at 353.15 and 393.15 [30], which give a good agreement with our experimental data.





**CONCLUSIONS**

8.1. Conclusions.....327



## 8.1. Conclusions

During these years researching in the thermodynamic properties of oxygenated compounds and reference hydrocarbons mixtures in laboratory of the TERMOCAL research group at the University of Valladolid, the following conclusions have been drawn:

1. The oxygenated compounds of renewable origin, 1-Pentanol and 2-Pentanol, and the reference hydrocarbons, heptane, hexane, cyclohexane, isooctane, 1-hexene, toluene and 1,2,4-trimethylbenzene were selected to characterize the thermodynamic behavior of the new biofuels, representing paraffins; cycloparaffins; iso-paraffins; olefins and aromatics.
2. The isothermal vapor-liquid equilibrium technique available in the laboratory, was improved by adding a pressure transducer which enable pressure and temperature operation ranges to be increased, minimize experiment time and ensure the equilibrium condition in the equilibrium cell due to the direct pressure measurement therein. The uncertainties of this technique are:  $\pm 10$  mK in temperature;  $\pm 5$  Pa in pressure  $y \pm 0.0005$  in the liquid molar fraction.
3. The isothermal vapor-liquid equilibrium for 14 binary systems (alcohol + hydrocarbon) and a ternary system at 313.15 were measured. The thermodynamic data reduction was performed taking into account the non-ideality of the vapor phase with the virial equation and calculating the excess Gibbs energy. The liquid phase was modeled using the Margules, Wilson, NRTL and UNIQUAC equations.
4. The quasi-isothermal flow calorimeter developed in our laboratory for the excess enthalpies measurements was fine-tuned. The uncertainties of this technique are:  $\pm 10$  mK in temperature;  $\pm 0.0001$  in the molar fraction and 0.5 % in the excess enthalpy for  $k=1$ .
5. The experimental excess enthalpies for 14 binary systems (alcohol + hydrocarbon) was determined at two different temperatures (298.15 K and 313.15 K). All the systems were correlated using the Redlich-Kister equation and NRTL model.
6. The excess Gibbs energy and the excess enthalpies data of the binary systems were combined, allowing excess entropy to be calculated at 313.15 K. A full thermodynamic description of the binary mixtures was thus achieved.
7. A research stay was undertaken at the Institute of Chemistry of Clermont-Ferrand (France), where the solution enthalpies of amines aqueous solutions plus CO<sub>2</sub> were measured for the study of CO<sub>2</sub> capture. Knowledge of this calorimetric technique allows our flow calorimeter to be adapted in order to measure CO<sub>2</sub> solutions enthalpies as a new research field.
8. The Setaram BT2.15 flow calorimeter was calibrated and started up to determine the experimental values of the solution enthalpies.

9. The solution enthalpies of CO<sub>2</sub> in monoethanolamine (MEA) aqueous solutions were measured at two different compositions (30% and 40% wt), two temperatures (353.15 K and 393.15 K), and two different pressures (0.5 MPa and 1.5 MPa).
10. All the experimental data have been reported numerically and graphically. The data reduction, the fitted parameters for the different thermodynamic models and the discussion of the results have been carried out. A comparison with the scarce experimental literature data has been made when possible.
11. Finally, to sum up, the thus far quiet scarce experimental knowledge concerning the thermodynamic functions of liquid mixtures of 1-Pentanol and 2-Pentanol with the reference hydrocarbons has been improved thanks to the research performed and reported in this manuscript. Exploring these properties will enhance the production, design and use of new generation biofuels containing components of renewable origin.

## REFERENCES

9.1. References.....	331
----------------------	-----



## 9.1. References

- [1] Unión Europea (2008). *"Eficiencia energética: alcanzar el objetivo del 20%"*. COM(2008) 772.
- [2] M. Gautam, D. W. Martin. *"Combustion characteristics of higher-alcohol/gasoline blends"*. Journal of Power and Energy (2000). Vol. 214, 497.
- [3] B. E. Polling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell. *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2001.
- [4] G. M. Wilson, Ch. Deal. *"Activity Coefficients and Molecular Structure"*. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals (1964). Vol. 86, 127-130.
- [5] H. Renon, J. M. Prausnitz. *"Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures"*. AIChE Journal (1968). Vol. 14, 135-144.
- [6] D. S. Abrams, J. M. Prausnitz. *"Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems"*. AIChE Journal (1975). Vol. 21, 116-128.
- [7] O. Redlich, A. T. Kister. *"Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions"*. Industrial & Engineering Chemistry (1948). Vol. 40, 345 - 348.
- [8] Unión Europea (2009). Directiva 2009/28/CE. *"Fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables"*.
- [9] R. E. Gibbs, H. C. Van Ness. *"Vapor-Liquid Equilibria from Total-Pressure Measurements. A New Apparatus"*. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals (1972). Vol. 11, 410- 413.
- [10] J. A. Barker. *"Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements"*. Australian Journal of Chemistry (1953). Vol. 6, 207-207.
- [11] H.C. Van Ness. *"Thermodynamics in the treatment of (vapor + liquid) equilibria"*. The Journal of Chemical Thermodynamics (1995). Vol. 27, 113–134.
- [12] J. G. Hayden, J. P. O'Connell. *"A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients"*. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development (1975). Vol. 14, 209-216.
- [13] J. H. Dymond, E. B. Smith. *"The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures- A Critical Compilation"*. Oxford University Press (1980).
- [14] K. Wohl. *"Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems"*. Chemical Engineering Progress (1953). Vol. 49, 218-219.
- [15] J. M. Rhodes, V. B. Bhethanabotla, S. W. Campbell. *"Total Vapor Pressure Measurements for Heptane + 1-Pentanol, + 2-Pentanol, + 3-Pentanol, + 2-Methyl-1-butanol, + 2-Methyl-2-butanol, + 3-Methyl-1-butanol, and + 3-Methyl-2-butanol at 313.15 K"*. Journal of Chemical and Engineering Data (1997). Vol. 42, 731-734.

- [16] J. J. Segovia, M. C. Martín, D. Vega-Maza, C. R. Chamorro, M. A. Villamañán. "Thermodynamics of biofuels: Excess enthalpies for binary mixtures involving ethyl 1,1-dimethylethyl ether and hydrocarbons at different temperatures using a new flow calorimeter". *The Journal of Chemical Thermodynamics* (2009). Vol. 41, 759–763.
- [17] K. N. Marsh. International Data Series. Sel. Data Mixtures, Ser. A (1973) 16.
- [18] G. C. Benson. International Data Series. Sel. Data Mixtures, Ser. A (1) (1974) 19.
- [19] J. Gmehling. International. Data Series. Sel. Data Mixtures, Ser. A (3) (1992) 144.
- [20] Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, European Cooperation for Accreditation, EA4-02, 1999.
- [21] Siyang Wang, Hengjian Cui. "Generalized  $F$  test for high dimensional linear regression coefficients". *Journal of Multivariate Analysis* (2013). Vol. 117, 134–149.
- [22] C. González Posa, L. Núñez, E. Villar. "Enthalpies of mixing: "1-pentanol +  $n$ -hexane, 1-pentanol + cyclohexane, 1-pentanol +  $n$ -hexane + cyclohexane at 25 °C". *Journal Chemical Thermodynamics* (1972). Vol. 4, 275-281.
- [23] Yuritzia Miranda and Ángel Piñeiro. "Thermodynamics of Mixing Tetrahydropyran with 1 Alkanols and Excess Enthalpies of Homomorphy-Related Systems". *Journal of Chemical & Engineering Data* (2007). Vol. 52, 429-437.
- [24] S. E Hamn, M. K. Kumaran, G. C. Benson. Heats of Mixing data collection Vol 3, Part 3.
- [25] R. V. Mrazek, H. C. Van Ness. International Data Series, Sel. Data Mixtures, Ser. A (5) (1976).
- [26] Hugues Arcis, Laurence Rodier, Jean-Yves Coxam. "Enthalpy of solution of  $\text{CO}_2$  in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol". *The Journal of Chemical Thermodynamics* (2007). Vol. 39, 878-887.
- [27] J. B. Ott, C. E. Stouffer, G. V. Cornett, B. F. Woodfield, R. C. Wirthlin. J. J. Christensen. "Excess enthalpies for (ethanol + water) at 298.15 K and pressures of 0.4, 5, 10, and 15 MPa". *The Journal of Chemical Thermodynamics* (1986). Vol. 18, 1-12.
- [28] Hugues Arcis (2008). "Etude thermodynamique de la dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'alcanolamines". Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand). PhD.
- [29] C. Mathonat, V. Majer, A. E. Mather, J.-P. E. Grolier. "Use of Flow Calorimetry for Determining Enthalpies of Absorption and the Solubility of  $\text{CO}_2$  in Aqueous Monoethanolamine Solutions". *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1998). Vol. 37, 4136-4141.



- [30] I. Kim, H. F. Hallvard. "*Heat of Absorption of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) in Monoethanolamine (MEA) and 2-(Aminoethyl) ethanolamine (AEEA) Solutions*". Industrial & Engineering Chemistry Research (2007). Vol. 46, 5803-5809.