

COMUNICACION

COMMUNICATION

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR A 101,32 kPa PARA LOS SISTEMAS BINARIOS $C_nH_{2n+1}(OH)$ ($n = 2, 3, 4$) + $H_3CCO_2C_4H_9$, Y + $H_7C_3CO_2C_2H_5$

VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM AT 101.32 kPa FOR THE BINARY SYSTEMS $C_nH_{2n+1}(OH)$ ($n = 2, 3, 4$) + $H_3CCO_2C_4H_9$ AND + $H_7C_3CO_2C_2H_5$

JUAN ORTEGA, JUAN A. PEÑA, CASIANO DE ALFONSO*

Cátedra de Termodinámica y Fisicoquímica, Escuela Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Las Palmas, España.

Resumen

Se han determinado experimentalmente las composiciones de equilibrio líquido-vapor a $101,32 \pm 0,07$ kPa de las mezclas binarias formadas por etanol, propan-1-ol y butan-1-ol con el acetato de butilo y butanoato de etilo, empleando un equipo de equilibrio del tipo de recirculación. Los datos obtenidos fueron correlacionados mediante las clásicas ecuaciones utilizadas en el tratamiento de datos de equilibrio junto a otra relación propuesta por nosotros, y que dio los mejores ajustes de todos los modelos considerados en este trabajo.

1. Introducción

Siguiendo con nuestro programa de investigación determinando las propiedades termodinámicas de mezclas binarias de alkanoles+ésteres, reportamos aquí los datos de equilibrio líquido-vapor isobáricos, a 101,32 kPa, de los sistemas formados por el etanol, propan-1-ol y butan-1-ol con el acetato de butilo y butanoato de etilo.

Al igual que en otros trabajos anteriores (Ortega y col., 1986b), se pretende seguir verificando la eficacia de un nuevo equipo de recirculación de pequeña capacidad, a la vez que se aportan nuevos datos de equilibrio para las mezclas aquí presentadas. Asimismo, utiliza-

Summary

Vapor-liquid equilibrium composition were determined experimentally at 101.32 ± 0.07 kPa for the binary mixtures formed by ethanol, propan-1-ol and butan-1-ol with butyl acetate and ethyl butanoate, using a recirculation-type equilibrium apparatus. The data obtained were correlated by means of the classic equations used in the treatment of equilibrium data together with another relationship proposed by us, which gave the best fits of all the models considered in this work.

1. Introduction

Continuing with our research programme for the determination of the thermodynamic properties of binary mixtures of alkanols+esters, we report here the isobaric vapor-liquid equilibrium data, at 101.32 kPa, of the systems formed by ethanol, propan-1-ol and butan-1-ol with butyl acetate and ethyl butanoate.

The aim of this and other earlier works (Ortega et al., 1986b), was to continue to verify the efficacy of a new small-capacity recirculating still, providing at the same time new equilibrium data for the mixtures presented here. Some equations allowing a more accurate

* Unidad de Tribología e Ingeniería Química del Instituto Rocasolano, CSIC, Madrid, España.

* Unidad de Tribología e Ingeniería Química del Instituto Rocasolano, CSIC, Madrid, España.

remos algunas ecuaciones que permitan verificar de manera más rigurosa el tratamiento de los datos de equilibrio líquido-vapor isobáricos. Para la correlación de datos experimentales, hemos empleado una ecuación que ha dado excelentes resultados en el ajuste de funciones termodinámicas de exceso (Ortega, 1985a, 1986a) y cuya utilidad para datos de equilibrio será comparada con otras ecuaciones ya conocidas en el tratamiento de estos datos. Las magnitudes que surgen de la determinación experimental directa serán correlacionadas mediante la expresión termodinámica que las relaciona. Las ecuaciones más utilizadas para comprobar la consistencia termodinámica, se basan en la relación de Gibbs-Duhem; una modificación de dicha ecuación, realizada por Ibl-Dodge (ver Hougen y col., 1959) para datos isobáricos viene dada por:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = -\frac{\Delta h}{RT^2} dT, \quad (1)$$

siendo Δh la entalpía de la mezcla de la fase líquida. Para emplear esta ecuación con el fin de correlacionar las magnitudes que surgen directamente del equilibrio, es preciso efectuarle algunas modificaciones que vamos a comentar.

Si en el tratamiento de los datos de equilibrio, la fase vapor se considera ideal, los coeficientes de actividad de cada compuesto i pueden ponerse como

$$\gamma_i = y_i p / x_i p_i^\circ. \quad (2)$$

Al sustituir esta expresión en la forma diferencial de la (1) y aplicándola a una mezcla binaria, se obtiene finalmente,

$$\frac{y-x}{y(1-y)} \frac{dy}{dx} + (x d \ln p_1^\circ + (1-x) d \ln p_2^\circ) = \frac{\Delta h}{RT^2} \left(\frac{dT}{dx} \right)_p. \quad (3)$$

Ahora, considerando la ecuación de Clausius-Clapeyron en su forma diferencial, que para un compuesto genérico, viene dada por:

$$d \ln p_i^\circ = (\lambda_i / RT^2) dT \quad (4)$$

siendo λ_i la entalpía de vaporización de la sustancia i pura. Sustituyendo adecuadamente la ecuación (4) en la (3) se llega finalmente a una

verification of the treatment of the isobaric vapor-liquid equilibrium data are also used. For the correlation of experimental data an equation has been employed that has afforded excellent results in the fitting of excess thermodynamic functions (Ortega, 1985a, 1986a) and whose usefulness for equilibrium data will be compared with that of other models, already known in the treatment of these data. The magnitudes arising from the direct experimental determination will be correlated by means of the thermodynamic expression relating them. The equation most used to check the thermodynamic consistency are based on the Gibbs-Duhem relationship; a modification of the said equation, proposed by Ibl-Dodge (see Hougen et al., 1959) for isobaric data is given by:

Δh being the enthalpy of the mixture of the liquid phase. In order to use this equation for the purpose of correlating the magnitudes arising directly from the equilibrium, some modifications, which will be discussed later, were found necessary.

If, in the treatment of the equilibrium data, the vapor phase is considered ideal, the activity coefficients of each compound i can be expressed as

Upon substituting this expression in the differential form of (1) and applying it to a binary mixture, it is finally found that,

Considering now the Clausius-Clapeyron equation in its differential form that, for a generic compound is given by:

λ_i being the vaporization enthalpy of the pure compound i . Substituting equation (4) suitably in (3), an expression is finally reached that

expresión que relaciona la temperatura con las composiciones de las fases líquida y vapor en equilibrio. Y, como normalmente se verifica que:

$$\sum x_i \lambda_i \gg \Delta h, \quad (5)$$

la ecuación (4) para una mezcla binaria queda como sigue:

$$\frac{x \lambda_1 + (1 - x) \lambda_2}{R} \left(\frac{d \frac{1}{T}}{dx} \right)_p = \frac{y - x}{y(1 - y)} \left(\frac{dy}{dx} \right), \quad (6)$$

ecuación diferencial que será utilizada aquí para correlacionar las magnitudes obtenidas del equilibrio a través de la experimentación directa, p - T - x - y . La integración de la (6) requiere el conocimiento de las funciones $\lambda_i = \lambda_i(T)$, introduciéndose, generalmente, valores de λ_i constantes; sin embargo, aquí vamos a operar de manera diferente, utilizando un valor constante de λ_1 a la temperatura de ebullición (se supone que el 1 es el compuesto más volátil), haciendo variar λ_2 con la temperatura mediante la función de Watson (1943).

$$\lambda_2 = \lambda_o \left| \frac{1 - T_{r_2}}{1 - T_{r_o}} \right|^{0,38} \quad (7)$$

La aplicación de esta ecuación necesita de un valor inicial, λ_o a T_{r_o} , temperatura lo más cercana posible a la de ebullición del compuesto 1.

2. Parte experimental

Todos los productos eran de Fluka con una pureza superior al 99%, exceptuando al butanoato de etilo que se trató con CaCl_2 para eliminarle los posibles alkanoles y luego desecado con K_2CO_3 ; finalmente, fue rectificado en una columna con una altura equivalente a 120 platos teóricos. No obstante, todos los productos fueron desgasificados y desecados en un tamiz molecular, tipo 4 Å de Fluka.

Las propiedades físicas, temperatura de ebullición y densidad, de los productos utilizados se presentan en la tabla I junto a los correspondientes valores encontrados en la bibliografía.

Para obtener los datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor se empleó un destilador de

relates the temperature with the compositions of the liquid and vapor phases in equilibrium. And, since it is normally verified that:

equation (4) for a binary mixture becomes as follows:

a differential equation which will be used here in order to correlate the magnitudes obtained from the equilibrium by way of the direct experimentation, p - T - x - y . The integration of (6) requires the knowledge of the functions $\lambda_i = \lambda_i(T)$, constant values of λ_i being generally introduced; however, the mode of operating is now different, using a constant value of λ_1 at boiling temperature (assuming that 1 is the most volatile compound), varying λ_2 with the temperature by means of the Watson function, (Watson, 1943).

The application of this equation requires an initial value, λ_o at T_{r_o} , which temperature is the closest possible to the boiling temperature of compound 1.

2. Experimental section

All the products were from Fluka, with a purity of over 99%, with the exception of ethyl butanoate which was treated with CaCl_2 in order to remove possible alkanols and later dried with K_2CO_3 ; finally, it was rectified in a column with a height equivalent to 120 theoretical plates. However, all the products were degassed and dried with a molecular sieve type 4 Å by Fluka.

The physical properties, boiling temperature and density of the products employed are presented in table I, together with the corresponding values found in the literature.

In order to obtain the isobaric vapor-liquid equilibrium data, a recirculating still for both

TABLA I.— Constantes físicas de los productos empleados a 298,15 K.

TABLE I.— Physical constants of used products of 298.15 K.

Compuesto	b.p., K		ρ , kg · m ⁻³	
	exp.	lit.	exp.	lit.
Etanol (Ethanol)	351,65	351,44 ^a 351,5 ^b	785,05	785,09 ^a 785,04 ^b
Propan-1-ol	370,4	370,35 ^{a,b} 370,40 ^c	799,54	799,75 ^b 799,60 ^a
Butan-1-ol	390,9	390,81 ^{a,b} 390,90 ^c	805,73	806,0 ^{a,b,c}
Etanoato de butilo (Butyl ethanoate)	399,2	399,26 ^b 399,20 ^c	875,62	876,36 ^b
Butanoato de etilo (Ethyl butanoate)	394,0	394,7 ^b	873,75	873,94 ^b

^aWilhoit y col., 1973; ^bRiddick y col., 1970; ^cReid y col., 1958.

recirculación de ambas fases, presentado en trabajos anteriores por Alfonso y col. (1983) y por Ortega y col. (1986b), y acoplado a un sistema de presurización controlado que permitió operar a la presión de $101,32 \pm 0,07$ kPa. Las temperaturas se midieron con un equipo digital de tres canales de la firma Bailey Ins., calibrado previamente de acuerdo con las normas IPTS-68, y con una precisión de $\pm 0,1$ °C.

El análisis cuantitativo de las muestras se realizó mediante una técnica densimétrica utilizando un equipo de la firma Anton Paar (modelo DMA-55) cuya precisión era de $\pm 0,01$ kg · m⁻³. Previamente, se determinaron las correspondientes curvas de calibración de los sistemas estudiados, verificándose las determinaciones de densidad a través de la distribución regular de los V_m^E . La técnica de medida, así como el procedimiento de calibración seguido, se indica por Ortega y col. (1985b). El error observado en la determinación de las composiciones de ambas fases fue de $\pm 2 \times 10^{-4}$.

3. Resultados y conclusiones

Los datos p - T - x - y obtenidos de la experimentación directa se muestran en la tabla II. Los coeficientes de actividad se han determinado considerando la idealidad de la fase vapor, ecuación (2), ya que las diferencias que presentaron al tener en cuenta la no-idealidad,

phases was used, which was presented in earlier works by Alfonso et al. (1983) and Ortega et al., (1986b), coupled to a controlled pressurization system that allowed operating at the pressure of 101.32 ± 0.07 kPa. The temperatures were measured with a three-channel digital apparatus by Bailey Ins., previously calibrated in accord with IPTS-68, and with an accuracy of ± 0.1 °C.

The quantitative analysis of the samples was carried out by means of a densimetric technique, using an Anton Paar apparatus model DMA-55, the accuracy of which was ± 0.01 kg · m⁻³. The calibration curves of the systems studied were previously obtained through density measurements, being verified by means of the regular distribution of the V_m^E s. The measuring technique, as well as the calibration procedure followed, were as described by Ortega et al. (1985b). The error observed in the determination of the compositions of both phases was $\pm 2 \times 10^{-4}$.

3. Results and conclusions

The p - T - x - y data obtained from the direct experimentation are given in table II. The activity coefficients were determined considering the ideality of the vapor phase, equation (2), since the differences observed upon taking into account the non-ideality were lower than 1.5%.

TABLA II.— *Datos experimentales de equilibrio líquido-vapor para los sistemas alkanol+ester a 101,32 ± 0,07 kPa.*

TABLE II.— *Experimental vapor-liquid equilibrium data for alkanol+ester systems at 101.32 ± 0.07 kPa.*

T, K	x	y	γ_1	γ_2	T, K	x	y	γ_1	γ_2
H₅C₂(OH) + H₃CCO₂C₄H₉					H₉C₄(OH) + H₃CCO₂C₄H₉				
395,9	0,0104	0,1177	2,074	1,001	371,4	0,7469	0,8267	1,060	1,651
385,7	0,0747	0,3446	1,973	1,001	371,2	0,7763	0,8434	1,048	1,699
381,4	0,1105	0,4287	1,837	1,009	371,0	0,8100	0,8623	1,035	1,772
380,3	0,1217	0,4456	1,673	1,014	370,8	0,8455	0,8845	1,025	1,840
377,6	0,1509	0,4919	1,653	1,026	370,6	0,8795	0,9065	1,017	1,923
376,6	0,1659	0,5090	1,608	1,028	370,5	0,9031	0,9195	1,011	2,070
375,2	0,1863	0,5313	1,565	1,031	370,3	0,9383	0,9425	1,003	2,334
373,3	0,2085	0,5546	1,515	1,034	H₉C₄(OH) + H₃CCO₂C₄H₉				
371,2	0,2354	0,5779	1,459	1,044	398,1	0,0301	0,0631	1,630	0,998
369,8	0,2562	0,5949	1,419	1,053	397,5	0,0449	0,0853	1,508	1,007
368,0	0,2847	0,6078	1,368	1,065	396,6	0,0779	0,1300	1,365	1,019
366,1	0,3161	0,6220	1,317	1,088	395,7	0,1378	0,2079	1,273	1,019
365,5	0,3308	0,6277	1,295	1,090	395,4	0,1528	0,2259	1,260	1,022
364,5	0,3517	0,6334	1,265	1,102	395,0	0,1759	0,2547	1,251	1,024
362,0	0,4166	0,6534	1,186	1,143	394,5	0,2020	0,2861	1,245	1,028
361,6	0,4327	0,6589	1,169	1,160	394,0	0,2319	0,3201	1,235	1,032
360,6	0,4647	0,6682	1,138	1,188	393,5	0,2608	0,3509	1,225	1,040
359,6	0,5035	0,6873	1,105	1,225	393,0	0,2987	0,3891	1,207	1,047
358,8	0,5306	0,7002	1,085	1,253	392,6	0,3223	0,4127	1,203	1,054
358,1	0,5627	0,7169	1,065	1,289	392,1	0,3576	0,4458	1,192	1,065
357,6	0,5926	0,7323	1,048	1,326	391,8	0,3864	0,4704	1,178	1,077
356,9	0,6250	0,7500	1,033	1,370	391,4	0,4147	0,4947	1,169	1,089
355,9	0,6843	0,7834	1,013	1,460	391,0	0,4536	0,5251	1,153	1,111
355,3	0,7358	0,8175	1,021	1,550	390,6	0,4802	0,5459	1,146	1,129
354,4	0,8113	0,8643	1,030	1,704	390,3	0,5207	0,5762	1,130	1,155
354,2	0,8346	0,8803	1,020	1,738	390,0	0,5466	0,5953	1,122	1,175
354,0	0,8572	0,8948	1,013	1,827	389,9	0,5745	0,6138	1,106	1,200
353,6	0,8961	0,9205	1,006	1,896	389,7	0,6124	0,6410	1,089	1,231
353,4	0,9443	0,9453	1,002	2,066	389,7	0,6428	0,6653	1,079	1,247
H₇C₃(OH) + H₃CCO₂C₄H₉					389,6	0,6728	0,6891	1,070	1,266
394,1	0,0301	0,0972	1,400	1,082	389,6	0,7047	0,7158	1,063	1,285
392,2	0,0531	0,1461	1,269	1,110	389,5	0,7350	0,7402	1,056	1,311
390,2	0,0783	0,2020	1,271	1,133	389,5	0,7660	0,7658	1,048	1,338
388,8	0,0953	0,2384	1,291	1,150	389,6	0,7908	0,7878	1,043	1,354
387,0	0,1242	0,2886	1,275	1,174	389,7	0,8219	0,8142	1,033	1,388
385,7	0,1436	0,3233	1,291	1,189	389,7	0,8454	0,8359	1,029	1,410
384,1	0,1729	0,3726	1,306	1,201	389,9	0,8936	0,8825	1,025	1,458
382,4	0,2073	0,4194	1,300	1,224	390,0	0,9232	0,9149	1,021	1,459
381,2	0,2302	0,4502	1,311	1,241	390,1	0,9493	0,9441	1,021	1,447
380,5	0,2471	0,4708	1,309	1,249	390,2	0,9751	0,9737	1,021	1,382
379,6	0,2685	0,4948	1,307	1,264	H₅C₂(OH) + H₇C₃CO₂C₂H₅				
378,4	0,2967	0,5255	1,312	1,285	383,9	0,0468	0,2900	1,937	0,999
377,3	0,3183	0,5469	1,324	1,312	381,6	0,0698	0,3528	1,703	1,000
376,1	0,3568	0,5854	1,320	1,325	380,6	0,0791	0,3745	1,648	1,006
375,3	0,3923	0,6171	1,304	1,330	379,1	0,0921	0,4012	1,594	1,023
374,6	0,4280	0,6441	1,280	1,345	378,1	0,1028	0,4216	1,552	1,031
374,0	0,4742	0,6731	1,324	1,371	376,8	0,1132	0,4415	1,604	1,049
373,5	0,5151	0,6952	1,195	1,410	370,9	0,1811	0,5545	1,482	1,093
372,7	0,5892	0,7398	1,145	1,461	368,9	0,2122	0,5934	1,453	1,107
372,6	0,6010	0,7445	1,134	1,482	367,9	0,2260	0,6090	1,451	1,119
372,3	0,6423	0,7694	1,109	1,507	366,7	0,2468	0,6296	1,434	1,134
371,8	0,6920	0,7981	1,088	1,559	364,9	0,2811	0,6597	1,407	1,159
371,6	0,7167	0,8102	1,075	1,604	363,3	0,3132	0,6832	1,387	1,192

laciones correspondientes a la no-idealidad, ocasionaría una ecuación diferente de la expresada por (6). No obstante, la integración de (6) también presenta algunos problemas que vamos a destacar a continuación. En primer lugar, es importante disponer de una relación $y = f(x)$ de los datos de composición $x - y$ lo más precisa posible, ya que el error que aparece en esta relación influirá decisivamente en los resultados de (6). Otro problema importante se refiere a la dependencia de la temperatura de la entalpía de vaporización de los compuestos puros, λ_i , mejorando las indicaciones de muchos autores que recomiendan un valor constante para este parámetro.

Para lograr el mejor procesamiento de los datos de equilibrio isóbaros, éstos fueron tratados mediante las diferentes ecuaciones existentes en la bibliografía. Así, en primer lugar se correlacionó $g^E/RT - x$, empleando las ecuaciones de Redlich-Kister, Margüles, van Laar, el modelo propuesto por Wilson, el de Renon y Prausnitz (NRTL), el de Abrams y Prausnitz (UNIQUAC), así como una ecuación polinómica en "Z" propuesta por Ortega, (1985a), y que tiene la forma:

$$Q = g^E/RT = x(1-x) \sum A_{i-1} \cdot Z^{i-1} \quad i = 1, 2, 3, \dots, \quad (8)$$

donde

$$\text{where} \quad Z = x/[x + K(1-x)]. \quad (9)$$

Los coeficientes A_{i-1} se determinaron mediante un procedimiento de mínimos cuadrados (aplicando un F-test), mientras que K se calculó por optimización para conseguir la mínima desviación estándar de los valores de Q. Los coeficientes de todas las ecuaciones mencionadas anteriormente, así como las desviaciones estándar obtenidas para cada sistema, se dan en la tabla III, donde el mejor ajuste corresponde a la ecuación (8). Esta misma expresión se empleó también para obtener la correlación de $y = f(x)$, ajustando los valores de $(y - x)$ vs. x . Igual que antes, la ecuación polinómica de las "Z" presentó la menor desviación de los datos experimentales. Las desviaciones estándar, $s(y)$, obtenidas en esta correlación para cada uno de los sistemas estudiados y la situación de los puntos azeotrópicos son indicados en la tabla IV.

would give rise to an equation different from that expressed by (6). However, the integration of (6) also presented some problems which will be discussed below. Firstly, the most accurate $y = f(x)$ relationship possible of the $x - y$ composition data must be available, since the error appearing in the relationship will have a decisive influence on the results obtained from (6). Another important problem is the dependence of the temperature of the vaporization enthalpy for pure compounds, λ_i , improving the indications of many authors who recommended a constant value for this parameter.

In order to achieve a better processing of the isobaric equilibrium data, the different equations existing in the literature were applied. Thus, in a first step, $g^E/RT - x$ was correlated, using the equations by Redlich-Kister, Margüles and van Laar, the model proposed by Wilson, by Renon and Prausnitz (NRTL) and by Abrams and Prausnitz (UNIQUAC), as well as a polynomial equation in "Z" proposed by Ortega (1985a), with the following form:

The A_{i-1} coefficients were determined by way of a least-squares procedure (applying an F-test), while K was estimated by optimization in order to achieve the minimum standard deviation of the Q values. The coefficients of all the equations listed above, as well as the standard deviations obtained for each system, are given in table III, where the best fit is seen to correspond to equation (8). This same expression was also used to obtain the correlation of $y = f(x)$, fitting the values of $(y - x)$ vs. x . As before, the "Z" polynomial equation presented the smallest deviation of the experimental data. The standard deviations, $s(y)$, obtained in this correlation for each of the systems studied, and the situation of the azeotropic points are indicated in table IV.

TABLA III. – Parámetros de ajuste y desviaciones estándar, $s(Q)$, para las mezclas alkanol-éster a $101,32 \pm 0,07$ kPa.TABLE III. – Fitting parameters and standard deviations, $s(Q)$, for alkanol-ester mixtures at 101.32 ± 0.07 kPa.

		$H_5C_2(OH) + H_3CCO_2C_4H_9$				$s (g^E/RT)$
Redlich-Kister	$A_0 = 1,6019$	$A_1 = 0,2685$	$A_2 = -1,1161$	$A_3 = -0,3087$		0,0076
Margüles	$A_{12} = 1,3955$	$A_{21} = 1,1887$				0,0473
Van Laar	$A_{12} = 1,4305$	$A_{21} = 1,0646$				0,0563
Wilson	$\Lambda_{12} = 0,3621$	$\Lambda_{21} = 0,4394$				0,0411
NRTL						
($\alpha = 0,47$)	$\tau_{12} = 0,6115$	$\tau_{21} = 1,1865$				0,0544
UNIQUAC						
($z = 10$)	$\tau_{12} = 1,3353$	$\tau_{21} = 0,2916$				0,0383
Ecuación (8)						
(equation) (8)	$A_0 = 5,5737$	$A_1 = -9,4718$	$A_2 = 4,1279$	$A_3 = 0,0023$	$K = 0,313$	0,0045
		$H_7C_3(OH) + H_3CCO_2C_4H_9$				
Redlich-Kister	$A_0 = 0,9757$	$A_1 = 0,2953$	$A_2 = 0,3078$	$A_3 = 0,2501$		0,0104
Margüles	$A_{12} = 1,6848$	$A_{21} = 0,5567$				0,0270
Van Laar	$A_{12} = 1,6840$	$A_{21} = 0,7540$				0,0139
Wilson	$\Lambda_{12} = 0,1478$	$\Lambda_{21} = 1,1215$				0,0104
NRTL						
($\alpha = 0,47$)	$\tau_{12} = -0,0435$	$\tau_{21} = 1,6652$				0,0118
UNIQUAC						
($z = 10$)	$\tau_{12} = 1,8538$	$\tau_{21} = 0,1986$				0,0169
Ecuación (8)						
(equation) (8)	$A_0 = 2,5692$	$A_1 = -4,3953$	$A_2 = 5,6125$	$A_3 = -3,6580$	$K = 0,242$	0,0066
		$H_9C_4(OH) + H_3CCO_2C_4H_9$				
Redlich-Kister	$A_0 = 0,4824$	$A_1 = 0,1947$	$A_2 = 0,0094$	$A_3 = 0,1172$		0,0045
Margüles	$A_{12} = 0,3399$	$A_{21} = 0,6882$				0,0075
Van Laar	$A_{12} = 0,3793$	$A_{21} = 0,6851$				0,0053
Wilson	$\Lambda_{12} = 1,3022$	$\Lambda_{21} = 0,3690$				0,0050
NRTL						
($\alpha = 0,47$)	$\tau_{12} = 0,9636$	$\tau_{21} = -0,2553$				0,0049
UNIQUAC						
($z = 10$)	$\tau_{12} = 0,7316$	$\tau_{21} = 1,1388$				0,0198
Ecuación (8)						
(equation) (8)	$A_0 = 1,7327$	$A_1 = -5,4170$	$A_2 = 8,8228$	$A_3 = -5,3254$	$K = 0,182$	0,0017
		$H_5C_2(OH) + H_7C_3CO_2C_2H_5$				
Redlich-Kister	$A_0 = 1,094$	$A_1 = 0,0265$	$A_2 = -0,4329$	$A_3 = -0,2807$		0,0041
Margüles	$A_{12} = 0,9378$	$A_{21} = 0,8748$				0,0184
Van Laar	$A_{12} = 0,9216$	$A_{21} = 0,8545$				0,0211
Wilson	$\Lambda_{12} = 0,6379$	$\Lambda_{21} = 0,5104$				0,0143
NRTL						
($\alpha = 0,47$)	$\tau_{12} = 0,6683$	$\tau_{21} = 0,4441$				0,0140
UNIQUAC						
($z = 10$)	$\tau_{12} = 1,2011$	$\tau_{21} = 0,4701$				0,0136
Ecuación (8)						
(equation) (8)	$A_0 = 0,3741$	$A_1 = 0,5461$	$A_2 = 2,0292$	$A_3 = -2,1522$	$K = 0,325$	0,0039
		$H_7C_3(OH) + H_3CCO_2C_4H_9$				
Redlich-Kister	$A_0 = 0,6411$	$A_1 = -0,1087$	$A_2 = -0,0697$	$A_3 = -0,1504$		0,0032
Margüles	$A_{12} = 0,4379$	$A_{21} = 0,8067$				0,0051
Van Laar	$A_{12} = 0,4467$	$A_{21} = 0,9181$				0,0082
Wilson	$\Lambda_{12} = 1,0963$	$\Lambda_{21} = 0,3957$				0,0051
NRTL						
($\alpha = 0,47$)	$\tau_{12} = 0,9089$	$\tau_{21} = -0,0890$				0,0049
UNIQUAC						
($z = 10$)	$\tau_{12} = 0,9366$	$\tau_{21} = 0,8303$				0,0050
Ecuación (8)						
(equation) (8)	$A_0 = 0,1801$	$A_1 = 1,6151$	$A_2 = -2,1791$	$A_3 = 1,1676$	$K = 0,477$	0,0028

TABLA III.— *Cont.*

		H ₅ C ₄ (OH) + H ₃ CCO ₂ C ₄ H ₉				
Redlich-Kister	A ₀ = 0,4711	A ₁ = -0,0091	A ₂ = 0,0598	A ₃ = 0,0134		0,0022
Margüles	A ₁₂ = 0,4515	A ₂₁ = 0,5416				0,0169
Van Laar	A ₁₂ = 0,4895	A ₂₁ = 0,5157				0,0054
Wilson	Λ ₁₂ = 0,7916	Λ ₂₁ = 0,7579				0,0028
NRTL						
(α = 0,47)	τ ₁₂ = 0,2765	τ ₂₁ = 0,2323				0,0028
UNIQUAC						
(z = 10)	τ ₁₂ = 1,1872	τ ₂₁ = 0,6990				0,0029
Ecuación (8)						
(equation) (8)	A ₀ = 0,6145	A ₁ = -0,4169	A ₂ = 0,3025		K = 0,267	0,0018

TABLA IV.— *Puntos azeotrópicos y desviaciones obtenidas para los sistemas alkanol-éster.*

TABLE IV.— *Azeotropic points and deviations obtained for alkanol-ester systems.*

Sistema (System)	s (y)	azeótropo (azeotrope)	δ (t)
H ₅ C ₂ (OH) +	0,0034	sin-azeótropo (non-azeótrope)	0,8
H ₇ C ₃ (OH) +	0,0025	sin-azeótropo (non-azeótrope)	0,7 ₅
H ₉ C ₄ (OH) + H ₃ CCO ₂ C ₄ H ₉	0,0016	x = y = 0,766 T = 389,5 ₅ K	0,5
H ₅ C ₂ (OH) +	0,0020	sin-azeótropo (non-azeótrope)	0,5
H ₇ C ₃ (OH) +	0,0011	sin azeótropo (non-azeótrope)	0,7
H ₉ C ₄ (OH) + H ₇ C ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	0,0023	z = y = 0,591 T = 388,3 ₅ K	0,1 ₅

Nuestros datos del azeótropo para el sistema butan-1-ol+acetato de butilo presentan discrepancias con los de Brunjer y col. (1935), sin embargo, son bastante más coincidentes con datos más recientes, como los de Gelperin y col., (1953) y los publicados en la Union Carbide Chemical Co., (1961) (x = y = 0,763, T = 390,75 K). Asimismo, no es comparable el valor del azeótropo obtenido por nosotros para el butan-1-ol+butanoato de etilo con el mostrado por Lecat (1928), (x = y = 0,74). Por ello, se recurrió a la estimación gráfica propuesta por Horseley, (1973), dando valores más cercanos a los nuestros, x = y = 0,605, T = 388,65 K, a pesar de la imprecisión que el método conlleva.

The azeotropic data obtained in this work for the system butan-1-ol+butyl acetate present discrepancies with those of Brunjes et al. (1935). However, they are in much better accord with more recent data, such as those of Gelperin et al. (1953) and those reported by the Union Carbide Chemical Co. (1961) (x = y = 0.763, T = 390.75 K). Likewise, the value of the azeotrope obtained by us for butan-1-ol+ethyl butanoate does not compare with that reported by Lecat (1928), (x = y = 0.74). The graphic estimation proposed by Horseley (1973), was therefore employed, affording values closer to ours, x = y = 0.605, T = 388.65 K, despite the inaccuracy inherent to this method.

Conseguidas para cada sistema una función $y = f(x)$, del tipo (8), se pasó a resolver la integración de la ecuación diferencial (6) empleando el método de Runge-Kuta. La resolución de esta ecuación, permitió estimar las temperaturas de equilibrio a partir de un valor conocido de la fracción molar del líquido.

Sin embargo, antes de aplicar a los sistemas aquí elegidos las consideraciones realizadas en la introducción de este artículo, teniendo en cuenta la relación (7), se efectuó un cálculo previo sobre dos sistemas tomados por muchos autores como estándar en el estudio del equilibrio líquido-vapor isobárico; uno de ellos no-azeotrópico, como el metanol+agua, Ocón y col. (1958), y otro azeotrópico, como el etanol+agua, Stabnikov y col. (1972). La integración de (6) sin tener en cuenta la relación $\lambda_i = \lambda_i(T)$ para las mezclas alkanol+agua, ocasionó unas desviaciones medias de las temperaturas estimadas con relación a las experimentales de 0,6 y 0,8°C, respectivamente, en el orden antes citado. Si se utiliza la ecuación (7) para el compuesto menos volátil, el agua, las desviaciones pasan a ser, respectivamente, de 0,3 y 0,1°C. Después de esto, al aplicarlas a nuestros sistemas alkanol+éster, las desviaciones medias $\delta(t)$, que presentaron cada uno de ellos se indican en la tabla IV, desviaciones que pueden considerarse aceptables, y más teniendo en cuenta las dificultades que presenta la integración de la (6) como ya se ha indicado anteriormente. Al mismo tiempo, destacamos que los resultados obtenidos mediante las correspondientes relaciones termodinámicas, nos llevan a validar los datos isobáricos ya que la ecuación (6), deducida de la (1), no sólo significa la consistencia termodinámica de los datos, sino también que el conjunto de valores isobáricos obedece las relaciones de la termodinámica.

Por último, queremos destacar también la efectividad del equipo de recirculación de pequeña capacidad empleado, así como la utilidad de la ecuación (8) en la correlación de los datos de equilibrio líquido-vapor.

Having obtained a $y = f(x)$ function of the type of (8) for each system, the integration of the differential equation (6) was then resolved using the method of Runge-Kuta. The results obtained by means of this equation allowed the equilibrium temperatures to be estimated from a known value of the molar fraction of the liquid.

However, before the considerations presented in the introduction of this work were applied to the systems chosen, taking into account equation (7), a calculation was made of two systems taken as standard by many authors in the study of the isobaric vapor-liquid equilibrium, one being non-azeotropic, such as methanol+water, Ocón et al (1958), and the other azeotropic, such as ethanol+water, Stabnikov et al. (1972). The integration of (6) without taking into account the relationship $\lambda_i = \lambda_i(T)$ for alkanol+water mixtures caused mean deviations of the estimated temperatures with regard to those experimentally obtained of 0.6 and 0.8°C, respectively, in the above-mentioned order. If equation (7) is used for the least volatile compound, water, the deviations become, respectively, 0.3 and 0.1°C. Application of these to our systems alkanol+éster afforded the mean deviations $\delta(t)$ presented by each system, given in table IV, which deviations may be considered as acceptable in view of the difficulties encountered in the integration of equation (6) as has already been pointed out. It is noteworthy that the results obtained by means of the corresponding thermodynamic relationships led to the validation of the isobaric data, since equation (6), deduced from equation (1), not only supports the thermodynamic consistency of the data but also confirms that the whole of the isobaric values obeys the relationships of thermodynamics.

Finally, the effectiveness of the small-capacity recirculating still employed is pointed out, as well as the usefulness of equation (8) in the correlation of vapor-liquid equilibrium data.

Nomenclatura

coeficiente de la ecuación (8)
 energía libre molar de exceso de Gibbs,
 $J \cdot mol^{-1}$
 entalpía de la mezcla líquida, $J \cdot mol^{-1}$
 presión de vapor del compuesto i , kPa
 presión total, kPa
 constante universal de los gases, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
 desviación estándar
 temperatura, K
 temperatura, °C
 fracción molar de la fase líquida.
 fracción molar de la fase vapor
 función definida por la ecuación (9)

A_{i-1}
 g^E
 h
 p_i^o
 p
 R
 s
 T
 t
 x
 y
 Z

Nomenclature

coefficients of equation (8)
 excess molar Gibbs energy, $J \cdot mol^{-1}$
 liquid mixture enthalpy, $J \cdot mol^{-1}$
 vapor pressure component i , kPa
 total pressure, kPa
 universal gases constant, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
 standard deviation
 temperature, K
 temperature, °C
 liquid phase mole fraction
 vapor phase mole fraction
 function defined by equation (9)

Letras griegas

coeficiente de actividad
 densidad del líquido, $kg \cdot m^{-3}$
 desviación media
 sumatoria
 diferencia entre dos valores
 entalpía de vaporización del compuesto i ,
 $J \cdot mol^{-1}$

Greek letters

γ activity coefficient
 ρ liquid density, $kg \cdot m^{-3}$
 δ mean deviation
 Σ adding
 Δ differences between two values
 λ vaporization enthalpy component i , $J \cdot mol^{-1}$

Referencias

Brunjes, A. S. and Furnas, C. C.: *Ind. Eng. Chem.* **27** (4): 396 (1935).
 de Alfonso, C.; Ezama, R.; Lozada, P.; Calama, M. A.; Llanas, B.; Pintado, M. and Saenz de la Torre, A. I.: *An. Quím. Esp.*, **79**: 243 (1983).
 Gélperin, H. and Novikova, G.: *J. Appl. Chem. U.S.S.R.*, **26**: 841 (1953).
 Horsley, L. H.: "Azeotropic Data III", *Advances in Chemistry Series 116*, A.C.S., Washington, D.C. (1973).
 Hougen, O. A.; Watson, K. M. and Ragatz, R. A.: "Chemical Process Principles" part II, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc. N.Y. (1959).
 Lecat: *Ann. Soc. Sci. Bruxelles* **48B**, **1**: 13 (1928).
 Ocón, J. and Rebolleda, F.: *An. Quím. Esp.* **54** (B): 25 (1958).
 Ortega, J. J.: *Chem. Eng. Data* **30**: 465 (1985a).
 Ortega, J.; Paz Andrade, M. I.; Matos, J. S. and Jiménez, E.: *J. Chem. Thermodynamics*, **17**: 1127 (1985b).
 Ortega, J.; Paz Andrade, M. I. and Sarmiento, F.: *J. Chem. Thermodynamics*, **18**: 601 (1986a).
 Ortega, J.; Peña, J. A. and de Alfonso, C.: *J. Chem. Eng. Data*, **31**: 339, (1986b).
 Reid, R. C. and Sherwood, T. K.: "The Properties of Gases and Liquids". Second Edition. Mc Graw-Hill, N.Y. (1958).
 Riddick, J. A. and Bunger, W. B.: "Techniques of Chemistry" 3rd. Edition vol. 2, Wiley-Interscience: New York (1970).
 Stabnikov, V. N.; Matyushev, B. Z.; Protsyuk, T. B. and Yushchenko, N. M.: *Pishch. Prom. (Kiev)* **15**: 49 (1972).
 Union Carbide Chemicals Co.: "Alcohols" (1961).
 Watson, K. M.: "Thermodynamics of the Liquid State" *Ind. Eng. Chem.* **35** (4): 398 (1943).
 Wilhoit, R. C. and Zwolinski, B. J.: "Physical and Thermodynamic Properties of Aliphatic Alcohols" *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. II. Supplement No. 1 (1973).

References

Recibido: Marzo 20, 1987
 Aceptado: Junio 29, 1987

Received: March 20, 1987
 Accepted: June 29, 1987