

**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS**



**TESIS DOCTORAL**

**EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR A LA PRESIÓN DE 101,32 KPA DE  
LOS SISTEMAS BINARIOS CONSTITUIDOS POR (ÉSTERES DE  
PROPILO+N-ALCANO, N-ALCANOL, SEC-ALCANOL)**

**SALVADOR GALVÁN HERRERA**

Las Palmas de Gran Canaria, Septiembre de 2000

12/2000-01  
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
UNIDAD DE TERCER CICLO Y POSTGRADO

Reunido el día de la fecha, el Tribunal nombrado por el Excmo. Sr. Rector Magfco. de esta Universidad, el/a aspirante expuso esta TESIS DOCTORAL.

Terminada la lectura y contestadas por el/a Doctorando/a las objeciones formuladas por los señores miembros del Tribunal, éste calificó dicho trabajo con la nota de SOBRESALIENTE "CUM LAUDE" POR UNANIMIDAD

Las Palmas de Gran Canaria, a 27 de noviembre de 2000.

El/a Presidente/a: Dr. D. Julio Casado Linarejos,

El/a Secretario/a: Dr.D. José Tojo Suárez,

El/a Vocal: Dr.D. Alberto Arce Arce,

El/a Vocal: Dr.D. Arturo Romero Salvador,

El/a Vocal: Dr.D. Juan Jose Rodríguez Jiménez,

El Doctorando: D. Salvador Galvan Herrera.

**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES**

---

**Equilibrio líquido-vapor a la presión de 101,32 kPa  
de los sistemas binarios constituidos por  
(ésteres de propilo+n-alcano, n-alcanol, sec-alcanol)**

**AUTOR: SALVADOR GALVÁN HERRERA**  
**DIRECTORES: JUAN ORTEGA SAAVEDRA**  
**JUAN ANTONIO PEÑA QUINTANA**

**MEMORIA PRESENTADA  
PARA OPTAR AL GRADO DE  
DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD  
DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

**Las Palmas de Gran Canaria, Septiembre 2000**



*A la memoria de mis padres.  
A Alicia, Sonia, Salvador,  
Inmaculada, Rogelio y Alberto.*



*Quiero expresar mi agradecimiento:*

*Al profesor Dr. Don Juan Ortega Saavedra, amigo e investigador nato, bajo cuya dirección ha sido realizado este trabajo, contribuyendo de forma decisiva a mi formación.*

*Al profesor Dr. Don Juan Antonio Peña Quintana, que como amigo y buen docente ha estado siempre dispuesto, participando también como director de este trabajo.*

*Al profesor Dr. Don Francisco Toledo Marante por su asesoramiento científico.*

*Al compañero Don Carmelo González Santana por su desinteresada y gran ayuda en la elaboración de esta Memoria.*

*A los compañeros del Departamento de Física y a los del Laboratorio de Termodinámica y Fisicoquímica de esta Universidad, que en todo momento me han alentado y ayudado a realizar este trabajo y la Memoria que conlleva.*

*A todos aquellos que de alguna manera han colaborado en la realización de este trabajo.*





Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

JUAN ORTEGA SAAVEDRA, Catedrático de Ingeniería Química y JUAN ANTONIO PEÑA QUINTANA, Titular de Ingeniería Química, ambos adscritos a la Escuela Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

**AUTORIZAN** al Ingeniero Industrial por la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, **Don Salvador Galván Herrera**, a presentar la Memoria titulada **EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR A LA PRESIÓN DE 101,32 kPa DE LOS SISTEMAS BINARIOS CONSTITUIDOS POR (ÉSTERES DE PROPILO+n-ALCANOS, +n-ALCANOL, +sec-ALCANOL)** que, para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria realizó enteramente bajo nuestra dirección en el *laboratorio de Termodinámica y Fisicoquímica* de dicha Universidad.

Y para que conste, firmamos el presente en Las Palmas de Gran Canaria a doce de Septiembre de dos mil.



## ÍNDICE

<i>Resumen</i> .....	4
<i>Abstract</i> .....	4
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	5
1.1. <i>Antecedentes bibliográficos</i> .....	12
1.2. <i>Comparación de los ELV de la literatura que contienen ésteres de propilo</i> .....	17
<b>2. OBJETIVOS DEL TRABAJO DE TESIS DOCTORAL</b> .....	20

### CAPÍTULO 1: PARTE TEÓRICA

<b>3. EQUILIBRIO ENTRE FASES</b> .....	27
3.1. <i>Introducción</i> .....	27
3.2. <i>Ecuación de Gibbs-Duhem</i> .....	28
3.3. <i>Otras propiedades termodinámicas del equilibrio líquido-vapor</i> .....	31
3.3.1. <i>Fugacidad y coeficiente de fugacidad</i> .....	33
3.3.2. <i>Actividad y coeficiente de actividad</i> .....	31
3.4. <i>Condiciones del equilibrio entre fases. Aplicación al equilibrio líquido-vapor</i> .....	35
3.4.1. <i>Volúmenes molares de compuestos puros versus temperatura.</i> <i>Ecuación de Rackett</i> .....	39
3.4.2. <i>Coeficientes de virial. Correlaciones de Tsonopoulos</i> .....	40
<b>4. CONSISTENCIA TERMODINÁMICA DE LOS DATOS DE ELV</b> .....	43
<b>5. CORRELACIONES DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR</b> .....	50
5.1. <i>Correlaciones basadas en serie de potencias</i> .....	53
5.1.1. <i>Ecuación de Margüles</i> .....	53
5.1.2. <i>Ecuación de van Laar</i> .....	54
5.1.3. <i>Ecuación de Redlich-Kister</i> .....	55
5.1.4. <i>Ecuación de las zetas. Propuesta de modificación</i> .....	55
5.2. <i>Modelo de composición local</i> .....	59
5.2.1. <i>Modelo de Wilson</i> .....	59
5.2.2. <i>Modelo de NRTL</i> .....	61

5.2.3. Modelo UNIQUAC.....	62
6. PREDICCIÓN DEL ELV. MODELOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS.....	65
6.1. Método ASOG.....	70
6.2. Método UNIFAC.....	71
6.3. Método UNIFAC-modificado.....	72

## **CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL**

7. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS SUSTANCIAS EMPLEADAS.....	77
8. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA OBTENER LOS ELV ISOBÁRICO S.....	79
8.1. Equipo principal de equilibrio líquido-vapor.....	80
8.2. Equipos auxiliares.....	84
8.2.1. Equipo de medida de la temperatura.....	84
8.2.2. Equipo de medida de la presión y control.....	86
8.3. Determinación experimental de las composiciones del equilibrio.....	88
8.3.1. Equipo de densimetría.....	90
8.4. Equipo de calorimetría.....	92
9. ESTIMACIONES DE ERRORES EXPERIMENTALES.....	94
9.1. Errores en los volúmenes de exceso.....	96
9.2. Errores en la determinación de las entalpías de mezcla.....	98
9.3. Errores en las estimación de concentraciones en el equilibrio líquido-vapor.....	100

## **CAPÍTULO 3: PRESENTACIÓN, TRATAMIENTO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

10. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	105
10.1. Datos de presión de vapor-temperatura para las sustancias puras. Correlaciones..	106
10.2. Resultados de propiedades de exceso de mezclas binarias. Correlaciones.....	114
10.2.1. Resultados composición-densidad-volumen de exceso.....	114
10.2.2. Resultados de entalpías de exceso.....	120
10.3. Interpretación de los resultados de propiedades de exceso.....	126
10.4. Datos de equilibrio líquido-vapor. Test de consistencia. Correlaciones.....	134

10.5. Puntos azeotrópicos de las mezclas que contienen a los ésteres propilo .....	143
11. ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES DE ELV .....	153
11.1. Análisis de los ELV isobáricos de los sistemas (ésteres de propilo+n-alcanos).....	153
11.2. Análisis de los ELV isobáricos de los sistemas (ésteres de propilo+alcan-1-ol).....	159
11.3. Análisis de los ELV isobáricos de los sistemas (ésteres de propilo+alcan-2-ol) .....	167

#### **CAPÍTULO 4: MODELOS TEÓRICOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS EN EL ELV**

12. ESTIMACIÓN DE LOS ELV ISOBÁRICOS DE SISTEMAS BINARIOS ÉSTERES DE PROPILO+n-ALCANOS, +ALCAN-1-OL, +ALCAN-2-OL.....	175
12.1. Resultados de la estimación de los ELV de (ésteres de propilo+n-alcanos).....	178
12.2. Resultados de la estimación de los ELV de (ésteres de propilo+n-alcan-1ol).....	183
12.3. Resultados de la estimación de los ELV de (ésteres de propilo+n-alcan-2-ol).....	189
12.4. Valoración-resumen de la aplicación de modelos de contribución de grupos a la predicción de los ELV de los sistemas binarios con ésteres de propilo.....	194

#### **CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y BIBLIOGRAFÍA**

13. CONCLUSIONES.....	201
14. BIBLIOGRAFÍA CITADA .....	205

#### **CAPÍTULO 6: APÉNDICES**

APÉNDICE A. LISTA DE SIMBOLOS.....	215
APÉNDICE B. DATOS DE PRESIONES DE VAPOR.....	219
APÉNDICE C. DATOS DE VOLUMENES DE EXCESO.....	231
APÉNDICE D. DATOS DE ENTALPIAS DE EXCESO.....	243
APÉNDICE E. DATOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MEZCLAS.....	255
APÉNDICE F. PARAMETROS FÍSICOS DE PRODUCTO PUROS.....	313
APÉNDICE G. PARAMETROS DE MODELOS TEÓRICOS.....	315

### Resumen

*En esta Memoria de Tesis Doctoral, se presenta como contenido fundamental, un estudio experimental y teórico de los equilibrios líquido-vapor (ELV) isobáricos, determinados a 101,32 kPa, de un conjunto de veintiocho mezclas binarias formadas por cuatro alcanosatos (metanoato a butanoato) de propilo con dos n-alcanos (heptano, nonano), tres alcoholes normales (etanol a butanol) y dos sec-alcoholes (propanol, butanol). También se han medido otras cantidades termodinámicas de las mezclas, como entalpías y volúmenes, para ampliar el conocimiento y mejorar la modelización de las mismas.*

*Para el tratamiento matemático-termodinámico de los datos de ELV empleando los coeficientes de actividad y la función adimensional de Gibbs, se consideró un comportamiento no-ideal en la fase vapor. La consistencia de los valores de equilibrio se verifica con los métodos de test punto-a-punto, presentando todos los sistemas binarios una consistencia positiva. La correlación de las cantidades del ELV se lleva a cabo con tres modelos de composición local, Wilson, NRTL y UNIQUAC, y también con la ecuación polinómica de las zetas, que se modifica en este trabajo utilizando coeficientes dependientes de la temperatura. Dicha modificación produce los mejores resultados en la correlación de las cantidades obtenidas para el equilibrio líquido-vapor y las entalpías de mezcla. De los veintiocho sistemas estudiados, doce presentan azeótropo de punto de ebullición mínimo a la presión de trabajo de 101,32 kPa.*

*La modelización teórica se realiza mediante la aplicación de dos teorías de contribución de grupos, la ASOG y la UNIFAC en dos de sus versiones. La predicción de los coeficientes de actividad realizada con dichos métodos es aceptable con los modelos ASOG y el UNIFAC-modificado, mientras que el método UNIFAC-original ocasiona la peor predicción con un error medio global del 11%.*

### Summary

*In this Doctoral Thesis Memory, as a fundamental part an experimental and theoretical study is presented on isobaric vapor-liquid equilibria measured at 101.32 kPa for twenty eight mixtures formed by four propyl alkanoates (methanoate to butanoate) with two n-alkanes (heptane, nonane), three normal alkanols (ethanol to butanol) and two sec-alkanols (propanol, butanol). Also other thermodynamic quantities for the binary mixtures are used, like enthalpies and volumes, in order to wide the knowlegde and to obtain a better modelization of the mentioned mixtures.*

*In the mathematic-thermodynamic treatment of VLE data using the activity coefficients and the adimensional Gibbs function, a non-ideal behaviour is considered for the vapor phase. The consistency of the equilibrium data is verified by using of two of the methods point-to-point test, presenting all binary systems studied a positive consistency. The correlation of VLE quantities is carried out employing three local composition models, ie: Wilson, NRTL and UNIQUAC, and also the polynomic zetas equation, which is modified for this work using temperature-dependent coefficients. That modification gives place to the best results in the correlations of quantities determined for vapor-liquid equilibria and excess enthalpies. From between the twenty eight binary systems studied, twelve of them present azeotrope with a minimum boiling point at the working pressure of 101.32 kPa.*

*The theoretical modelization is carried out using two group contribution models, the ASOG, and the UNIFAC using two of their versions. The prediction of the activity coefficients made by those models is acceptable with the ASOG and the modified-UNIFAC, while the original- UNIFAC give place to fair predictions with an average error of 11%.*

## 1. INTRODUCCIÓN

Los procesos de separación y purificación se presentan con bastante frecuencia y con un destacado papel en el diseño de equipos de plantas químicas, lo que trasciende de forma relevante en los costes de operación. Ello implica una necesidad para lograr un profundo conocimiento de la materia prima que vaya a ser empleada, su estado, sus características, su comportamiento, etc. Como ejemplo digamos que si se trata de sistemas fluidos sería necesario, entre otras cosas, conocer si forman o no *azeótropos*, o si presenta dos fases líquidas que puedan determinar una dirección de flujo del proceso en la zona de la planta dedicada a separación, etc. La mayoría de los procesos de separación se llevan a cabo mediante operaciones de contacto como son la destilación, la absorción, etc., necesitándose en el caso concreto de separación de fases, unos datos precisos de equilibrio de las mismas y sus modelos de correlación o, en ausencia de datos experimentales, la posibilidad de emplear métodos predictivos exactos. Por ello, insistimos especialmente en que el comportamiento de las fases, y especialmente por el trabajo que nos ocupa, de los *equilibrios líquido-vapor (ELV)*, debe ser conocido y analizado previamente para lograr un óptimo diseño y desarrollo de las operaciones de separación que vayan a proyectarse.

En el transcurso de los años han ido surgiendo continuas mejoras en las operaciones de la mayor parte de los procesos industriales que se desarrollan dentro del campo de la *Ingeniería Química*. Ello ha dado lugar a una gran demanda de información sobre los estudios e investigaciones, tanto de carácter básico como aplicado, que se llevan a cabo en el campo de la *separación de fases*, provocando que en los últimos cincuenta años haya aumentado el desarrollo de las investigaciones en ese campo de la *ingeniería*,

no sólo a nivel experimental, para la que han surgido multitud de *bases de datos* y bibliografía especializada, sino también a nivel teórico, profundizándose en la búsqueda de modelos y/o correlaciones que permitan reducir la siempre costosa y a veces compleja experimentación. Dicho desarrollo se ha visto favorecido por el enorme avance de otras *Ciencias* o campos, utilizados por la *Ingeniería Química* como “herramientas” o ciencias auxiliares, como pueden ser la *Informática* y la *Electrónica*, que han dado lugar entre otras, a enormes avances sobre las posibilidades de los cálculos y la precisión de los equipos de medida. Concretamente, dichas “herramientas” han permitido lograr excelentes correlaciones de datos experimentales, hecho en el que se continúa trabajando con el fin de buscar expresiones más generalizadas que permitan la reproducción adecuada de las cantidades que son de utilidad en los procesos de separación sin acudir a la experimentación.

En este sentido se ha avanzado en la dirección de, aunque no siempre con éxito, desarrollar modelos teóricos que incluso permitan estimar el comportamiento de los sistemas materiales en distintas condiciones. Lo ideal sería encontrar la fusión y unificación de los dos aspectos mencionados, es decir, lograr que el modelo de correlación conlleve una base teórica que pudiera reproducir, con un procedimiento de cálculo, el comportamiento de los sistemas fluidos. Con esta idea, la correlación de datos experimentales de *ELV* comenzó utilizando ecuaciones empíricas sencillas basadas en desarrollos polinómicos, para luego pasar a otras más complejas y elaboradas (con una base *termodinámica*) como son *las de composición local*, la de *Wilson*, la de *NRTL* y la de *UNIQUAC*, que pueden incluso implementarse a sistemas multicomponentes y cuyos *equilibrios de fases* podrían estimarse a partir de las correlaciones de datos experimen-

tales de equilibrio con sistemas más sencillos.

La modelización de *equilibrio líquido-vapor (ELV)* es uno de los objetivos fundamentales de nuestro trabajo que tratamos de enfocar con aspectos de la *Termodinámica Moderna*. Uno puede pensar que sería suficiente para su tratamiento llegar a conocer, cuando se trabaja a bajas presiones, cual es el comportamiento de los *coeficientes de actividad* y el empleo de ecuaciones de estado con una sencilla regla de mezcla. Sin embargo, la realidad es muy diferente ya que los modelos que utilizan a los *coeficientes de actividad* para sistemas *no-ideales* solo son aplicables a la fase líquida, pero incluso entonces con parámetros dependientes de la temperatura. Es común y también será empleado en el desarrollo de esta investigación, un modelo de *coeficientes de actividad* para la fase líquida con una determinada *ecuación de estado* para la fase vapor, aunque esta sea muy inexacta en la zona cercana y por encima de las condiciones críticas. En resumen y con referencia a nuestro trabajo, hoy en día resulta difícil modelar bien los sistemas *no-ideales* que conllevan compuestos químicos orgánicos en amplios rangos de temperatura y presión. Esta limitación supone un importante problema, ya que la *Industria Química* produce casi 30.000 compuestos diferentes a partir de, aproximadamente 500 sustancias básicas o comunes como son la *acetona*, el *metanol*, el *agua* y otras. O sea, que los productos finales corresponden generalmente a moléculas complejas para las que los métodos convencionales de modelización no siempre serían convenientes. El comportamiento en las fases de las moléculas que tienen una categoría de *productos básicos* es simple de modelar; sin embargo, algunas de esas sustancias son producidas en grandes cantidades para el mercado, por lo que una modelización exacta podría incluso tener un impacto económico significativo. Como ejemplo, en las últimas décadas

se ha reconocido que las emisiones y los productos de desecho de cualquier género pueden ocasionar graves problemas medioambientales y deben ser minimizados. Por consiguiente, la necesidad de buenos diseños y de optimizar la fabricación de productos químicos es cada día más clara y cualquier mejora en los procesos industriales puede repercutir positivamente en el resultado final, e incluso en los productos básicos.

Una conclusión práctica de todo lo dicho y lo que aquí nos ocupa acerca de los estudios de sistemas fluidos en equilibrio de dos o más fases, es la necesidad de conseguir modelos teóricos de buena precisión. Esta es una de las razones por las que actualmente existe gran actividad con el fin de mejorar las reglas de mezcla que inciden en aquellos modelos que describen los *equilibrios de fases* de los sistemas más complejos.

Empleando los fundamentos de algunos de los modelos empíricos, que en sus comienzos fueron usados como expresiones de correlación, en los últimos años se han desarrollado ciertas teorías conocidas como *métodos de contribución de grupos*. Son capaces de predecir o estimar algunas cantidades termodinámicas que resultan en los equilibrios de fases y particularmente en los *ELV* a partir de unos parámetros característicos de interacción entre los grupos funcionales que definen la naturaleza de cada especie química y que son establecidos previamente. En la actualidad, los modelos teóricos más empleados para la predicción del *equilibrio líquido-vapor (ELV)* son el de *ASOG*, *Analytical Solution Of Groups*, propuesto por **Kojima y Tochigi (1979)** y el modelo *UNIFAC*, *UNIversal cuasi-chemical Functional group Activity Coefficients*, en dos de sus versiones, la *original* de **Fredenslund y col. (1975)** y otra que resulta de una modificación de la anterior por **Gmehling y col. (1993)**. Los parámetros que caracterizan las interacciones entre parejas de grupos funcionales son estimados previamente con datos

experimentales fiables de sistemas “*tipo*” o “*estándar*” de *ELV* y/o *equilibrio líquido-líquido (ELL)*. A partir de entonces podrían predecirse por ejemplo las propiedades que caracterizan al *ELV* de otros sistemas que contengan grupos idénticos, ya sean binarios o multicomponentes. El problema surge cuando los datos que se disponen no sean *termodinámicamente* válidos, o bien su número sea escaso.

A pesar de los intentos y de la multitud de trabajos científicos que sobre esta temática se publican anualmente, hasta el momento no se ha logrado una teoría generalizada que pueda emplearse en todos los casos y con una precisión aceptable para conocer el comportamiento de los sistemas fluidos. Como se comentó, una de las dificultades para iniciar la aplicación del método es la necesidad de encontrar valores experimentales fiables de *equilibrio de fases* para sistemas binarios y/o multicomponentes y específicamente de los *ELV*. La necesidad de datos experimentales y la de modelización es la base de nuestra línea de investigación en este campo.

Desde hace casi veinte años el *Grupo de Termodinámica y Fisicoquímica* de la *Escuela Superior de Ingenieros Industriales* de la *Universidad de Las Palmas de Gran Canaria*, desarrolla una labor de investigación en el campo de las mezclas líquidas de sustancias no-reactivas y específicamente estudiando los *equilibrios líquido-vapor* y otras propiedades de sistemas binarios formados por *ésteres de alquilo con alcanoles*, tanto *normales* como *isoméricos*. El trabajo realizado hasta el momento podría cuantificarse en multitud de medidas de *ELV isobáricas* para más de *un centenar* de mezclas líquidas binarias conteniendo a los compuestos de las citadas familias, además de ciertos avances en la modelización teórica de las mismas. Con el propósito de completar dichos estudios, el presente trabajo de investigación, dirigido también a la elaboración

de esta *Memoria de Tesis Doctoral*, fue proyectado para ultimar una matriz de los posibles sistemas que pueden constituirse con los *cuatro* primeros *ésteres* (desde el *metanoato* al *butanoato*) de propilo y los tres primeros *alcanoles* (*etanol a butanol*), hasta un total de *doce*, y con los *ocho alcan-2-ol* (*propanol y butanol*) y así ampliar el Proyecto iniciado hace dos décadas. Por vez primera, y por la escasez de datos publicados como se verá más adelante, el trabajo se encaminó también hacia los *ELV* de los sistemas formados por los mismos *ésteres* con dos *n-alcanos* (*heptano y nonano*).

En el esquema de la **tabla (1-1)** se recoge claramente la matriz de sistemas /mezclas binarios/as estudiados/as en nuestro laboratorio hasta el presente, con indicación de la presión de trabajo para cada uno de los casos. La zona marcada en verde indica aquellos sistemas no medidos y que, por tanto, serán el objetivo principal de este trabajo. No se ha incluido en dicha tabla al *t-butanol*, también objetivo futuro dentro de nuestro proyecto científico y que será tratado de forma particular en un trabajo posterior, así como otros que corresponden a las mezclas con el *metanoato de metilo*.

Para presentar en esta *Memoria* un análisis exhaustivo de la investigación desarrollada se recurre continuamente a resultados conseguidos con anterioridad y la presentación se realiza distribuyendo el contenido en *seis* partes claramente diferenciadas. La *primera*, una sección o capítulo inicial con una *Parte Teórica* donde se presentan los aspectos generales con los fundamentos *termodinámicos del equilibrio entre fases*, conteniendo una breve descripción de los distintos modelos teóricos de correlación de datos experimentales y de predicción del *ELV*. Posteriormente, un *segundo capítulo*, la *Parte Experimental*, donde se exponen las características de los compuestos utilizados en este trabajo y los distintos equipos de medida empleados en la experimentación, de

**Tabla (1-1).** Matriz de sistemas binarios (ésteres de alquilo+alcanos, +alcanoles) estudiados por el Grupo de Termodinámica y Fisicoquímica de la U.L.P.G.C. con indicación de la referencia de publicación y presión de trabajo. Los sistemas binarios cuyos ELV constituyen este trabajo se indican con fondo verde.

Compuesto	$C_7H_{16}$	$C_8H_{18}$	$C_9H_{20}$	$CH_4O$	$C_2H_6O$	$C_3H_8O$	$C_4H_{10}O$	$i-C_3H_8O$	$s-C_4H_{10}O$	$i-C_4H_{10}O$
$CH_3COOCH_3$				141,32 <sup>(1)</sup>	101,32 <sup>(17)</sup>	101,32 <sup>(17)</sup>	74,66 <sup>(33)</sup>	74,66 <sup>(27)</sup>	74,66 <sup>(21)</sup>	74,66 <sup>(33)</sup>
					114,66 <sup>(24)</sup>	114,66 <sup>(24)</sup>	101,32 <sup>(28)</sup>	101,32 <sup>(27)</sup>	101,32 <sup>(21,28)</sup>	101,32 <sup>(21,28)</sup>
					128,00 <sup>(24)</sup>	128,00 <sup>(24)</sup>	128,00 <sup>(33)</sup>	128,00 <sup>(27)</sup>	128,00 <sup>(21)</sup>	128,00 <sup>(33)</sup>
$CH_3CH_2COOCH_3$				141,32 <sup>(1)</sup>	101,32 <sup>(30)</sup>	101,32 <sup>(30)</sup>	74,66 <sup>(32)</sup>	74,66 <sup>(27)</sup>	74,66 <sup>(21)</sup>	74,66 <sup>(31)</sup>
					114,66 <sup>(23)</sup>	114,66 <sup>(23)</sup>	101,32 <sup>(28,32)</sup>	101,32 <sup>(27)</sup>	101,32 <sup>(21,28)</sup>	101,32 <sup>(31,28)</sup>
					128,00 <sup>(23)</sup>	128,00 <sup>(23)</sup>	128,00 <sup>(32)</sup>	128,00 <sup>(27)</sup>	128,00 <sup>(21)</sup>	128,00 <sup>(31)</sup>
$CH_3(CH_2)_2COOCH_3$				141,32 <sup>(1)</sup>	101,32 <sup>(17)</sup>	101,32 <sup>(17)</sup>	101,32 <sup>(28)</sup>	74,66 <sup>(25)</sup>	74,66 <sup>(21)</sup>	74,66 <sup>(21)</sup>
					114,66 <sup>(26)</sup>	114,66 <sup>(26)</sup>		101,32 <sup>(25)</sup>	101,32 <sup>(21,6)</sup>	101,32 <sup>(21,28)</sup>
					128,00 <sup>(26)</sup>	128,00 <sup>(26)</sup>		128,00 <sup>(25)</sup>	128,00 <sup>(21)</sup>	128,00 <sup>(21)</sup>
$HCOOCH_2CH_3$				141,32 <sup>(3)</sup>	101,32 <sup>(29)</sup>	101,32 <sup>(29)</sup>	101,32 <sup>(29)</sup>	101,32 <sup>(12)</sup>	101,32 <sup>(12)</sup>	101,32 <sup>(22)</sup>
$CH_3COOCH_2CH_3$					101,32 <sup>(14)</sup>	101,32 <sup>(13)</sup>	101,32 <sup>(13)</sup>	101,32 <sup>(12)</sup>	101,32 <sup>(12)</sup>	101,32 <sup>(22)</sup>
$CH_3CH_2COOCH_2CH_3$				141,32 <sup>(3)</sup>	101,32 <sup>(16)</sup>	101,32 <sup>(16)</sup>	101,32 <sup>(16)</sup>	101,32 <sup>(12)</sup>	101,32 <sup>(12)</sup>	101,32 <sup>(22)</sup>
$CH_3(CH_2)_2COOCH_2CH_3$					101,32 <sup>(15)</sup>	101,32 <sup>(15)</sup>	101,32 <sup>(15)</sup>	101,32 <sup>(12)</sup>	101,32 <sup>(12)</sup>	101,32 <sup>(22)</sup>
$HCOO(CH_2)_2CH_3$	101,32 <sup>(5)</sup>	101,32 <sup>(5)</sup>	101,32 <sup>(5)</sup>	141,32 <sup>(2)</sup>	101,32 <sup>(5)</sup>	101,32 <sup>(5)</sup>	101,32 <sup>(5)</sup>	101,32 <sup>(11)</sup>	101,32 <sup>(11)</sup>	101,32 <sup>(22)</sup>
$CH_3COO(CH_2)_2CH_3$	101,32	101,32	101,32	141,32 <sup>(2)</sup>	101,32 <sup>(16)</sup>	101,32 <sup>(16)</sup>	101,32 <sup>(16)</sup>	101,32 <sup>(11)</sup>	101,32 <sup>(11)</sup>	101,32 <sup>(22)</sup>
					160,00 <sup>(4)</sup>	160,00 <sup>(4)</sup>	160,00 <sup>(4)</sup>			
$CH_3CH_2COO(CH_2)_2CH_3$	101,32	101,32	101,32	141,32 <sup>(2)</sup>	101,32 <sup>(19)</sup>	101,32 <sup>(19)</sup>	101,32 <sup>(19)</sup>	101,32 <sup>(11)</sup>	101,32 <sup>(11)</sup>	101,32 <sup>(22)</sup>
$CH_3(CH_2)_2COO(CH_2)_2CH_3$	101,32	101,32	101,32	141,32 <sup>(2)</sup>	101,32 <sup>(20)</sup>	101,32 <sup>(20)</sup>	101,32 <sup>(20)</sup>	101,32 <sup>(11)</sup>	101,32 <sup>(11)</sup>	101,32 <sup>(22)</sup>
$HCOO(CH_2)_3CH_3$				141,32 <sup>(2)</sup>	101,32 <sup>(6)</sup>	101,32 <sup>(7)</sup>	101,32 <sup>(8)</sup>	101,32 <sup>(9)</sup>	101,32 <sup>(10)</sup>	101,32 <sup>(22)</sup>
$CH_3COO(CH_2)_3CH_3$				141,32 <sup>(2)</sup>	101,32 <sup>(6,15)</sup>	101,32 <sup>(7,15)</sup>	101,32 <sup>(8,15)</sup>	101,32 <sup>(9)</sup>	101,32 <sup>(10)</sup>	101,32 <sup>(22)</sup>
$CH_3CH_2COO(CH_2)_3CH_3$				141,32 <sup>(2)</sup>	101,32 <sup>(6)</sup>	101,32 <sup>(7)</sup>	101,32 <sup>(8)</sup>	101,32 <sup>(9)</sup>	101,32 <sup>(10)</sup>	101,32 <sup>(22)</sup>
$CH_3(CH_2)_2COO(CH_2)_3CH_3$					101,32 <sup>(6)</sup>	101,32 <sup>(7)</sup>	101,32 <sup>(8)</sup>	101,32 <sup>(9)</sup>	101,32 <sup>(10)</sup>	101,32 <sup>(22)</sup>

<sup>(1)</sup>Blanco y Ortega (1996a); <sup>(2)</sup>Blanco (1997); <sup>(3)</sup>Blanco y Ortega (1998); <sup>(4)</sup>Falcón y col. (1996); <sup>(5)</sup>Galván y col. (1994); <sup>(6)</sup>González y Ortega (1995a); <sup>(7)</sup>González y Ortega (1995b); <sup>(8)</sup>González y Ortega (1996a); <sup>(9)</sup>González y Ortega (1996b); <sup>(10)</sup>González y Ortega (1996c); <sup>(11)</sup>González y col. (1999); <sup>(12)</sup>Hernández y Ortega (1997); <sup>(13)</sup>Ortega y col. (1986a); <sup>(14)</sup>Ortega y col. (1986b); <sup>(15)</sup>Ortega y col. (1987a); <sup>(16)</sup>Ortega y col. (1987b); <sup>(17)</sup>Ortega y col. (1990a); <sup>(18)</sup>Ortega y Galván (1994); <sup>(19)</sup>Ortega y Galván (1995); <sup>(20)</sup>Ortega y Hernández (1996); <sup>(21)</sup>Ortega y Hernández (1999); <sup>(22)</sup>Ortega y Susial (1990b); <sup>(23)</sup>Ortega y Susial (1990a); <sup>(24)</sup>Ortega y Susial (1991a); <sup>(25)</sup>Ortega y Susial (1991b); <sup>(26)</sup>Ortega y Susial (1993); <sup>(27)</sup>Ortega y Susial (1995); <sup>(28)</sup>Ortega y Susial (1995); <sup>(29)</sup>Soto y col. (1998); <sup>(30)</sup>Susial y col. (1989); <sup>(31)</sup>Susial y Ortega (1993a); <sup>(32)</sup>Susial y Ortega (1993b); <sup>(33)</sup>Susial y Ortega (1995).

tallando algunas de sus características. Se hace especial referencia al elemento principal, el recinto de equilibrio donde se llevan a cabo las medidas de los *equilibrios isobáricos*. En el *tercer capítulo, Presentación, Tratamiento y Análisis de Resultados*, se describe como se han obtenido las diferentes series de datos experimentales para las propiedades termodinámicas de exceso,  $v^E$  y  $h^E$  de las mezclas, y para los *equilibrios líquido-vapor*. También se detallan aquí las medidas experimentales de presión de vapor de los *once* compuestos puros utilizados para el desarrollo del trabajo. En esta sección se lleva a cabo un análisis *cualitativo y cuantitativo*, comparando los diferentes modelos de correlación justificando su conveniencia y los resultados de cada uno de los ajustes, haciendo especial hincapié en la utilidad de la correlación de las *zetas modificada* por la extensión que se realiza de su aplicabilidad. El *cuarto capítulo* se refiere a la presentación y discusión de resultados sobre la *Modelización* de las mezclas y el *capítulo quinto* está dedicado a las *Conclusiones y Referencias Bibliográficas*. Por último, en los *Apéndices*, que se establece como el capítulo sexto y último de la Memoria, se han recogido en diferentes secciones todos los datos experimentales medidos para este trabajo.

### **1.1. Antecedentes Bibliográficos**

Antes de comenzar cualquier trabajo de investigación en cualquier área y aquí para los *ELV* isobáricos de mezclas líquidas, resulta imprescindible llevar a cabo una búsqueda ordenada y rigurosa de la bibliografía existente que se corresponda, aunque sea parcialmente, con los estudios que se pretenden. Así puede completarse la idea que se desea llevar a cabo con lo existente en la literatura sobre aquellos sistemas incluidos en los objetivos de la labor proyectada. Un buen análisis bibliográfico resalta el interés del

trabajo propuesto si se observa con detalle lo realizado por otros investigadores al tiempo que refuerza o justifica en parte el Proyecto que va a ejecutarse. Una cuestión puramente práctica para este trabajo se refiere a la confirmación de los datos conseguidos en las investigaciones sobre los equilibrios de fases, lo que siempre resultará interesante para contrastar y definir más precisamente el comportamiento real de los fluidos a través de la experimentación, ya que la reafirmación de los valores experimentales se logra en muchas ocasiones a base de reproducir constantemente el hecho real. Con el fin de realizar un completo estudio sobre el comportamiento de las mezclas que nos ocupan aquí, la búsqueda bibliográfica se centrará en las referencias sobre los *ELV* isobáricos e isotérmicos así como de las propiedades de exceso,  $h^E$  y  $v^E$ , para aquellos sistemas binarios que constituyen este trabajo de *Tesis Doctoral*.

Si bien la **tabla (1-1)** ya constituye una primera y cercana recopilación de los trabajos de equilibrio llevados a cabo dentro de la línea de investigación del grupo, a continuación se presenta una relación, ordenada de forma cronológica y de acuerdo con la propiedad que la referencia de todos los artículos encontrados pero con incidencia exclusiva en los estudios termodinámicos que contienen a los *ésteres de propilo*. De la recopilación bibliográfica llevada a cabo se presentan específicamente los resultados sobre los sistemas binarios de *ésteres de propilo* con *n-alcanos*, con los *alcanoles primarios (alcan-1-ol)*, y con los *alcanoles secundarios (alcan-2-ol)*, que hagan referencia a estudios o valoraciones de las cantidades mencionadas en el párrafo anterior.

#### **a) Volúmenes de exceso de las mezclas binarias (ésteres de propilo+alcanos):**

En 1988, Pintos y colaboradores midieron los volúmenes de exceso de la mezcla binaria (*metanoato de propilo+heptano*) a la temperatura de 298,15 K.

En los trabajos de **Lorenzana y col. (1989)** y de **Lorenzana y col. (1990)** se recogieron, respectivamente, las medidas de volúmenes de exceso de las mezclas binarias (*propanoato de propilo+heptano y +nonano*) y de (*butanoato de propilo+heptano y +nonano*) a la temperatura de *298,15 K*.

También en **1990**, **Matos y colaboradores** midieron a la temperatura de *298,15 K* los volúmenes de exceso de mezclas binarias (*metanoato de propilo+heptano*) y (*metanoato de propilo+nonano*).

Mas tarde, en **1999b**, **Ortega y colaboradores** presentaron un artículo sobre el comportamiento de sistemas (*ésteres de propilo+n-alcanos*), con medidas a *298,15 K* de volúmenes de exceso de *etanoato de propilo*, *propanoato de propilo* y *butanoato de propilo* con *heptano* y *nonano*.

En el mismo año, **Ortega y col. (1999a)** efectuaron un análisis de las propiedades de entalpías y volúmenes de exceso de los sistemas *metanoatos de alquilo* con *n-alcanos*, presentando medidas de volúmenes a *298,15 K*, incluyendo al *metanoato de propilo*.

***b) Volúmenes de exceso de las mezclas binarias (ésteres de propilo+alcanoles):***

**Pereygin (1974)** mostró las medidas de  $v^E$  realizadas sobre la mezcla (*etanoato de propilo+etanol*) a *298,15 K*.

***c) Entalpías de exceso de las mezclas binarias (ésteres de propilo+alcanos):***

**Navarro y colaboradores** en el año **1984** presentaron datos en un estudio realizado sobre las entalpías de exceso de la mezcla binaria (*etanoato de propilo+heptano*) a la temperatura de *298,15 K*.

**Ortega (1989)** aporta los datos de  $h^E$  de las mezclas binarias (*metanoato de propilo+heptano*) y (*metanoato de propilo+nonano*) a la temperatura de 298,15 K

En dos artículos publicados en 1989 y 1990, mencionados anteriormente, **Lorenzana y colaboradores** aportaron datos de las *entalpías de exceso* de, respectivamente, las mezclas binarias (*propanoato de propilo+heptano, +nonano*) y (*butanoato de propilo+heptano, +nonano*) a la temperatura de 298,15 K.

**d) Entalpías de exceso de las mezclas binarias (ésteres de propilo+alcanoles):**

**Belousov y colaboradores** en el año 1961 estudiaron el comportamiento de la mezcla (*etanoato de propilo+propan-1-ol*) y presentaron medidas de entalpías de exceso realizadas a la temperatura de 300,15 K.

En otro artículo posterior, **Belousov y col. (1975)** presentaron nuevos resultados para la de (*etanoato de propilo+propan-1-ol*) medidos a 308,15 K.

En 1984 **Paz Andrade y colaboradores** realizaron un estudio con las  $h^E$  de las mezclas binarias (*etanoato de propilo+propan-1-ol*) y (*etanoato de propilo+butan-1-ol*), a la temperatura de 298,15 K.

**López y col. (1987)** determinaron las entalpías de exceso de las mezclas binarias (*metanoato de propilo+propan-1-ol*) y (*metanoato de propilo+butan-1-ol*) a la temperatura de 298,15 K.

En 1992, **Gmehling y colaboradores** presentaron medidas de entalpías de exceso para la mezcla binaria (*etanoato de propilo+butan-1-ol*) a 298,15 K.

Las entalpías de exceso de las mezclas binarias (*etanoato de propilo+etanol, +butan-1-ol*) a 298,15 K de temperatura, fueron también estudiadas por **Ortega (1995)**.

**e) Equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias (ésteres de propilo+alcanos):**

Este apartado y los siguientes contienen a aquellos artículos con los *ELV* incluidos en este trabajo. Así, **Galván y col. (1994)** publicaron los equilibrios líquido-vapor de los sistemas binarios (*etanoato de propilo+heptano, +octano, +nonano*).

**f) Equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias (ésteres de propilo+alcanoles):**

En **1959 Pick y colaboradores\*** presentaron los *ELV* del sistema binario (*etanoato de propilo+propan-1-ol*) a la presión de *101,32 kPa*.

En ese mismo año, **Smirnova (1959)\***, estudia a diferentes presiones, *24, 53, 80 y 101 kPa*, el sistema binario (*etanoato de propilo+propan-1-ol*).

**Mozzhukhin y col. (1967)\*** midieron a la presión constante de *101,32 kPa* los equilibrios líquido-vapor de (*etanoato de propilo+propan-1-ol*) y de (*propanoato de propilo+propan-1-ol*).

**Shakhud y col. (1972)\*** estudian el *ELV* isoterma del sistema binario (*etanoato de propilo+butan-1-ol*), a la temperatura de *313,15 K*.

A la presión de *101,32 kPa*, **Perelygin y col. (1974)** determina el *ELV* del sistema binario (*etanoato de propilo+etanol*).

En el mismo año **1974, Perelygin y colaboradores\*** midieron los equilibrios líquido-vapor isotérmicos del sistema (*etanoato de propilo+butan-1-ol*) a las temperaturas de *323,15, 333,15, 343,15 y 353,15 K*.

**Park y col. (1978)\*** presentaron los datos de los *ELV* de (*etanoato de propilo+propan-1-ol*) a presión atmosférica.

En **1984, Mato y colaboradores** estudiaron los *ELV* a *101,32 kPa* del sistema binario (*etanoato de propilo+propan-1-ol*).

Los *ELV* de los sistemas binarios (*etanoato de propilo+etanol*), (*etanoato de pro*

---

\* Gmehling y col. (1977)

*pilo+propan-1-ol*) y (*etanoato de propilo+butan-1-ol*) a 101,32 kPa, se publican por **Ortega y col. (1987)**.

**Galván y col. (1994)**, publicaron los equilibrios líquido-vapor de los sistemas binarios (*metanoato de propilo+etanol, propan-1-ol, butan-1-ol*) a la presión constante de 101,32 kPa.

En 1994 **Ortega y Galván** estudiaron los *ELV* de los sistemas binarios (*propanoato de propilo+etanol, +propan-1-ol, +butan-1-ol*) a 101,32 kPa de presión.

Al año siguiente, en 1995, los mismos autores **Ortega y Galván**, estudiaron los *ELV* de los sistemas binarios (*butanoato de propilo+etanol, +propan-1-ol, +butan-1-ol*) a la presión de 101,32 kPa.

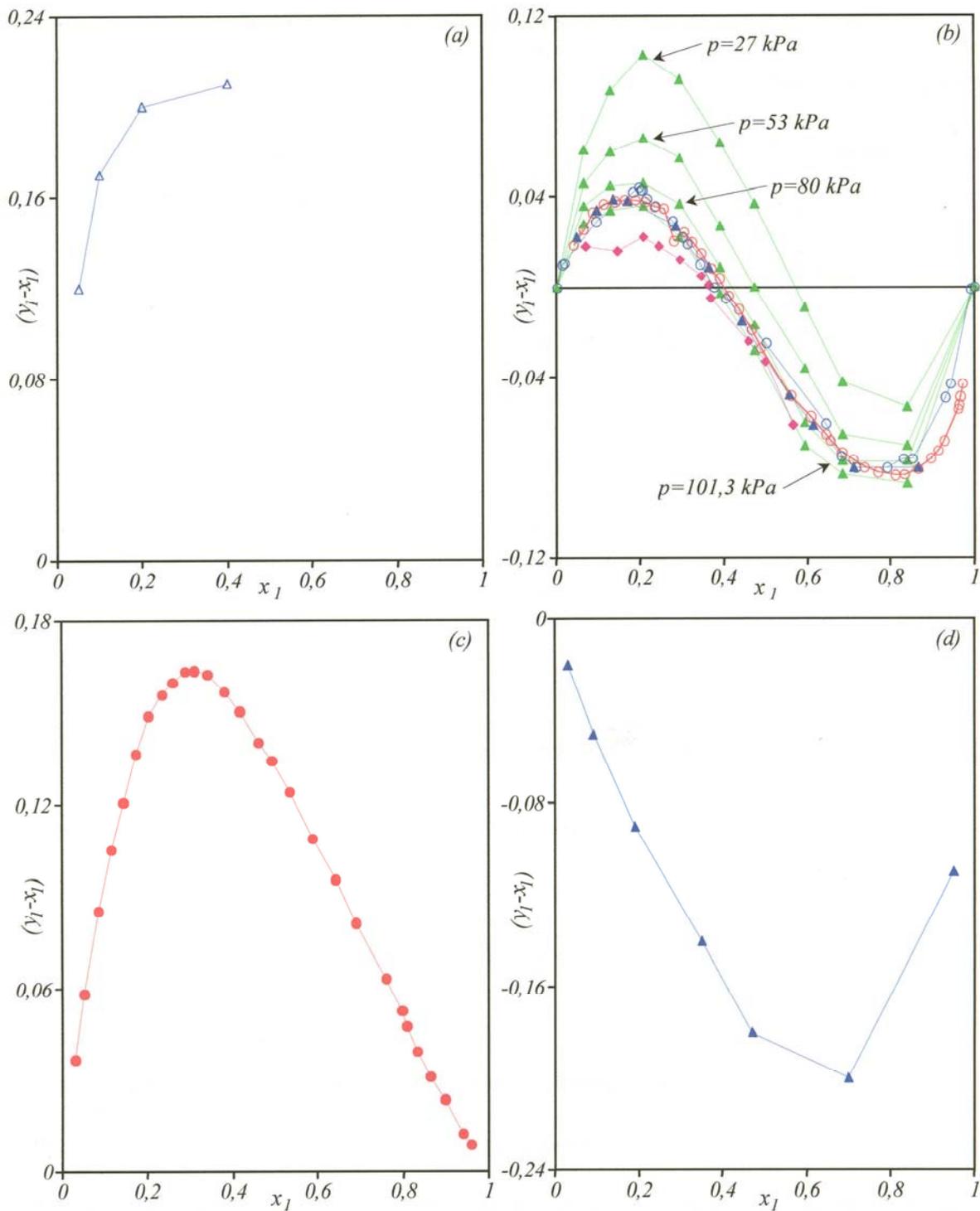
## 1.2. Comparación de los *ELV* de la literatura que contienen ésteres de propilo

Después de reflejar la bibliografía de la búsqueda retrospectiva comentada en la sección 1.1 anterior, parece lógico ahora analizar la calidad de los valores encontrados que se correspondan con los de este trabajo, para poder utilizarlos de referencia a nuestras determinaciones.

En la página siguiente se muestran cuatro gráficas, **figura (1-1a-d)** donde se recoge la representación de las diferencias de concentración de vapor  $y_1$ , y de líquido  $x_1$ , de los *equilibrios isobáricos* encontrados en la relación bibliográfica mencionada antes. En la primera, la **figura (1-1a)**, se presentan las cantidades que corresponden al sistema ( $x_1$ *metanoato de propilo*+ $x_2$ *propan-1-ol*) para un *ELV* isobárico a la presión de 101,32 kPa de **Mozzhukhin y col. (1967)\***, que como se observa tienen un número insuficiente

---

\* Gmehling y col. (1977)



**Figura (1-1).** Comparación de las curvas obtenidas con los datos de la bibliografía para las cantidades  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$  obtenidas para las mezclas (ésteres de propilo+alcan-1-ol). (a), para  $(x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol), ( $\Delta$ ) de Mozhukhin y col. (1967)\*; (b), para  $(x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol), ( $\blacktriangle$ ) de Smirnova y col. (1959)\* a varias presiones; ( $\circ$ ) de Mato y col. (1984); ( $\circ$ ) de Ortega y col. (1987); ( $\blacktriangle$ ) de Pick y col. (1951)\*; ( $\blacklozenge$ ) de Park y col. (1978)\*; (c), para  $(x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol), ( $\bullet$ ) de Ortega y col. (1987); (d), para  $(x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol), ( $\blacktriangle$ ) de Mozhukhin y col. (1967)\*.

\* Gmehling y col. (1977)

Los *ELV* isobáricos más estudiados corresponden al sistema binario ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol). **Smirnova (1959)\*** determinó los equilibrios de esta mezcla a las presiones de 27, 53, 80 y 101,3 kPa, recogiendo la representación de las diferencias de concentración ( $y_1-x_1$ ), en la **figura (1-1b)** en el mismo orden que se indicó antes para las presiones. Las distribuciones de puntos experimentales para esa misma mezcla obtenidos por **Mato y col. (1984)**, por **Ortega y col. (1987)** y por **Pick y col. (1951)\*** son bastante regulares. Los valores de **Park y col. (1978)\***, además de no definir completamente el sistema binario, presentan una distribución no-uniforme en la zona de bajas concentraciones de éster, lo que hace pensar en la poca calidad de las medidas.

Por último, en las **figuras (1-1c) y (1-1d)** se recogen, respectivamente, los valores extraídos de la bibliografía sobre los sistemas ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol) de **Ortega y col. (1987)** y ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol) de **Mozzhukhin y col. (1967)\***, que ofrecen un número suficiente de datos en el primero de los casos e insuficiente para el segundo, sobre todo en la zona de altas concentraciones del éster de propilo.

Como resumen de este análisis de recopilación se concluye destacando la escasez de datos de *ELV* isobáricos de los sistemas que aquí pretenden estudiarse, salvo las excepciones y también la poca calidad de los existentes para alguna de las mezclas. Destaca sobre todo, los pocos estudios de *ELV* isobáricos para las mezclas binarias (ésteres de alquilo+alcanos) y la escasez absoluta para los sistemas (ésteres de alquilo+alcan-2-ol). Por todo ello parece evidente y necesario aportar un mayor y preciso número de datos a la literatura conteniendo a los ésteres de propilo. Como viene siendo práctica habitual en nuestro grupo, también para este trabajo se planteó un estudio sis-

\* Gmehling y col. (1977)

temático y ordenado sobre un conjunto de mezclas, elegidas convenientemente, que permita completar la matriz de las mezclas de la **tabla (1-1)**, escogiendo un número suficiente de sistemas binarios que pueda ser empleado además para ayudar a interpretar su comportamiento y también en la verificación de modelos teóricos de los *equilibrios líquido-vapor isobáricos*, facilitando una eficaz modelización.

## 2. OBJETIVOS DEL TRABAJO DE TESIS DOCTORAL

Finalizadas las etapas anteriores sobre la *búsqueda y análisis* de las referencias bibliográficas, se extrajeron unas conclusiones sobre las mezclas que pretenden ser objeto de esta investigación y que permiten deducir cuales han sido suficientemente estudiadas en lo que se refiere a los *ELV* isobáricos y a las propiedades termodinámicas de exceso  $v^E$  y  $h^E$ . Ello supone un importante motivo para justificar si es necesario o no realizar la labor que se propone.

En general son bastante escasos, siempre planteado de una forma relativa, los sistemas estudiados con presencia de *hidrocarburos saturados*, lo cual provoca cierta extrañeza por ser las primeras sustancias que suelen ser elegidas para cualquier estudio de soluciones. También son todavía escasos o nulos los trabajos sobre sistemas que contienen a los *isómeros alcanólicos con ésteres*, esta falta puede venir motivada en parte por la dificultad del trabajo experimental con *alcanoles*, compuestos asociados que en las mezclas hacen aún más difícil la interpretación de las mismas. Como ya se mencionó en la *Introducción* de esta *Memoria*, uno de los primeros objetivos de este trabajo sería

conseguir una más completa base de datos que la existente en la actualidad para lograr un mayor conocimiento y un mejor análisis del comportamiento de las mezclas con *alcanoles*; con ello resultará más sencillo dirigirse a otro de los objetivos propuestos, una acertada modelización. Aquellos podrían ser los **objetivos generales** de este trabajo de investigación, los **objetivos más específicos** pueden plantearse a partir de los anteriores considerando los distintos pasos previstos para el desarrollo del propio trabajo y que ahora se describen de manera simple.

El primero, ante la falta de datos experimentales de aquellos sistemas binarios que se revelan en la matriz de la **tabla (1-1)**, sombreados en verde, se procede a su experimentación. Concretamente, se trata de determinar y presentar los datos de *ELV* a *101,32 kPa*, de las mezclas que se refieren a continuación. Así mismo, con el fin de analizar el comportamiento termodinámico del conjunto de dichas mezclas se harán medidas de las correspondientes cantidades de exceso, como *entalpías* y *volúmenes*, para el total de las *veintiocho* mezclas binarias que se detallan en el cuadro siguiente. El número indicado

(1) metanoato de propilo+heptano	(15) propanoato de propilo+heptano
(2) metanoato de propilo+nonano	(16) propanoato de propilo+nonano
(3) metanoato de propilo+etanol	(17) propanoato de propilo+etanol
(4) metanoato de propilo+propan-1-ol	(18) propanoato de propilo+propan-1-ol
(5) metanoato de propilo+butan-1-ol	(19) propanoato de propilo+butan-1-ol
(6) metanoato de propilo+propan-2-ol	(20) propanoato de propilo+propan-2-ol
(7) metanoato de propilo+butan-2-ol	(21) propanoato de propilo+butan-2-ol
(8) etanoato de propilo+heptano	(22) butanoato de propilo+heptano
(9) etanoato de propilo+nonano	(23) butanoato de propilo+nonano
(10) etanoato de propilo+etanol	(24) butanoato de propilo+etanol
(11) etanoato de propilo+propan-1-ol	(25) butanoato de propilo+propan-1-ol
(12) etanoato de propilo+butan-1-ol	(26) butanoato de propilo+butan-1-ol
(13) etanoato de propilo+propan-2-ol	(27) butanoato de propilo+propan-2-ol
(14) etanoato de propilo+butan-2-ol	(28) butanoato de propilo+butan-2-ol

en cada una de las mezclas binarias que se relacionan coincide con el que asigna en las tablas de datos en los *apéndices* y en algún punto de la *Memoria*.

Con los nuevos datos experimentales directos del *ELV* y los de las otras propiedades de las mezclas, se procede a verificar la consistencia o validez termodinámica de los mismos. Dicho de otro modo, se trata de comprobar la calidad de los datos obtenidos empleando los *métodos/test* propuestos y aceptados por la literatura internacional y que, en general, tienen su fundamento teórico en la ecuación de *Gibbs-Duhem* para los *coeficientes de actividad*. Una vez contrastada la calidad termodinámica, que es la fase inicial del proceso de reducción de valores de equilibrio, se procede en la siguiente a la correlación matemática de los datos experimentales utilizando los *modelos/ecuaciones* más significativos/as que se ofrecen actualmente en la literatura, como son los basados en el concepto de composición local, *Wilson*, *NRTL* y *UNIQUAC*, junto con la ecuación polinómica de las “*zetas*”, ya empleada en nuestras investigaciones en los últimos veinte años para la correlación de las propiedades de exceso y de los datos de *ELV*.

De manera concreta, en todos los trabajos de nuestro grupo se viene comprobando la utilidad de la ecuación de las *zetas*, *modificada ahora* al introducirle algunas variaciones con el fin de lograr un mejor ajuste para reproducir las propiedades más significativas de las mezclas, los  $v^E$  y las  $h^E$  así como las magnitudes/propiedades derivadas del *equilibrio líquido-vapor*, como son la temperatura  $T$ , la función de *Gibbs adimensional*  $g^E/RT$ , y los coeficientes de actividad  $\gamma_i$ . En este trabajo de investigación se intenta también como **objetivo específico** verificar la dependencia con la temperatura de los coeficientes de dicha ecuación para establecer una forma más conveniente de la relación termodinámica entre la *entalpía de exceso* de las mezclas y la *función adimensio-*

*nal de Gibbs*. Se pretende con ello dar a la mencionada ecuación una mayor aplicabilidad para la correlación de propiedades termodinámicas de mezclas fluidas.

Como también se mencionó en la introducción, junto a la parte de correlación y tratamiento matemático se intenta realizar una valoración de los distintos métodos predictivos de contribución de grupos utilizados en el *ELV*, tales como el *ASOG*, de **Kojima y Tochigi (1979)** y el método *UNIFAC*, en su versión original de **Fredenslund y col. (1975)**, así como con la versión más reciente del mismo modelo propuesta por **Weidlich y Gmehling (1987)**. Este último modelo también permite la estimación de las *entalpías* de mezcla utilizando el mismo juego de parámetros que para los *ELV*.

Con la descripción de la labor de investigación ya realizada y la que pretende llevarse a cabo, parece justificada su ejecución así como su reflejo en esta *Memoria* en base al Proyecto que viene desarrollándose en nuestro grupo y también a los escasos antecedentes bibliográficos encontrados para el conjunto de mezclas ya indicadas. Por ello, con las partes o secciones que se han descrito y la labor que conlleva, se consideró conveniente plantear esta *Memoria* bajo el título de “*Equilibrio Líquido-Vapor a la Presión de 101,32 kPa de los Sistemas Binarios constituidos por (Ésteres de Propilo+ n-Alcanos, +n-Alcanol, +sec-Alcanol)*”

————— 0 0 0 —————



# Capítulo 1:

# Parte teórica

## *Contenidos:*

3. *Equilibrio entre fases.*
4. *Consistencia termodinámica de los datos de ELV.*
5. *Correlaciones de los datos de equilibrio líquido-vapor.*
6. *Predicción del ELV. Modelos de contribución de grupos.*



### 3. EQUILIBRIO ENTRE FASES

#### 3.1. Introducción

El término *equilibrio entre fases* implica una condición de estabilidad entre dos o más fases y donde cada una de ellas constituye un todo homogéneo sin tendencia a cambiar sus propiedades con el tiempo. Existen dos aspectos muy concretos que deben ser destacados, primero, la magnitud termodinámica por excelencia la *temperatura* de las fases, que debe ser la misma, de lo contrario existiría un flujo irreversible de *energía calorífica* entre ellas y, segundo, también debe haber una igualdad de *presiones* ya que entonces, la inestabilidad ocasionaría una compresión de una de las fases y la expansión de la otra, con un intercambio irreversible de *energía*. Sin embargo, estas dos condiciones no son suficientes para asegurar dicho equilibrio como se explica seguidamente.

Las transformaciones termodinámicas que pueden ocurrir en el seno de un sistema son expresadas matemáticamente mediante una serie de funciones, que son conocidas como *potenciales termodinámicos*. Por la temática presentada se destacan la *función de Gibbs*,  $G$ , la *energía interna*,  $U$ , la *entalpía*,  $H$ , y la *función de Helmholtz*,  $A$ , como funciones de trabajo. Como condición adicional para llegar al equilibrio se impone la minimización de las *funciones potenciales* mencionadas, llegando a anularse todas ellas al alcanzar dicho estado. De entre las propiedades citadas anteriormente, la *función de Gibbs* ofrece multitud de posibilidades; por ello necesita de una atención especial si se desea introducirla en el tratamiento matemático del equilibrio entre fases. Para el caso más sencillo de un sistema cerrado monofásico sin reacción química, la situación cercana al o del equilibrio puede expresarse matemáticamente por la ecuación fundamental siguiente, para el potencial químico  $G$  y considerando lo anterior,

$$(dG)_{p,T} \leq 0 \quad (3-1)$$

ecuación que se satisface para cambios de estado de cualquier sistema de los indicados a  $p$  y  $T$  constantes. La igualdad/desigualdad se aplica a un cambio del sistema entre estados de equilibrio/desequilibrio en los procesos reversibles/irreversibles y señalan la dirección del cambio que conduce al equilibrio. Así, todos los procesos irreversibles que transcurren a  $T$  y  $p$  constantes, evolucionan en la dirección que causa una disminución de la *función energética de Gibbs*.

### 3.2. Ecuación de Gibbs-Duhem

El estado de cada una de las fases presentadas en un sistema heterogéneo en equilibrio puede caracterizarse por su *temperatura*, *presión* y el *potencial químico* de cada componente presente, sin embargo no todas las variables son independientes. Si en el sistema heterogéneo se considera un subsistema particular cerrado y homogéneo, la *función de Gibbs* viene relacionada con sus variables  $p$  y  $T$  a través de su “*ecuación fundamental*”:  $G=G(p,T)$ . Sin embargo, si el subsistema considerado es abierto, también se debe tener en cuenta el intercambio de materia, incluyendo la dependencia de  $G$  con las cantidades de cada una de las sustancias presentes, es decir:

$$G=G(p, T, n_1, n_2, \dots) \quad (3-2)$$

cuya diferencial total es:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq i} dn_i \quad (3-3)$$

donde los dos primeros sumandos se refieren a un sistema cerrado, pero teniendo en

cuenta la definición de  $\mu_i$ , como el potencial químico del componente  $i$ , que coincide con la tercera derivada de (3-3), esta expresión puede escribirse de manera análoga:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3-3bis)$$

que, para el caso que nos ocupa, el potencial químico  $\mu_i$  por la constancia de  $p$  y  $T$  coincide con la propiedad molar parcial de la correspondiente *función de Gibbs*,  $\bar{g}_i$ . La ecuación anterior puede tomar otra forma para ser utilizada en la práctica del equilibrio entre fases. Con el conceptos de cantidad extensiva e intensiva, la **ecuación (3-3bis)** puede reescribirse como,

$$d(ng) = -(ns)dT + (nv)dp + \sum \mu_i dn_i \quad (3-4)$$

por otro lado, como  $G = \sum n_i \bar{g}_i$ , y  $d(ng) = \sum \bar{g}_i dn_i + \sum n_i d\bar{g}_i$ , al identificar esta última expresión con la (3-4) se produce,  $-(ns)dT + (nv)dp - \sum n_i d\mu_i = 0$ , expresión que, dividiéndola por “ $n$ ” da lugar a esta otra que emplea las correspondientes magnitudes intensivas,

$$-sdT + vdp - \sum x_i d\mu_i = 0 \quad (3-5)$$

La expresión (3-5) es una forma general de la *ecuación de Gibbs-Duhem*, aplicada en este caso a la *función de Gibbs*; no obstante, el planteamiento realizado puede también extenderse para cualquier otra propiedad termodinámica. Dicha ecuación es una de las más importantes relaciones de la *Termodinámica de Soluciones* si bien, su forma más usual sea presentarla en condiciones de *presión y temperatura constantes*, en las que, como es obvio, resulta muy simplificada:

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \quad (3-6)$$

o lo que es lo mismo, en esas condiciones, las únicas variaciones que se producen en el sistema fluido serían las del *potencial químico* y son consecuencia de los cambios de composición. De ello se entiende, como se mencionaba en la introducción, que la constancia de la *presión* y la *temperatura* no son suficientes para asegurar el *equilibrio entre fases*. La **ecuación (3-6)** indica la relación existente entre los diferentes  $\mu_i$  de los compuestos.

Otra importante conclusión del análisis de la *función del potencial químico*, surge al plantear la **ecuación (3-3bis)** a cada una de las fases de un sistema de fases de dos o más fases en equilibrio, con  $p$  y  $T$  constantes, la cual llega a simplificarse para dar,

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (3-7)$$

y si se particulariza esta ecuación para las fases de vapor y de líquido, dicha expresión queda especificada para cada componente  $i$  en los dos estados como,

$$\sum \mu_i^v dn_i^v + \sum \mu_i^l dn_i^l = 0 \quad (3-8)$$

la aplicación de la ley de conservación de la materia al proceso de transferencia de masa entre las fases requiere que  $dn_i^v = -dn_i^l$ , por lo tanto,

$$\sum (\mu_i^v - \mu_i^l) dn_i^v = 0 \quad (3-9)$$

como los  $dn_i^v$  son independientes y toman valores arbitrarios, para que se satisfaga la **ecuación (3-9)** deberá verificarse la igualdad siguiente:

$$\mu_i^v = \mu_i^l \quad (i=1,2,3,\dots,n) \quad (3-10)$$

En los sistemas multifásicos, la aplicación sucesiva de la ecuación anterior originaría la generalización de la misma. Dicha ecuación proporciona un criterio general

de equilibrio con respecto al proceso de transferencia de materia entre las fases. Es decir, además de la igualdad de presiones  $p$  y de temperaturas  $T$ , la condición de equilibrio se puede encontrar bien minimizando directamente la *función de Gibbs*, ver **ecuación (3-1)**, o utilizando el principio de igualdad de *los potenciales químicos* para cada componente en todas las fases. Es decir, teniendo en cuenta que la presión y la temperatura son las únicas variables que se suponen idénticas en todo el sistema, puede considerarse una sola ecuación general de equilibrio para “ $F$ ” fases, escrita de forma sencilla como:

$$\mu_i^\alpha(p, T) = \mu_i^\beta(p, T) = \dots = \mu_i^F(p, T) \quad (i=1, 2, 3, \dots, n) \quad (3-11)$$

siendo  $\alpha, \beta, \dots$  etc, la denominación genérica de las fases que se han considerado.

### 3.3. Otras propiedades termodinámicas del equilibrio líquido-vapor

Las condiciones o relaciones matemáticas establecidas en el apartado anterior, **sección 3.2.**, serían suficientes para sentar las bases de la *Termodinámica del Equilibrio entre Fases* si no fuera por la complejidad matemática que entraña la consecución de los valores correspondientes a la función del *potencial químico*. Precisamente por esa dificultad se acude a establecer una serie de nuevas propiedades o cantidades auxiliares, como son la *fugacidad*, la *actividad* y los respectivos coeficientes de cada una de ellas, que van a servir de puente entre dos mundos, los abstractos de las *Matemáticas* y de la *Termodinámica*, y el de la *realidad física*, todo ello con la finalidad de darle un sentido más práctico a lo que es capaz de observar un científico. La definición de estos nuevos conceptos, que podrían obtenerse en una obra de *Termodinámica*, se detallan por su interés en las siguientes subsecciones de este apartado.

### 3.3.1 Fugacidad y coeficiente de fugacidad

La variación de la *función de Gibbs* para un gas ideal a temperatura constante se expresa de la siguiente forma,

$$dg = vdp = RTd \ln p \quad (3-12)$$

que puede aplicarse a cualquier componente  $i$  de una mezcla fluida considerada también como gas ideal y en la que la presión parcial de dicha sustancia sería  $p_i = x_i p$ . De acuerdo con la (3-12), la correspondiente propiedad molar parcial de la *función de Gibbs* sería:

$$d\bar{g}_i = RTd \ln(p_i) = RTd \ln(x_i p) = \bar{v}_i dp \quad (3-13)$$

Éstas son unas expresiones sencillas que pueden ser generalizadas convenientemente. Para un fluido real se introducen otros conceptos como el de *fugacidad*  $f$ , y el de *fugacidad parcial*  $\hat{f}_i$ , a una temperatura fija  $T$ , a través de unas expresiones análogas a las anteriores (3-12) y (3-13), que serán, respectivamente,

$$dg = RTd \ln(f) = vdp \quad (3-14)$$

$$d\bar{g}_i = RTd \ln \hat{f}_i = \bar{v}_i dp \quad (3-15)$$

Por homogeneidad de las ecuaciones, tanto la *fugacidad* como la *fugacidad parcial* tendrían las dimensiones de una presión. Teniendo en cuenta las consideraciones que se han utilizado para conseguir estos conceptos, matemáticamente pueden establecerse unas condiciones de contorno que hacen que, tanto la *fugacidad* como la *fugacidad parcial*, conduzcan de manera convergente hacia los correspondientes conceptos de presión y de presión parcial cuando éstas tienden a cero, en otras palabras, cuando nos acercamos al concepto de *idealidad*. Matemáticamente todo esto puede expresarse de la

siguiente forma,

$$\lim_{p \rightarrow 0} (f/p) = 1 \quad \text{y} \quad \lim_{p \rightarrow 0} (\hat{f}_i/x_i p) = 1 \quad (3-16)$$

las relaciones adimensionales  $\phi = (f/p)$  y  $\hat{\phi}_i = \hat{f}_i/x_i p$ , siguiendo la misma nomenclatura utilizada hasta ahora para las *presiones* recibirían, respectivamente, el nombre de *coeficiente de fugacidad* y *coeficiente de fugacidad parcial* para el componente *i* puro.

La importancia del concepto de *fugacidad* se refleja incluso más allá de las relaciones establecidas hasta ahora y es que también puede utilizarse fácilmente como criterio para establecer las condiciones del *equilibrio entre fases*, sin más que emplear adecuadamente las anteriores relaciones, de las que se obtiene una expresión similar a la (3-11) establecida para los *potenciales químicos*, o sea,

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^F \quad (i=1,2,3, \dots, n) \quad (3-17)$$

Puede decirse que esta **ecuación (3-17)** representa posiblemente una de las mejores justificaciones para introducir el concepto de *fugacidad* en una expresión termodinámica, la igualdad de *fugacidades parciales* de cada compuesto *i* puro en *F* fases como condición general de equilibrio.

### 3.3.2. Actividad y coeficiente de actividad

La relación entre la *fugacidad* de un compuesto *i* en solución  $\hat{f}_i$ , y la correspondiente a un estado de referencia de la misma especie,  $f_i^o$ , recibe el nombre de *actividad* o *fugacidad relativa*,  $\hat{a}_i$ , expresándose mediante la ecuación:

$$\hat{a}_i = (\hat{f}_i / f_i^o) \quad (3-18)$$

Asimismo y con objeto de cuantificar la desviación del comportamiento de la idealidad, es bastante práctico emplear el llamado *coeficiente de actividad*  $\gamma_i$ . **Lewis y Randall (1961)**, utilizaron este concepto para definir las mezclas ideales como aquellas que cumplen la relación:

$$\hat{f}_i = f_i^o x_i \quad (3-19)$$

por lo que, teniendo presente la definición establecida con la relación (3-18), para una mezcla ideal se verifica que  $\hat{a}_i = x_i$ .

La relación entre la *actividad* de un componente  $i$  de una mezcla y la fracción molar de ese componente permite ahora establecer el llamado *coeficiente de actividad* como el cociente entre la *actividad* y la *fracción molar* de un componente  $i$ , y que con las relaciones anteriores vendrá expresado por,

$$\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i}{f_i^o x_i} \quad (3-20)$$

de igual forma que se planteó para el *coeficiente de fugacidad*,  $\phi_i$ , en la sección anterior. El coeficiente de actividad es de uso común en la temática del *equilibrio entre fases*, ya que define la *idealidad* de una solución o la discrepancia con relación a ese estado. Incluso se llegan a establecer dos tipos de *idealidades* de referencia, una con la ley de *Raoult* y otra con la de *Henry*, siendo necesario referirse a una u otra dependiendo del valor de los *coeficientes de actividad*. Las discrepancias de los dos métodos pueden no obstante identificarse normalizando (haciendo que sean iguales a la unidad) los *coeficientes de actividad* en ambos procedimientos.

### 3.4. Condiciones del equilibrio entre fases. Aplicación al equilibrio líquido-vapor

Después de los conceptos presentados en los anteriores apartados, las condiciones impuestas para un caso de *equilibrio entre fases* se quedaron resumidas a la igualdad de la *presión*, de la *temperatura* y de los *potenciales químicos* de cada compuesto en cada una de las fases. También se planteó, buscando siempre un sentido más práctico, que en lugar de los potenciales químicos sería más conveniente utilizar la igualdad de *fugacidades parciales* de cada componente en cada una de las fases. Para el caso que nos ocupa del *equilibrio líquido-vapor*, la **ecuación (3-17)** puede particularizarse para un componente *i*, tomando entonces la forma:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (3-21)$$

donde los superíndices *l* y *v* se refieren a las fases de *líquido* y de *vapor*, respectivamente. Dicha identidad puede expresarse también en términos de *coeficientes de fugacidad*, los que a su vez, podrían ser combinados con una ecuación de estado conveniente para cada caso o aplicación. Cuando ello no sea posible para la *fase líquida*, se introduce el concepto ya establecido de los *coeficientes de actividad*. Si, como es usual en el tratamiento del *equilibrio líquido-vapor*, las concentraciones de un compuesto *i* en las fases de *líquido* y de *vapor* se designan, respectivamente, por  $x_i$  e  $y_i$ , la identidad que surge al plantear el equilibrio de un componente *i* cualquiera y considerando la definición de  $\hat{\phi}_i$  y las expresiones ya definidas de (3-19) y (3-20), vendrá dada por:

$$y_i \hat{\phi}_i^v p = x_i \hat{\phi}_i^l p = x_i \gamma_i^l f_i^o \quad (i=1,2,\dots,n \text{ componentes}) \quad (3-22)$$

donde  $\hat{\phi}_i^v$  representa aquí el *coeficiente de fugacidad parcial* del componente *i* en solución en la fase vapor,  $\gamma_i^l$ , el *coeficiente de actividad* del mismo en la fase líquida y  $f_i^o$ ,

la *fugacidad* del componente  $i$  en la fase líquida en un estado de referencia elegido. Con el fin de simplificar la escritura de las ecuaciones que surgen como la (3-22), y sobre todo evitar confusiones con la gran variedad de símbolos que se plantean en este desarrollo matemático-termodinámico, se omitirán a partir de ahora los superíndices indicadores de las fases (*vapor* y *líquido*) y de los estados de referencia o estándar, por ejemplo haciendo que se verifique la equivalencia de  $f_i^o \equiv f_i$ , reservando el superíndice <sup><o></sup> para las propiedades que corresponden al estado de saturación de las sustancias puras.

El *coeficiente de fugacidad* del componente  $i$  de la solución en la fase vapor,  $\hat{\phi}_i$  está relacionado con la presión mediante la siguiente relación que permite la introducción de la correspondiente ecuación de estado.

$$\hat{\phi}_i = \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^p \left( v_i - \frac{RT}{p} \right) dp \right] \quad (3-23)$$

En la mayor parte de los casos la *fugacidad* de referencia, representada ahora por  $f_i$  en lugar de  $f_i^o$ , en los estudios de *equilibrio líquido-vapor* a presiones moderadas, se considera como la del componente puro a la presión y temperatura de la mezcla. Así para los líquidos, este valor de la *fugacidad*,  $f_i$ , está relacionado con la presión de vapor del componente  $i$  puro,  $p_i^o$ , a la temperatura del sistema,  $T$ , y el *coeficiente de fugacidad* en las mismas condiciones en saturación, o sea,  $f_i^{sat} = \phi_i^o p_i^o$ , pudiendo expresar,

$$f_i = p_i^o \phi_i^o \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{p_i^o}^p (v_i^o) dp \right] = f_i^{sat} (FP) \quad (3-24)$$

El término exponencial que aparece en esta expresión es el llamado *factor de corrección de Poynting (FP)* que tiene en cuenta que el líquido se encuentra a una presión,

$p$ , diferente de la presión de saturación del componente  $i$  puro a la temperatura de la mezcla. Dicho de otra manera, ese factor establece la corrección que se realiza sobre la *fugacidad* de la fase líquida desde la *presión de vapor* hasta la *presión de trabajo* del sistema. Como a presiones bajas los líquidos pueden considerarse prácticamente incompresibles, el  $FP$  también puede escribirse, después de la integración, como:

$$FP = \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_i^o}^p v_i^o dp\right) = \exp\left[\frac{v_i^o (p - p_i^o)}{RT}\right] \quad (3-25)$$

Reestructurando ahora la **ecuación (3-22)** para introducir las definiciones o cambios que se han ido expresando hasta ahora, se llega a escribir una nueva forma de la ecuación (3-22).

$$y_i \hat{\phi}_i p = x_i \gamma_i \phi_i^o (FP) p_i^o \quad (3-26)$$

El *coeficiente de fugacidad* del componente  $i$  puro en las condiciones de saturación,  $\phi_i^o$ , corrige las desviaciones del comportamiento del vapor saturado con respecto al comportamiento de gas ideal. Su cálculo se realiza con una expresión análoga a la **ecuación (3-23)** pero tomando como presión de referencia final o de llegada la presión de saturación, o sea,

$$\phi_i^o = \exp\left[\frac{1}{RT} \int_0^{p_i^o} \left(v_i^o - \frac{RT}{p}\right) dp\right] \quad (3-27)$$

El conjunto de expresiones definidas hasta ahora para aquellas cantidades que se recogen en la (3-26), pueden ser sustituidas convenientemente en dicha ecuación, lo que conduce finalmente a una relación que proporciona el valor del *coeficiente de actividad* en la *fase líquida*  $\gamma_i$ , del componente  $i$  en función de la *temperatura*, la *presión* y la

composición de la solución, o sea utilizando las cantidades que son empleadas en la práctica experimental.

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^o} \exp \left[ -\frac{v_i^o (p - p_i^o)}{RT} \right] \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{p_i^o}^p \left( v_i^o - \frac{RT}{p} \right) dp \right] \quad (3-28)$$

Como el término de la segunda exponencial que contiene los corchetes corresponde a la fase gaseosa, se consiguen buenos resultados aproximando el cálculo de los volúmenes,  $v_i^o$ , con una ecuación de estado sencilla como es la ecuación de virial, simplificándola hasta el segundo término. O sea que, si se considera este último aspecto, el *coeficiente de fugacidad* dado por (3-27) quedaría como:

$$\phi_i^o = \exp \left( \frac{p_i^o B_{ij}}{RT} \right) \quad (3-29)$$

Ahora, el resultado final del *coeficiente de actividad* en fase líquida  $\gamma_i$ , una vez introducida la ecuación de estado de virial y haciendo las correspondientes simplificaciones que se han descrito, vendría dada por:

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^o} \exp \left[ \frac{(B_{ij} - v_i^o)(p - p_i^o)}{RT} \right] \exp \left( \frac{y_j^2 p \delta_{ij}}{RT} \right) \quad (3-30)$$

siendo  $\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$ . Según se aprecia en esta última **ecuación (3-30)**, para completar el cálculo de los  $\gamma_i$  se necesitan valores de los volúmenes molares de compuestos puros, pero en estado de *líquido saturado*,  $v_i^o$ , así como el cálculo de los segundos *coeficientes de virial*, tanto de los compuestos puros como de las mezclas. En la bibliografía actual existen varios métodos para estimar dichas cantidades, sin embargo, las subsecciones siguientes de este apartado están dirigidas a presentar aquellos procedimientos o méto-

dos de cálculo que van a ser utilizados en este trabajo de investigación. En la **ecuación (3-30)** se observa la importancia de las presiones de vapor de las sustancias puras o bien los valores estimados a través de una adecuada correlación. Por ello, para este trabajo serán obtenidos nuevos valores de  $(T, p_i^o)$  y sus correspondientes ecuaciones de ajuste.

### 3.4.1. Volúmenes molares de compuestos puros versus temperatura. Ecuación de Rackett

La ecuación propuesta por Rackett y modificada posteriormente por **Spencer y Danner (1972)**, se emplea para la estimación de los volúmenes molares de las sustancias puras en estado de líquido saturado  $v_i^o$ , o sea que en este caso se permitiría obtener los valores de la ecuación **(3-30)** de las distintas etapas de los *equilibrios líquido-vapor*. La ecuación es bastante simple y produce aceptables resultados, siendo por ello continuamente empleada en los trabajos de investigación realizados en nuestro laboratorio. Tiene la forma:

$$v_i^o = \left( \frac{RT_c}{P_c} \right) Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (3-31)$$

donde  $Z_{RA}$  representa a una constante particular de esta ecuación y se determina a partir de datos experimentales de densidades a varias temperaturas. Una relación de valores de  $Z_{RA}$  para diferentes compuestos se muestra en la referencia original citada antes y otra importante colección se recoge en **Reid y col. (1988)**. También, en el *apéndice F* de esta *Memoria*, se han recogido los valores correspondientes a los compuestos que intervinen en este trabajo, *ésteres de propilo, n-alcanos, n- alcanoles y sec-alcanoles*, calculándose las  $Z_{RA}$  de aquellos que no se ofrecían en la mencionada literatura.

### 3.4.2. Coeficientes del virial. Correlaciones de Tsonopoulos

Para el cálculo de los segundos coeficientes del virial, tanto de sustancias puras  $B_{ii}$ , como de mezclas  $B_{ij}$ , en las investigaciones que vienen realizándose desde hace bastantes años por nuestro grupo, centradas en estudios sobre mezclas de *ésteres de alquilo* con *alcanoles* y debido a la peculiaridad de esas sustancias, donde incluso (hecho que se intenta demostrar en nuestra labor) pueden existir auto y heteroasociaciones moleculares, se optó en ese caso por emplear las correlaciones empíricas propuestas por **Tsonopoulos (1974)**, que constituyen una modificación del método de **Pitzer y Curl (1957)**, por adición de un tercer término que tiene en cuenta los efectos por puentes de hidrógeno existentes en determinadas asociaciones moleculares. No obstante, debe citarse también aquí un método muy conocido y utilizado por los investigadores en el campo del *ELV*, como es el propuesto por **Hayden y O'Connell (1975)**.

El fundamento de las correlaciones de **Tsonopoulos (1974)** se basa en introducir un término adicional a las relaciones de **Pitzer y Curl (1957)** que conlleve los mencionados efectos de asociación, así:

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = \mathfrak{S}_T^0(T_R) + \omega \mathfrak{S}_T^1(T_R) + \mathfrak{S}_T^2(T_R) \quad (3-32)$$

siendo  $\omega$  el *factor acéntrico*, parámetro característico de cada sustancia. En la **tabla (F-1)** del *apéndice F* se presentan valores para las sustancias que son utilizadas en la experimentación de este trabajo. Empíricamente **Tsonopoulos (1974)**, tomando como base única de referencia el *teorema de los estados correspondientes*, determinó las ecuaciones que mejor se ajustaban al comportamiento de las sustancias y para las cuales construyó un desarrollo en serie de potencias de la inversa de la temperatura reducida,  $T_R$ , las

cuales vienen dadas por las relaciones

$$\mathfrak{F}_T^0(T_R) = 0,1445 - \frac{0,330}{T_R} - \frac{0,1385}{T_R^2} - \frac{0,0121}{T_R^3} - \frac{0,000607}{T_R^8} \quad (3-33)$$

$$\mathfrak{F}_T^1(T_R) = 0,0637 - \frac{0,331}{T_R^2} - \frac{0,423}{T_R^3} - \frac{0,008}{T_R^8} \quad (3-34)$$

$$\mathfrak{F}_T^2(T_R) = \frac{a}{T_R^6} - \frac{b}{T_R^8} \quad (3-35)$$

esta última relación, la **ecuación (3-35)**, es la que se añade a las anteriores para establecer las diferencias de comportamiento de las sustancias en base a su estructura molecular, considerando ahora la presencia o no de puentes de hidrógeno y por ello con una participación especial el caso de las mezclas con *alcanoles*. **Tsonopoulos (1974)** estimó que para los *alcanoles alifáticos* que el mejor valor del parámetro  $a$  era  $0,0878$ , mientras que a  $b$  se le asignó una significación exclusiva para las sustancias que presentan enlaces por puentes de hidrógeno. Por consiguiente, en los compuestos polares que no presenten enlaces por puentes de hidrógeno,  $b=0$ . Las constantes  $a$  y  $b$  resultan ser características de cada compuesto y vienen dadas en función del momento dipolar reducido,  $\mu_R$  que se define en función del momento dipolar de las sustancias y de las magnitudes críticas de temperatura y presión.

$$\mu_R = \frac{10^5 \mu^2 p_c}{T_c^2} \quad (3-36)$$

Para sustancias con enlaces por puentes de hidrógeno,  $b$  será distinto de cero. **Tsonopoulos (1974)** propuso para los *alcanoles alifáticos* una correlación de este parámetro en función de  $\mu_R$ :  $b=9,08 \cdot 10^{-3} + 6,957 \cdot 10^{-4} \mu_R$ . Para los *ésteres*, considerando que no

existe asociación por puentes de hidrógeno,  $b=0$ , pero el parámetro  $a$  puede calcularse por:

$$a = -2,14 \cdot 10^{-4} \mu_R - 4,308 \cdot 10^{-21} \mu_R^8 \quad (3-37)$$

Una relación de valores para las constantes de **Tsonopoulos (1974)** se presentan en la **tabla (F-1)** de **Apéndice F**, donde el valor de  $a$  para los *ésteres* se determinó a través de la **ecuación (3-37)**.

Para las mezclas binarias, el cálculo de los coeficientes del virial cruzados,  $B_{ij}$ , debe realizarse también con la ecuación de **Tsonopoulos (1974)**, pero utilizando ahora unas reglas de mezclado con el fin de poder estimar las *propiedades pseudocríticas* y por ende las reducidas, que permitan obtener los valores de  $a$  y  $b$ . Las *cantidades pseudocríticas* de las mezclas pueden determinarse utilizando las siguiente relaciones

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2} (1 - k_{ij})$$

$$z_{c_{ij}} = 0,5(z_{c_i} + z_{c_j}) \quad \text{y} \quad v_{c_{ij}} = (1/8) \left( v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3} \right)^3 \quad (3-38)$$

$$p_{c_{ij}} = \frac{RT_{c_{ij}} z_{c_{ij}}}{v_{c_{ij}}}$$

$$\omega_{ij} = 0,5(\omega_i + \omega_j)$$

donde  $k_{ij}$  representa una constante que puede ser específica de cada mezcla binaria e independiente de la temperatura y cuyo valor suele estar muy cercano a cero. Algunos autores prefieren incluso determinar este valor, calculándolo dentro de un proceso de optimización que verifique la calidad termodinámica de los datos. Para este trabajo se ha considerado un valor de  $0,01$  en todos los casos.

Los parámetros  $a_{ij}$  y  $b_{ij}$  de las mezclas se determinan mediante la media aritmética de los valores correspondientes a los compuestos puros. Cuando la mezcla sea del tipo polar/no-polar, dichos coeficientes serán nulos.

---

#### 4. CONSISTENCIA TERMODINÁMICA DE LOS DATOS DE ELV

La *Termodinámica* no sólo proporciona los criterios que caracteriza al equilibrio y el cálculo de las cantidades involucradas sino que también permite el análisis de los datos experimentales con el fin de valorar su calidad. Las medidas experimentales de equilibrio están sujetas a errores que a veces son incluso apreciados en las representaciones gráficas con una distribución no-uniforme de algunas de las cantidades obtenidas, especialmente aquellas que lo son de manera directa, como  $T$  y  $p$  o las calculadas indirectamente como  $(y_1-x_1)$ ,  $g^E$ ,  $\gamma_i$ , y otras, en función de la concentración de alguno de los componentes. Sin embargo, es necesario efectuar un análisis riguroso con las relaciones que plantea la *Termodinámica*, para demostrar la existencia o no de errores sistemáticos, ocasionados principalmente por el incorrecto funcionamiento de los equipos experimentales o el análisis de las muestras. Dicho análisis “*termodinámico*” se conoce como *test de consistencia termodinámica* y se basa esencialmente en la ecuación de *Gibbs-Duhem*, **ecuación (3-5)**.

Normalmente, los datos de *ELV* en mezclas binarias se presentan como un conjunto de valores de  $(T, x_b, y_b, \gamma_i \dots)$  para los equilibrios isobáricos y de  $(p, x_b, y_b, \gamma_i \dots)$  para los isotérmicos. El objetivo de los llamados *test de consistencia termodinámica* es el de

verificar la calidad de las parejas de valores  $(x_i, y_i)$  que se consigue en la experimentación directa, a una determinada temperatura y presión por aplicación de la ecuación de *Gibbs-Duhem* a las cantidades derivadas  $\gamma_i$ . Dicha ecuación, transformada adecuadamente en términos de actividad y propiedades de exceso, para una mezcla binaria tiene la forma,

$$\sum x_i d(\ln \gamma_i) = \frac{\Delta v}{RT} dp - \frac{\Delta h}{RT^2} dT \quad (4-1)$$

pero como para una mezcla binaria,  $g^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$  (4-2)

entonces, la expresión final de la **ecuación (4-1)** cuando se aplica al caso de un sistema binario será:

$$\frac{1}{RT} \left( \frac{dg^E}{dx_1} \right) = \frac{\Delta v}{RT} \frac{dp}{dx_1} - \frac{\Delta h}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} + \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \quad (4-3)$$

la cual, integrada entre los límites de la fracción molar  $x_1$ ,  $[0, 1]$ , en los que las *funciones de exceso* toman el valor cero, conduce a

$$\int_0^1 \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx = \int_{T_2^0}^{T_1^0} \frac{\Delta h}{RT^2} dT - \int_{p_2^0}^{p_1^0} \frac{\Delta v}{RT} dp \quad (4-4)$$

El significado de cada uno de los términos de **(4-4)** es el siguiente. La integral del primer miembro representa la suma algebraica de las áreas positiva ( $A+$ ) y negativa ( $A-$ ) que se generan al representar  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  frente a la concentración del componente  $1$  en la fase líquida  $x_1$ , ver **Redlich-Kister (1948)**. La primera integral del segundo miembro representa el efecto energético en función de la temperatura y de la composición y la tercera y última integral representa la variación del volumen de mezcla en función de la

presión y la composición.

Para los dos casos más prácticos que suelen darse en la experimentación del *equilibrio líquido-vapor*, el isotérmico y el isobárico, la aplicación de la **ecuación (4-4)** da lugar a los siguientes planteamientos. Para el caso *isotérmico*, en dicha **ecuación** se anula la primera integral del segundo miembro por lo que, el conjunto de datos será consistente cuando la diferencia de áreas  $|A+|-|A-|$  sea igual al valor de la otra integral del segundo miembro. Sin embargo, no es usual encontrar datos que expresen la variación de volumen de mezcla frente a la composición y a la presión pero, en cualquier caso, serán valores extremadamente pequeños; por ello, con un cierto grado de confianza se considera la consistencia de valores de *ELV* isotérmicos cuando se satisficce la siguiente relación empírica,

$$D = \left[ \frac{|A+|-|A-|}{|A+|+|A-|} \right] \leq 0,02 \quad (4-5)$$

Para los casos de equilibrio isobárico, como es el que nos ocupa en este trabajo de investigación, y que es incluso el más usual y empleado para los trabajos de diseño de equipos en la *Industria Química*, la **ecuación (4-4)** se reduce a:

$$\int_b^d \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx = \int_{T_2^0}^{T_1^0} \frac{\Delta h}{RT^2} dT \quad (4-6)$$

siendo ahora la situación básicamente similar al caso isotérmico, aunque aquí el valor de  $\Delta h$  no siempre es despreciable. Por ese motivo sería conveniente evaluar en cada uno de los casos el valor de la integral del segundo miembro. El problema surge en multitud de ocasiones, cuando no hay valores de *entalpías* para determinar dicho término o bien los que existen no son fiables. Para esas situaciones, **Herington (1951)** estudió la forma de

las curvas  $\Delta h(x, T)$  y propuso una aproximación de dicha integral que necesita ser evaluada además de considerar el valor de la relación  $D$ , la cual fue expresada anteriormente por la **ecuación (4-5)**. Este autor define otras cantidades como,

$$\theta = T_{max} - T_{min} \quad \text{y} \quad J = 150(\theta / T_{min}) \quad (4-7)$$

donde  $T_{max}$  es la máxima temperatura de ebullición alcanzada en los *ELV* y  $T_{min}$  la mínima. De acuerdo con el criterio de **Herington (1951)**, las condiciones que se sugieren para establecer la calidad de los datos de *ELV* son que  $|D| < J$ , condición suficiente para la consistencia,  $|D - J| < 10$  y  $|D - J| > 10$  para la no consistencia termodinámica. Sin embargo, **Wisniak (1994)** demostró la existencia de errores conceptuales en el planteamiento de dicho test y en su utilización como criterio de consistencia. Aún así, los dos métodos mencionados, *el de Redlich-Kister* y *el de Herington*, basados en una valoración de áreas, suponen una verificación o chequeo global para el conjunto de datos y no individualizada. La comprobación individual de cada punto experimental de equilibrio es el fundamento de los métodos que son conocidas hoy en día como los *test de consistencia punto-a-punto*. Los recogidos en la bibliografía actual ofrecen serias deficiencias debido a que, en general, no tienen en cuenta los valores experimentales de la variación entálpica con la temperatura.

Recientemente, **Kojima y col. (1990)** propusieron un test más coherente combinando ambos, el *test punto-a-punto* y el de las áreas, con uno nuevo basado en la representación de  $(g^E/RTx_1x_2)$  vs  $x_1$ . La ventaja del método es que permite seleccionar los datos de confianza entre varios conjuntos de valores y además no requiere información sobre las *entalpías de mezcla*.

**Wisniak (1993)** propuso un *test punto-a-punto* utilizando relaciones sencillas,

como la (4-2), la correspondiente a los *coeficientes de actividad*,  $\gamma_i$ , y la de *Clausius-Clapeyron*. Plantea como condición de consistencia de datos de *ELV* isobáricos, la identificación de las cantidades,  $L_i$  y  $W_i$ , definidas por la relación:

$$L_i = \sum \frac{T_k^0 x_k \Delta s_k^0}{\Delta s} - T = \frac{g^E}{\Delta s} - \frac{RTw}{\Delta s} = W_i \quad (4-8)$$

$$\text{siendo: } \Delta s = \sum x_k \Delta s_k^0 \quad \text{y} \quad w = \sum x_k \ln\left(\frac{y_k}{x_k}\right) \quad (4-8\text{bis})$$

donde  $T_k^0$  y  $\Delta s_k^0$  corresponden, respectivamente, a la *temperatura de ebullición* y la *entropía de vaporización* del componente puro  $i$ . En este caso, los datos son *termodinámicamente consistentes* si los valores genéricos de  $L$  y  $W$  resultan idénticos, cosa que no ocurre en la realidad. **Wisniak (1993)** define entonces una desviación  $D$ , como:

$$D = 100 \frac{|L - W|}{|L + W|} \quad (4-9)$$

la cual no debería ser demasiado grande. Sin embargo, estimó que los valores de  $D$  menores que 3-5 indicarán la *consistencia termodinámica* de los datos. El test propuesto por **Wisniak (1993)** es algo más elaborado que el de **Herington (1951)** y además presenta una mejor base teórica y más útil que el de **Kojima y col. (1990)**, no requiriendo información de las *entalpías de mezcla* aunque en su lugar necesita información sobre las *entalpías de vaporización* de los compuestos puros a la presión de trabajo.

A pesar de todo ello, hoy en día el procedimiento más utilizado en la verificación termodinámica individual de cada punto experimental de *ELV*, sigue siendo el planteado inicialmente por **Van Ness y col. (1973)**, en la versión posterior propuesta por **Fredenslund y col. (1977b)**, que se basa en el cálculo de las *fracciones molares* de la fase

vapor  $y_i$ , a partir de los datos  $(T, x_i)$  experimentales y su comparación con los obtenidos experimentalmente, a través de las diferencias,  $\delta y_i = y_{i,exp} - y_{i,cal}$ . Los datos serán *consistentes* si se verifica que  $\delta y_i < 0,01$ . La aplicación de este criterio en forma rigurosa se realiza individualmente a cada uno de los estados de equilibrio, si bien también pueden evaluarse globalmente los datos de *ELV* en su conjunto, estableciéndose entonces la desviación como un valor medio.

Cuando se conocen tres de las cuatro variables medidas usualmente en la determinación del *ELV*, se calcula la cuarta y se compara su valor con el valor medido. Así, la presión total en la fase vapor puede ponerse como  $p = \sum y_i p_i$ , y teniendo en cuenta las **ecuaciones (3-25) y (3-26)** puede escribirse:

$$p = \sum x_i p_i^o \left( \frac{\phi_i^o}{\hat{\phi}_i} \right) \exp \left[ \ln \gamma_i + \frac{v_i^o (p - p_i^o)}{RT} \right] \quad (4-10)$$

Los *coeficientes de actividad* se consiguen operando adecuadamente con la **ecuación (4-2)** y luego particularizando las determinaciones y los cálculos para una mezcla binaria. De esta forma se plantean las siguientes expresiones individuales,

$$\ln \gamma_1 = Q + x_2 \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2 = Q - x_1 \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \quad (4-11)$$

siendo  $Q = g^E/RT$ . Sin embargo en la práctica, la determinación de los *coeficientes de actividad* a partir de la función  $Q$  no es usual en el *equilibrio isobárico* ya que, de manera estricta se requiere información sobre las *entalpías de mezcla*, según indica la **ecuación (4-4)**. Por lo tanto las **ecuaciones (4-11)** se escribirán como:

$$\ln \gamma_1 = Q + x_2 \left( \frac{dQ}{dx_1} + \frac{\Delta h}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} \right) \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2 = Q - x_1 \left( \frac{dQ}{dx_1} + \frac{\Delta h}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} \right) \quad (4-12)$$

En la mayoría de los casos es difícil encontrar datos de entalpías en las condiciones marcadas por el *ELV* isobárico y a las presiones de trabajo, pero sobre todo, a la temperatura de ebullición o cercanos a ella. Por esa razón se utiliza un planteamiento alternativo según se indica ahora y aplicable también al caso que nos ocupa en este trabajo. En condiciones isobáricas, la función adimensional  $Q$  depende de la temperatura  $T$  y la composición  $x_l$  del componente  $l$  pero, a su vez, también  $T$  depende de  $x_l$ , es decir,  $Q = \phi[x_l, T(x_l)]$  y su derivada se expresa por:

$$\frac{dQ}{dx_l} = \left( \frac{\partial Q}{\partial x_l} \right)_{T,P} + \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{x_l,P} \left( \frac{dT}{dx_l} \right) \quad (4-13)$$

si ahora se identifica esta relación con la **ecuación (4-3)** se consigue una expresión final que resulta trascendente en la verificación de datos de *ELV*.

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{x_l,P} = -\frac{\Delta h}{RT^2} \quad (4-14)$$

y combinándola con las presentadas anteriormente en las **ecuaciones (4-11)**, se llega finalmente a plantear,

$$\ln \gamma_1 = Q + x_2 \left( \frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_{p,T} \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2 = Q - x_1 \left( \frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_{p,T} \quad (4-15)$$

La derivada  $(\partial Q / \partial x_l)_{p,T}$  no tiene un claro significado físico en el estudio del *ELV* de sistemas binarios, sin embargo, puede tener una relevancia matemática cuando se posee la función correspondiente de  $Q$ . En secciones posteriores se proponen varios modelos con la forma general  $Q = x_1 x_2 \phi(x_1, x_2)$  y en alguno de ellos se expresa la dependencia con la temperatura, mientras que en otros es preciso caracterizar dicha relación

haciendo variar sus parámetros con dicha cantidad. Para el tema que nos ocupa en este apartado de la verificación termodinámica de los datos de *ELV* según el método elaborado por **Fredenslund y col. (1977b)**, la representación de  $Q=Q(x_i)$  se efectúa con polinomios de *Legendre*, obteniendo una óptima correlación de los datos experimentales cuando se minimizan las diferencias de las presiones experimentales y las calculadas por la **ecuación (4-10)**. Por último, se determinan las concentraciones de uno de los componentes en la fase vapor y se comprueba la verificación de la regla presentada anteriormente para el cumplimiento del test,  $\delta y_i < 0,01$ , en cada uno de los puntos del equilibrio.

En la aplicación a los valores experimentales de este trabajo del *test punto-a-punto* según la versión de **Fredenslund y col. (1977b)**, se proponen algunas variantes con respecto al planteamiento original de sus autores. Así, los coeficientes del virial de la correspondiente ecuación de estado se calculan por las expresiones empíricas de **Tsonopoulos (1974)**, ya presentadas en la **sección 3.4.2**, mientras que la variación de los volúmenes molares de los líquidos puros saturados con la temperatura, se estiman según la ecuación de Rackett modificada por **Spencer y Danner (1972)**, también presentada en la **sección 3.4.1** de esta *Memoria*.

---

## **5. CORRELACIONES DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR**

Muchas ecuaciones han sido propuestas para correlacionar o conseguir funciones de los *coeficientes de actividad* con la composición, pero en un número inferior de ellas

se plantean relaciones con la temperatura. Algunas presentan una cierta base teórica y otras son puramente empíricas aunque creadas con cierta intuición. Actualmente, puede realizarse una clasificación de diferentes clases de correlaciones para los *coeficientes de actividad*, pero ninguna ofrece una superioridad absoluta sobre las demás. Una comparación de cinco de las más conocidas se realiza en la colección de datos de *ELV* de DE-CHEMA y en la **tabla (5-1)** se presenta un resumen con cierto detalle de las cinco más referenciadas y de otras dos polinómicas que son la base de las correlaciones de las cantidades de exceso, una de las cuales creadas por nuestro grupo de investigación. Los *coeficientes de actividad* podrían calcularse a partir de la *función de Gibbs*, sin embargo en la práctica, el proceso es el inverso, la función de exceso se evalúa conociendo los *coeficientes de actividad* utilizando la conocida expresión  $(g^E/RT) = \sum x_i \ln \gamma_i$ , que particularizada a una mezcla binaria,

$$Q = \frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (5-1)$$

Como ya se indicó, las ecuaciones utilizadas para correlacionar los valores de la *función de exceso de Gibbs*, **(5-1)**, son formas empíricas expresadas para una mezcla binaria como:  $g^E/RT = x_1 x_2 \phi(x_1)$ . Funcionalmente, las ecuaciones logradas pueden estar basadas, bien en algún modelo teórico de interacción entre moléculas o bien pueden ser puramente empíricas. Las más antiguas son las propuestas en **1895** por **Margüles** y en **1910** por **Van Laar**; no obstante, la más popular para correlacionar *funciones termodinámicas de exceso* es la de **Redlich-Kister (1948)**. Se intenta que las expresiones para  $g^E$ , o bien de la función adimensional  $g^E/RT$ , sean lo menos complejas posible pero con la suficiente flexibilidad como para representar los diversos comportamientos de mez-

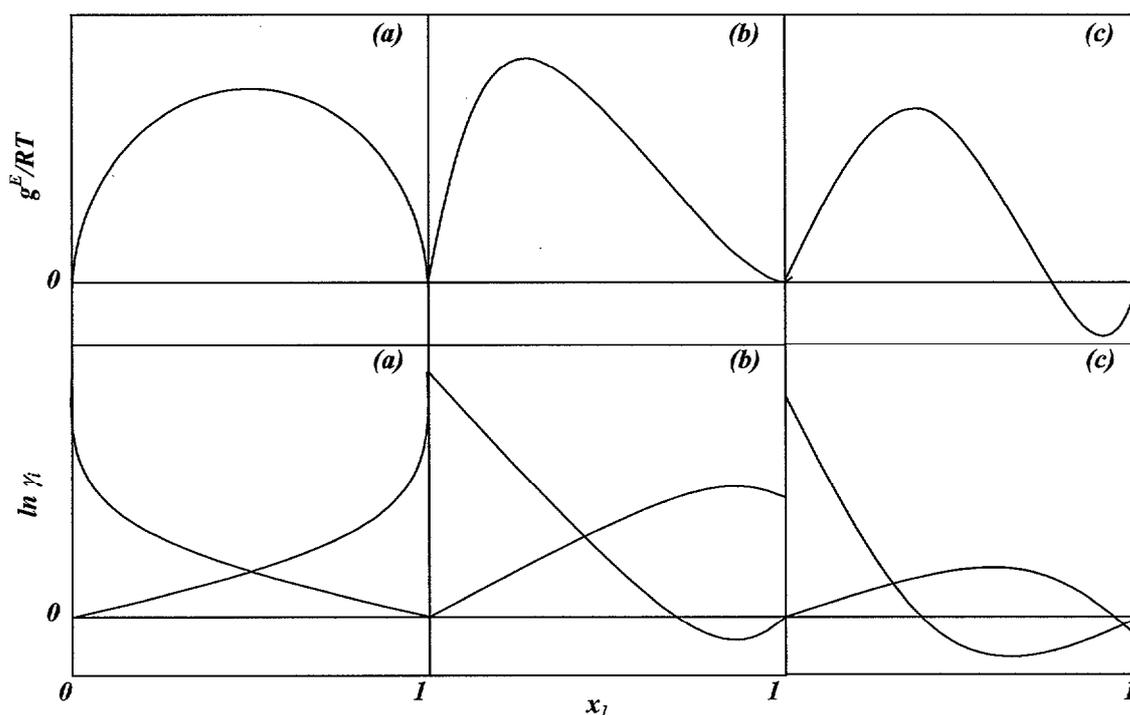


Figura (5-1). Tres de las formas-tipo que adoptan las funciones  $g^E/RT$  y  $\ln \gamma_i$  vs  $x_1$  en mezclas binarias

clas reales que puedan surgir, ver **figura (5-1)**. También conviene que dichas expresiones tuviesen el fundamento *fisicoquímico* apropiado para que los parámetros que intervienen puedan correlacionarse y estimarse de acuerdo con la naturaleza de los compuestos, así como tener la posibilidad de predecir los valores de  $g^E$  de mezclas multicomponentes a partir de datos de sistemas más simples y más aún, que la expresión que se consiga para  $g^E$  permita su estimación en unas determinadas condiciones de presión y temperatura a partir de valores obtenidos en condiciones diferentes. Desgraciadamente no existen todavía modelos teóricos o expresiones, aunque sean empíricas, que contengan todo lo señalado; por el contrario, en cada caso será necesario elegir aquellas que mejor se adapten a una situación concreta. Después de una revisión general de todo lo publicado hasta ahora, los modelos más importantes pueden ser clasificados dentro de

dos grupos: 1) los basados en desarrollos en serie de potencias, como el de *Margüles*, el de *Van Laar*, el de *Redlich-Kister* y el de las *zetas*, y 2) los basados en modelos de composición local, como son el de *Wilson*, el *NRTL* y el *UNIQUAC*. En las secciones siguientes se describen con más detalle cada uno de los casos indicados en estos grupos.

### 5.1. Correlaciones basadas en serie de potencias

Son ecuaciones basadas en desarrollos polinómicos utilizando como variable las fracciones molares o las concentraciones de uno o varios de los componentes que integran el sistema multicomponente, para reproducir, cuando fuese necesario, la cantidad que se correlaciona, en el caso de los *ELV* normalmente la de  $Q=g^E/RT$ . Las más utilizadas en el campo del *equilibrio líquido-vapor* son las que se describen de forma sucinta en los siguientes apartados o secciones.

#### 5.1.1 Ecuación de Margüles

**Margüles** presentó en **1895** una sencilla expresión para la *función de Gibbs*.

$$Q=x_1x_2[(A_{21}x_1+A_{12}x_2)-(D_{21}x_1+D_{12}x_2)+...] \quad (5-2)$$

donde los coeficientes que aparecen en la **ecuación (5-2)** pueden ser dependientes de la temperatura y de la presión aunque, normalmente, la ecuación de *Margüles* suele emplearse de forma sencilla conteniendo únicamente los dos primeros coeficientes,

$$Q=x_1x_2(A_{21}x_1+A_{12}x_2) \quad (5-3)$$

lo cual no es sino un reagrupamiento de una forma truncada de la expresión que surge al

plantear los *coeficientes de actividad* como potencias sencillas de la concentración, o sea:  $\ln \gamma_1 = a_1 x_2^2 + b_1 x_2^3 + \dots$  y  $\ln \gamma_2 = a_2 x_1^2 + b_2 x_1^3 + \dots$ . Como hecho anecdótico, el trabajo de **Margüles (1895)** surgió antes de que se establecieran los conceptos de *coeficientes de fugacidad* y *actividad*. Siguiendo el planteamiento propuesto en la **ecuación (5-2)**, se obtiene una expresión genérica de los *coeficientes de actividad* cuando se utiliza la ecuación de **Margüles**:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 [A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij})x_i] \quad (5-4)$$

### 5.1.2. Ecuación de Van Laar

Si bien en un principio, el desarrollo propuesto por **Van Laar (1910)** se basó en la ecuación de estado de Van der Waals, con un pobre ajuste para los *coeficientes de actividad*, luego resultó una ecuación puramente empírica. Dicha ecuación surge de una relación entre la función de *energía de Gibbs* y la fracción molar en forma recíproca, es decir,

$$\frac{RT}{g^E} = \frac{1}{A'_{12}x_1} + \frac{1}{A'_{21}x_2} \quad (5-5)$$

que, reorganizándola un poco da lugar a esta otra versión:

$$Q = \frac{g^E}{RT} = \frac{A'_{12}A'_{21}x_1x_2}{A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2} \quad (5-6)$$

ésta es la forma más usual de la ecuación de **Van Laar** donde los coeficientes pueden ser también dependientes de la temperatura y/o de la presión. De ella también puede surgir una expresión genérica para los *coeficientes de actividad*.

$$\ln\gamma_i = \frac{A'_{ij}(A'_{ji})^2 x_j^2}{(A'_{ij}x_i + A'_{ji}x_j)^2} \quad (5-7)$$

si bien el modelo planteado por **Van Laar** tiene en cuenta la diferencia de tamaño de las moléculas, aún no representa bien a los sistemas que discrepan de la idealidad.

### 5.1.3. Ecuación de Redlich-Kister

En un polinomio lineal de grado *i-ésimo*, la variable independiente puede asignarse en función a las concentraciones de los componentes de una mezcla. Por ello, una expresión más sencilla que puede escribirse para el caso de una mezcla binaria fue propuesta por **Redlich-Kister (1948)**:

$$Q = x_1 x_2 \left[ A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots \right] \quad (5-8)$$

donde los coeficientes se determinan mediante un proceso de regresión lineal de mínimos-cuadrados. El número mínimo de coeficientes que deba utilizarse se deja a criterio del investigador, conocedor seguramente de la complejidad molecular de la mezcla y también del tipo de función termodinámica de exceso que esté estudiando.

A partir de (5-8) la expresión correspondiente a los *coeficientes de actividad* es:

$$\ln\gamma_i = x_i x_j \left[ A + B(-1)^{i+1}(x_i - x_j) + C(x_i - x_j)^2 + \dots \right] + x_j \left[ A(x_j - x_i) + B(-1)^{i+1}(6x_i x_j - 1) + C(x_i - x_j)(8x_i x_j - 1) + \dots \right] \quad (5-9)$$

### 5.1.4. Ecuación de las zetas. Propuesta de modificación

La *ecuación polinómica de las zetas* que fue propuesta en **Ortega y Alcalde**

(1992), fue desarrollada a partir de la expansión en serie de Wohl (1946), que presentaba el desarrollo de la *función adimensional de Gibbs* con relación a las fracciones volumétricas efectivas.

Para una mezcla binaria la ecuación tiene la siguiente forma:

$$Q = x_1 x_2 [A_0 + A_1 z + A_2 z^2 + A_3 z^3 + \dots] \quad (5-10)$$

donde  $z = x_1 / (x_1 + x_2 k)$ . Los coeficientes de la **ecuación (5-10)** se obtienen mediante un método de regresión lineal y donde el parámetro  $k$  se optimiza por iteración hasta alcanzar la correlación más óptima. Igual que en casos anteriores se puede presentar, al obtenerla por derivación, la expresión genérica de los *coeficientes de actividad*, cuya forma general es,

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[ (A_0 + A_1 z + A_2 z^2 + \dots) + x_i (-1)^{i+1} (A_1 + 2 A_2 z + \dots) k \left( \frac{z}{x_1} \right)^2 \right] \quad (5-11)$$

sin embargo, en este caso se ha considerado conveniente plantear una modificación sobre la **ecuación (5-10)**, haciendo que los coeficientes dependan de la temperatura, dándole de esta forma una mayor extensión a las aplicaciones de la misma.

La introducción de coeficientes  $A_i$  dependientes de la temperatura puede tener un fundamento termodinámico y ya fue utilizado por Van Ness y Abott (1982), ya que las cantidades de exceso de la mezcla, *función de Gibbs* y *entalpía*, están relacionadas entre sí mediante la siguiente expresión, ver también (4-14).

$$-RT^2 \left[ \frac{\partial (g^E / x_1 x_2 RT)}{\partial T} \right]_{p,x} = \frac{h^E}{x_1 x_2} \quad (5-12)$$

Para simplificar el planteamiento que va a realizarse, en un primer paso se consi-

dera que la *entalpía de exceso* permanece constante con la temperatura, es decir,  $h^E = Cte = A_{01}$ . Dicha condición implica una restricción fuerte, que incluso en muchas mezclas no es real, ya que lo anterior daría lugar a  $c_p^E = 0$ , lo cual no siempre ocurre. Sin embargo, dicha condición hace simplificar el cálculo ya que, normalmente, no se dispone de datos de *entalpías de exceso* cercanos a las temperaturas de los *ELV*. Ello, al menos teóricamente, provocará un aumento del error cuanto mayor sea la diferencia entre la temperatura de las  $h^E$  y las temperaturas del equilibrio.

Según la **ecuación (5-12)**, y teniendo en cuenta la condición impuesta de constancia de entalpías, se verifica que  $g^E/T = A_{01}/T + A_{02}$ . Ahora puede reescribirse la **ecuación (5-10)** estableciendo en los  $A_i$  la dependencia con la temperatura de acuerdo con lo planteado antes,

$$\frac{Q}{x_1 x_2} = \frac{g^E}{x_1 x_2 RT} = A_0 + A_1 z(k, x_1) + A_2 z(k, x_1) + \dots \quad (5-13)$$

$$\text{donde, } A_i = A_{i1}/T + A_{i2} \quad (5-14)$$

Aplicando la relación que define  $h^E$  a través de la **ecuación (5-12)** sobre la **(5-13)**, se consigue:

$$\begin{aligned} \frac{h^E}{RTx_1 x_2} = & -T \left( \frac{dA_0}{dT} \right)_x - T \left[ \left( \frac{dA_1}{dT} \right)_x z + \left( \frac{dA_2}{dT} \right)_x z^2 + \dots \right] \\ & - T \left( \frac{dz}{dk} \right) \left( \frac{dk}{dT} \right)_x [A_1 + 2zA_2 + \dots] \end{aligned} \quad (5-15)$$

Se sabe que  $z$  depende, además de la fracción molar, del parámetro  $k$ , sin embargo este último coeficiente podría considerarse totalmente independiente de la temperatura, ya que la experiencia demuestra que no influye en el valor numérico de la entalpía sino

en la forma de la curva de  $h^E = h^E(x_1)$ . Con esta hipótesis, el último sumando de la (5-15) sería nulo, constituyendo los restantes como si de un polinomio en la variable “z” se tratase, similar al de la relación (5-13). Sin embargo, utilizando las correspondientes cantidades de *entalpía* en la forma adimensional, la ecuación tendría también la siguiente forma:

$$\frac{h^E}{RTx_1x_2} = A_0^I + A_1^I z + A_2^I z^2 + \dots \quad (5-16)$$

con lo que, si se comparan los términos correspondientes de las expresiones (5-15) y (5-16), puede llegarse a plantear las siguientes relaciones individuales:

$$A_0^I = -T \left( \frac{dA_0}{dT} \right), \quad A_1^I = -T \left( \frac{dA_1}{dT} \right), \quad A_2^I = -T \left( \frac{dA_2}{dT} \right), \dots \quad (5-17)$$

siendo los coeficientes  $A_0^I$ ,  $A_1^I$ , y  $A_2^I$  aquellos obtenidos en el ajuste de las *entalpías*.

La sustitución de las derivadas de los coeficientes, definidos por (5-14), en estas últimas expresiones, permite obtener una relación sencilla entre ellos,

$$A_0^I = \frac{A_{01}}{T}, \quad A_1^I = \frac{A_{11}}{T}, \quad A_2^I = \frac{A_{21}}{T}, \dots \quad (5-18)$$

siendo  $T$  la temperatura a la que se realizan las determinaciones de *entalpías de exceso*, que para este trabajo de investigación fue siempre de 298,15 K.

Empleando las relaciones planteadas en la descripción de esta nueva ecuación, una vez obtenidos los valores de  $A_{i1}$  a partir de la correlación de entalpías, los  $A_{i2}$  se determinan con los datos calculados para el  $ELV$ ,  $g^E/RT$  y  $\gamma_i$  como función de la concentración de la mezcla.

La expresión correspondiente a los *coeficientes de actividad* para esta ecuación,

con coeficientes dependientes de la temperatura puede obtenerse fácilmente, igual que se realizó en los casos anteriores.

## 5.2. Modelos de composición local

Estos modelos surgen como consecuencia de la imposibilidad de las expresiones clásicas para proporcionar una descripción adecuada del comportamiento de sistemas multicomponentes. Se basan en el *concepto de composición local*, el cual reconoce para una mezcla multicomponente, que el entorno de una molécula individualmente considerada es distinto del que resulta si se tiene en cuenta toda la solución. Así aparece el concepto de *fracción molar local* que se relaciona con la *fracción molar total* a través de las expresiones de Boltzman. También se incorporan las energías de interacción características formando parte de los parámetros de las expresiones de correlación, lo cual proporciona la variación de los *coeficientes de actividad* con la temperatura. A continuación se detallan los más utilizados en el estudio de los *equilibrios entre fases*.

### 5.2.1. Modelo de Wilson

**Wilson (1964)** consideró, teniendo en cuenta el planteamiento de la sección anterior para los modelos de composición local, que las interacciones entre moléculas dependen primordialmente de las "*concentraciones locales*" las cuales pueden expresarse como fracciones de volumen. Estas concentraciones son definidas en términos probabilísticos considerando la distribución de Boltzman de energías y por ello introdujo una expresión semiempírica de la ecuación de *Flory-Huggins* para expresar la función adi-

mensional de la *energía de Gibbs*.

$$Q = \frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1) \quad (5-19)$$

siendo  $A_{ij}$  los parámetros de la correlación y que vienen relacionados con los correspondientes a las interacciones a través de las expresiones generalizadas siguientes:

$$A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(\frac{-\Delta\lambda_{ij}}{RT}\right) \quad (5-20)$$

donde  $v_i$  es el volumen molar del componente puro  $i$ , y las diferencias  $\Delta\lambda_{ij} = \lambda_{ji} - \lambda_{ij}$ , son cantidades proporcionales a las energías de interacción entre moléculas del tipo  $i-j$ , de forma que se cumple:  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$  y  $A_{ij} \neq A_{ji}$ .

A partir de la (5-19) puede conseguirse la expresión final para los *coeficientes de actividad*, que según el modelo resulta

$$\ln \gamma_i = \ln(x_i + A_{ij}x_j) + x_j \left( \frac{A_{ij}}{x_i + A_{ij}x_j} - \frac{A_{ji}}{x_j + A_{ji}x_i} \right) \quad (5-21)$$

El modelo descrito se emplea particularmente para mezclas homogéneas con grandes desviaciones positivas de la idealidad, como por ejemplo las mezclas (*alcohol + alcano*) y su principal inconveniente es que no predice la inmiscibilidad en los casos de *ELL* y tampoco representa los máximos y mínimos interiores de los coeficientes de actividad, al igual que la ecuación de **Van Laar**. Por el contrario, lo más destacado del modelo es que establece una relación entre los *coeficientes de actividad* y la temperatura y que permite la descripción de un sistema multicomponente en función de los datos obtenidos con los sistemas binarios correspondientes.

### 5.2.2. Modelo de NRTL

**Renon y Prausnitz (1968)** postularon el modelo *NRTL (Non Random Two Liquids)*, el cual acepta la no-aleatoriedad para la distribución de las moléculas de una solución, es decir que la situación de aquellas está “*semiarreglada*”. Este modelo se basa en el modelo de **Wilson (1964)** anterior, utilizando el concepto de composición local. La ecuación correspondiente que expresa la *función de Gibbs*,  $Q = g^E/RT$  para una mezcla binaria resulta:

$$Q = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + G_{12} x_1} \right) \quad (5-22)$$

$$\text{donde } \tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad \text{y} \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (5-23)$$

Las energías de interacción caracterizadas por  $\Delta g_{ij}$ , son similares a los  $\Delta \lambda_{ij}$  de la ecuación de **Wilson** y  $\alpha_{ij}$  es la constante de ordenamiento, que indica la tendencia de los componentes a mezclarse de forma no-aleatoria. Para el caso extremo de  $\alpha_{ij} = 0$ , se supone que el ordenamiento de las moléculas en la mezcla es totalmente aleatoria y la **ecuación (5-22)** se transforma en la de **Margüles, ecuación (5-3)**.

La expresión correspondiente a los *coeficientes de actividad* es:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[ \tau_{ji} \left( \frac{G_{ji}}{x_i + G_{ji} x_j} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + G_{ij} x_i)^2} \right] \quad (5-24)$$

En la aplicación de este modelo los autores sugieren valores de  $\alpha_{ij}$  que oscilan entre 0,2 y 0,47, sin embargo, es práctica habitual que sea considerado como un parámetro más del ajuste. Para el caso concreto de las mezclas (*ésteres+alcoholes*) deben

emplearse valores comprendidos entre 0,3 y 0,5, sin embargo como antes se comentaba, para optimizar la representación parece adecuado determinar dicho parámetro en el mismo proceso de regresión, como si de un coeficiente más se tratase. Una de las ventajas que ofrece la utilización de esta ecuación es que, al igual que la de **Wilson**, los coeficientes de correlación para sistemas multicomponentes, también pueden estimarse a partir de los datos experimentales de las correspondientes mezclas binarias. Esta ecuación no ofrece ventajas en sistemas moderadamente no-ideales sobre los modelos de **Van Laar** y **Margüles**, sin embargo, con ella se consiguen buenas representaciones de datos para casos de sistemas fuertemente no-ideales y parcialmente miscibles.

### 5.2.3. Modelo UNIQUAC

**Abrams y Prausnitz (1975)** postularon el modelo **UNIQUAC** (**UNI**versal **QUA**si-**C**hemical) utilizando las ventajas que presentaban los modelos citados anteriormente de **Wilson** y **NRTL**. En cierto sentido viene a ser la extensión de la teoría *cuasi-química* de **Guggenheim (1952)**, de ahí también su denominación. Este modelo también estipula que la *función de energía de Gibbs* es la agrupación/suma de dos partes/términos, una *combinatorial (comb)* que intenta contabilizar la *contribución entrópica*, debida fundamentalmente a las diferencias de tamaño y forma de las moléculas y otra, la *residual (resid)*, que contribuye a los efectos de interacción energética entre ellas. De esta forma, cuantitativamente la *función de Gibbs* se plantea como,

$$g^E = g_{comb}^E + g_{resid}^E \quad (5-25)$$

El término combinatorial es función de la composición y tiene en cuenta la es-

estructura molecular de los componentes, pero prescinde de la energía de interacción entre las moléculas. El término residual considera dicha energía de interacción a través de los parámetros energéticos  $\Delta u_{ij}$ , dependiendo por tanto de la temperatura.

Para una mezcla binaria los dos términos de la suma vienen dados por,

$$\frac{g_{comb}^E}{RT} = x_1 \ln\left(\frac{\phi_1}{x_1}\right) + x_2 \ln\left(\frac{\phi_2}{x_2}\right) + \left(\frac{z}{2}\right) \left[ q_1 x_1 \ln\left(\frac{\theta_1}{\phi_1}\right) + q_2 x_2 \ln\left(\frac{\theta_2}{\phi_2}\right) \right] \quad (5-26)$$

$$\frac{g_{resid}^E}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad (5-27)$$

Las áreas de contacto de una molécula  $i$  están representadas por  $q_i$ . En esta ecuación,  $z$  es un número de coordinación que toma el valor de  $z=10$ ,  $\phi_i$  representa la fracción molecular de segmentos y  $\theta_i$  la fracción molecular de superficies, las cuales están relacionadas, respectivamente, con las constantes estructurales de los componentes puros  $r_i$  y  $q_i$  a través de:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_i q_i + x_j q_j} \quad \text{y} \quad \phi_i = \frac{x_i r_i}{x_i r_i + x_j r_j} \quad (5-28)$$

El parámetro dependiente de  $T, \tau_{ij}$ , representa la energía característica de interacción entre las moléculas  $i-j$ :

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) \quad (5-29)$$

Sustituyendo las ecuaciones (5-26) y (5-27) en la (5-25), puede establecerse la expresión final para los *coeficientes de actividad*, a través de la expresión generalizada que sigue:

$$\ln \gamma_i = \ln \left( \frac{\phi_i}{x_i} \right) + \left( \frac{z}{2} \right) q_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + \phi_j \left( l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right) - q_i \ln (\theta_i + \theta_j \tau_{ij}) +$$

$$+ \theta_j q_i \left( \frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} + \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right) \quad (5-30)$$

donde,  $l_i = \left( \frac{z}{2} \right) (r_i - q_i) - (r_i - 1)$ . Los parámetros  $r_i$  y  $q_i$  se pueden estimar para cada componente mediante un sencillo cálculo de contribución de grupos, siendo:

$$r_i = \sum n_j R_j \quad \text{y} \quad q_i = \sum n_j Q_j \quad (5-31)$$

donde  $n_j$  es el número de grupos tipo  $j$  en la molécula del componente  $i$ .

Los valores de volumen de grupo,  $R_j$ , y de área de grupo,  $Q_j$ , se determinan, respectivamente, a partir de los correspondientes valores de  $V_{wi}$  y  $A_{wi}$  de un grupo del tipo van der Waals, ver **Bondi (1968)**, introduciendo unos factores de normalización:

$$R_j = \frac{V_{wi}}{15,17} \quad \text{y} \quad Q_j = \frac{A_{wi}}{2,5 \cdot 10^9} \quad (5-32)$$

La mayor dificultad de este modelo es sin lugar a dudas su complejidad algebraica, siendo a veces peor la representación de los datos con este método que con otras ecuaciones más simples; sin embargo, la mayor ventaja es la de ser la base del modelo de contribución de grupos *UNIFAC* que permite estimar los *coeficientes de actividad* de los *equilibrios entres fases*.

Todos los términos de la ecuación son inicialmente considerados como independientes de la temperatura. Sin embargo, la representación simultánea de la *función de energías de Gibbs y entalpías*, han provocado algunas mejoras del modelo, obteniendo parámetros de interacción,  $u_{ij}$ , dependientes de la temperatura, ver **Skjold-Jorgensen y**

**col. (1980)**. Las mejoras más destacadas aparecen relacionando el número de coordinación con la temperatura y que luego es utilizada en el modelo de predicción *UNIFAC*. La relación propuesta por **Skjold-Jorgensen y col. (1980)** es la siguiente,

$$z=35,2-0,1272\cdot T+0,00014\cdot T^2 \quad (5-33)$$

Sobre la validez o no de esta expresión se ha escrito y analizado poco, sin embargo, muchos investigadores han planteado ciertas discrepancias en cuanto a su valor. Como se comentó antes, para muchos líquidos en condiciones normales, el valor de  $z$  es de 10; en la ecuación anterior, (5-33), da 9,6 a 300 K y 6,7 a 400 K. Si bien el valor de  $z=10$  ha sido más o menos aceptado, **Krumis y col. (1980)** encontraron que cuando  $z=6$  se consiguen los mejores resultados.

En la **tabla (5-1)** de la página siguiente se presenta un resumen de las ecuaciones de correlación de los datos de *ELV* descritas en esta sección.

---

## 6. PREDICCIÓN DEL *ELV*. MODELOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS

La información obtenida en los estudios de *ELV* de mezclas binarias y multicomponentes resulta de capital importancia para el diseño de determinados procesos industriales. Desgraciadamente, no siempre es posible contar con buenas bases de datos en las condiciones de temperatura, presión y composición, requeridas para una situación concreta. En esos casos es necesario acudir, bien a la interpolación o extrapolación a partir de datos existentes, o bien estimar las cantidades necesarias apoyándose en una simulación teórica adecuada. En los últimos años se han propuesto varios modelos teóri-

**Tabla (5-1).**- Tabla-resumen de las correlaciones empleadas para el tratamiento de datos de *ELV*.

ecuación	$Q = g^E/RT$	$\ln \gamma_i$
Margüles	$Q = x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2)$	$\ln \gamma_i = x_j^2 [A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij}) x_i]$
van Laar	$Q = \frac{A_{12} A_{21} x_1 x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2}$	$\ln \gamma_i = \frac{A_{ij} (A_{ji})^2 x_j^2}{(A_{ij} x_i + A_{ji} x_j)^2}$
Redlich-Kister	$Q = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots]$	$\ln \gamma_i = x_i x_j [A + B(-1)^{i+1} (x_i - x_j) + C(x_i - x_j)^2 + \dots] + x_j [A(x_j - x_i) + B(-1)^{i+1} (6x_i x_j - 1) + C(x_i - x_j)(8x_i x_j - 1) + \dots]$
ecuación de las "zetas"	$Q = x_1 x_2 [A_0 + A_1 z(k, x_1) + A_2 z(k, x_1) + \dots]$ $z = \frac{x_1}{x_1 + kx_2}$ ; $A_i = A_{i1}/T + A_{i2}$ ; $A_{i1} = A_i^1 T$ $Q = \frac{h^E}{RTx_1 x_2} = A_0^1 + A_1^1 z + A_2^1 z^2 + \dots$	$\ln \gamma_i = Q + (-1)^j x_j \left[ \frac{dQ}{dx_1} + \left( \frac{\Delta h}{RT^2} \right) \left( \frac{dT}{dx_1} \right) \right]$
Wilson	$Q = -x_1 \ln(x_1 + A_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + A_{21} x_1)$ $A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(\frac{-\Delta \lambda_{ij}}{RT}\right)$	$\ln \gamma_i = \ln(x_i + A_{ij} x_j) + x_j \left( \frac{A_{ij}}{x_i + A_{ij} x_j} - \frac{A_{ji}}{x_j + A_{ji} x_i} \right)$
NRTL	$Q = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + G_{12} x_1} \right)$ $\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT}$ y $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$	$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[ \tau_{ji} \left( \frac{G_{ji}}{x_i + G_{ji} x_j} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + G_{ij} x_i)^2} \right]$
UNIQUAC	$Q = Q_{comb} + Q_{resid}$ $Q_{comb} = x_1 \ln\left(\frac{\phi_1}{x_1}\right) + x_2 \ln\left(\frac{\phi_2}{x_2}\right) + \left(\frac{z}{2}\right) \left[ q_1 x_1 \ln\left(\frac{\theta_1}{\phi_1}\right) + q_2 x_2 \ln\left(\frac{\theta_2}{\phi_2}\right) \right]$ $Q_{resid} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})$ $\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_i q_i + x_j q_j}$ y $\phi_i = \frac{x_i r_i}{x_i r_i + x_j r_j}$ ; $\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right)$	$\ln \gamma_i = \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + \left(\frac{z}{2}\right) q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) + \phi_j \left( l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right) - q_i \ln(\theta_i + \theta_j \tau_{ij}) + \theta_j q_i \left( \frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} + \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right)$ $l_i = \left(\frac{z}{2}\right) (r_i - q_i) - (r_i - 1)$

cos para estimar las diferentes magnitudes o propiedades de equilibrio de los sistemas multicomponentes y que, normalmente, utilizan como información la de los compuestos puros considerando que las interacciones moleculares existentes ocurren de manera muy simple, procediéndose así a una sencilla modelización. Sin embargo, en la mayoría de los casos, no se obtienen resultados satisfactorios debido a la dificultad que presenta la estimación de magnitudes macroscópicas en función de la estructura molecular o de las cantidades asignadas a interacciones microscópicas que, en la mayoría de los casos, no tienen en cuenta a las teorías.

Los modelos más empleados en la actualidad, por su fácil aplicación y sobre todo por su tremenda utilidad en el campo de la *Ingeniería Química*, son los llamados *Modelos de Contribución de Grupos*. En ellos se considera que cada molécula de la solución se encuentra dividida en una serie de grupos funcionales (grupos de átomos que, en muchos casos, no coinciden necesariamente con los grupos funcionales definidos en la nomenclatura química) asumiéndose que una propiedad física de la solución es la suma de las correspondientes contribuciones a dicha propiedad debida a cada grupo funcional. Estos métodos son necesariamente aproximados, puesto que no tienen en cuenta la influencia de otros grupos que forman la molécula sobre uno dado, es decir, consideran que un determinado grupo funcional contribuye de la misma forma en moléculas distintas sin tener en cuenta el entorno. Todas estas ideas fueron reflejadas en el trabajo de **Wilson y Deal (1962)**, que utilizaron el llamado método de contribución de grupos para describir propiedades termodinámicas de exceso. Dicha descripción se realizó en base a los fundamentos que se recogen en la página siguiente y que constituyen la parte común de las variantes surgidas desde entonces.

1. Los coeficientes de actividad se pueden expresar como producto de dos contribuciones, una *combinatorial*,  $\gamma_i^C$ , debida esencialmente a las diferencias de forma y tamaño entre las moléculas presentes en la mezcla y otra *residual*,  $\gamma_i^R$ , asociada a las interacciones entre los grupos estructurales. En forma logarítmica, para la molécula  $i$  en solución, se tiene,

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (6-1)$$

2. La parte *residual*,  $\gamma_i^R$ , se calcula como la suma de las contribuciones individuales de cada grupo presente en la solución menos la suma de las contribuciones individuales de los mismos grupos funcionales en un estado de referencia, formado únicamente por las moléculas del componente  $i$  puro:

$$\ln \gamma_i^R = \sum v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (k=1,2,\dots,N) \quad (6-2)$$

siendo  $N$  el número de grupos funcionales distintos presentes en la mezcla;  $v_k^i$  es el número de grupos tipo  $k$  presentes en la molécula  $i$ ;  $\Gamma_k$ , el *coeficiente de actividad* del grupo  $k$  en la solución, y  $\Gamma_k^i$ , la contribución del *coeficiente de actividad* del grupo  $k$  en el estado de referencia, es decir cuando cada molécula de dicho componente se encuentra rodeada únicamente por moléculas del mismo o éste se halla en estado puro.

3. La contribución individual de cada grupo funcional, tanto en solución como en los compuestos puros, depende únicamente de la temperatura y de las concentraciones o fracciones de grupos,  $X_k$ , definidas como:

$$X_k = \frac{\sum_i v_k^i x_i}{\sum_j \sum_i v_j^i x_i} \quad i=1,2,\dots,M(\text{componentes}); k, j=1,2,\dots,N(\text{grupos}) \quad (6-3)$$

Basados en estas consideraciones, **Wilson y Deal (1962)** utilizaron una forma matemática particular para las contribuciones combinatoriales, la del modelo de *Flory-Huggins*, pero no especificaron la relación matemática entre las contribuciones individuales de grupo,  $\Gamma_k$ , y las concentraciones  $X_k$ . En diferentes intentos por encontrar la mejor forma de conseguir los resultados reales, se han desarrollado varios métodos predictivos. De ellos merecen destacarse dos de los más utilizados en los estudios del *equilibrio líquido-vapor*, el método *ASOG (Analytical Solutions of Groups)* propuesto por **Derr y Deal (1969)** y el método *UNIFAC (UNIQuac Functional-group Activity Coefficients)* de **Fredenslund y col. (1975, 1977b)**; de este modelo han surgido dos versiones posteriores, la propuesta por **Larsen y col. (1986)** y la de **Weidlich y Gmehling (1987)**.

El principal objetivo que se pretendía era utilizar los datos de *equilibrio* existentes en la bibliografía para predecir los estados de distintas fases en equilibrio, *ESL*, *ELL* y *ELV*, de otros sistemas de los cuales no se dispone de datos experimentales. El camino a seguir era, primero utilizar valores que presentaran una calidad demostrada para determinar los parámetros que caracterizan las interacciones entre parejas de los grupos funcionales que intervienen y segundo, utilizando ahora el modelo en sentido contrario, es decir, para predecir los *coeficientes de actividad* de otros sistemas de los que no se posee información experimental, pero que contienen a los mismos grupos funcionales.

Como resumen de las variantes principales que presentan los dos métodos o modelos teóricos que aquí se han mencionado, el *ASOG* y el *UNIFAC*, puede decirse que el primero recurre a la ecuación atérmica de *Flory-Huggins* para calcular la contribución combinatorial de los *coeficientes de actividad*, mientras que el modelo *UNIFAC* utiliza el potencial de Staverman. Por lo que respecta a los *coeficientes de actividad* de cada

grupo, en *ASOG* son representados mediante la ecuación de *Wilson* y en *UNIFAC* por la parte residual de la ecuación *UNIQUAC*. Aunque de forma muy esquemática, se presentan en la **tabla (6-1)** las expresiones concretas de cada modelo y en las secciones siguientes se realiza una breve descripción de los que van a utilizarse en este trabajo.

### 6.1. Método ASOG

Como antes se indicó, la aportación de la parte combinatorial de este modelo se supone que es exclusivamente debida a las diferencias de tamaño entre las moléculas y se puede expresar mediante una ecuación del tipo *Flory-Huggins*:

$$\ln_i^c = 1 + \ln \left( \frac{v_i^c}{\sum_j x_j v_j^c} \right) - \frac{v_i^c}{\sum_j x_j v_j^c} \quad (6-4)$$

donde  $v_i^c$  representa el número de átomos de cada molécula, con la excepción de los átomos de hidrógeno del componente  $i$  y  $x_j$  la fracción molar del componente  $j$  en la solución líquida.

El cálculo de las contribuciones de los grupos  $\Gamma_k$  y  $\Gamma_k^i$  empleados en la estimación de la aportación residual, ver **ecuación (6-2)**, al *coeficiente de actividad* se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$\ln \Gamma_k = 1 - \sum_l X_l a_{kl} - \sum_l \frac{X_l a_{lk}}{\sum_m X_m a_{lm}} \quad (6-5)$$

siendo  $X_k$  la fracción del grupo funcional  $k$  en la solución líquida, ver **ecuación (6-3)**, y  $a_{kl}$  representa el parámetro de interacción entre los grupos  $k$  y  $l$  cuya dependencia con la

temperatura viene expresada por:  $\ln a_{kl} = m_{kl} + n_{kl}/T$ , siendo los coeficientes  $m_{kl}$  y  $n_{kl}$  los parámetros característicos de los grupos  $k$  y  $l$  y son independientes de la temperatura. Una descripción más detallada del modelo puede verse en **Kojima y Tochigi (1979)**.

## 6.2. Método UNIFAC

En 1975, **Fredenslund y col. (1975)** propusieron un método basado en la ecuación de **Abrams y Prausnitz (1975)**, el modelo *UNIQUAC*, donde la aportación combinatorial del *coeficiente de actividad* se reduce a la ecuación siguiente:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left( \frac{\phi_i}{x_i} \right) + \left( \frac{z}{2} \right) q_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (6-7)$$

siendo  $l_i$  la relación presentada en la **sección 5.2.3**. Los parámetros estructurales  $r_i$  y  $q_i$  que aparecen en el cálculo de  $l_i$  se determinan por las **ecuaciones (5-31)**; las fracciones de superficie y de volumen,  $\theta_i$  y  $\phi_i$ , se consiguen con las **ecuaciones (5-28)**.

La parte residual del *coeficiente de actividad* se evalúa conforme a la **ecuación (6-2)** aunque, en este caso, las contribuciones de los grupos individuales  $\Gamma_k$  y  $\Gamma_k^i$  serán dadas por la siguiente ecuación:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (6-8)$$

$$\text{donde: } \Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (6-9)$$

El cálculo de los coeficientes  $Q_m$  se realiza empleando la **ecuación (5-32)**, mientras que  $X_m$  se obtiene con la **(6-3)**. La dependencia con la temperatura de la contribu-

ción residual puede expresarse mediante una sencilla exponencial,

$$\Psi_m = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (6-10)$$

donde los parámetros  $a_{mn}$  son considerados independientes de la temperatura y están referidos a la interacción energética entre los grupos  $m$  y  $n$ , siendo  $a_{mn} \neq a_{nm}$ .

### 6.3. Método UNIFAC-modificado

La primera variante realizada en el método *UNIFAC* descrito antes fue propuesta por el mismo grupo que lo desarrolló, el grupo de investigación de *Lyngby (Dinamarca)* y publicado por **Larsen y col. (1986)**. Sin embargo, casi al mismo tiempo surgió una segunda versión propuesta por **Weidlich y Gmehling (1987)**, el antiguo grupo de la Universidad de Dortmund (Alemania). Las modificaciones propuestas por las dos versiones se resumen como sigue,

- versión **Larsen y col. (1986)**:

$$\ln \gamma_i^C = \ln\left(\frac{\phi'_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\phi'_i}{x_i} \quad (6-11)$$

$$\text{donde: } \phi'_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_{j=1}^c x_j r_j^{2/3}} \quad (6-12)$$

- versión **Weidlich y Gmehling (1987)**:

$$\ln \gamma_i^C = \ln\left(\frac{\phi'_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\phi'_i}{x_i} - 5q_i \left( \ln\left(\frac{\phi'_i}{\theta_i}\right) + 1 - \frac{\phi'_i}{\theta_i} \right) \quad (6-13)$$

Tabla (6-1).- Tabla-resumen de los distintos modelos de contribución de grupo para estimar las cantidades del *ELV*.

MODELO	$\ln \gamma_i^C$	$\ln \Gamma_k$
ASOG Kojima y Tochigi (1979)	$\ln \gamma_i^C = 1 + \ln \left( \frac{v_i^c}{\sum_j x_j v_j^c} \right) - \frac{v_i^c}{\sum_j x_j v_j^c}$	$\ln \Gamma_k = 1 - \sum_l X_l a_{kl} - \sum_l \frac{X_l a_{lk}}{\sum_m X_m a_{lm}}$ $X_k = \frac{\sum_i v_k^i x_i}{\sum_j \sum_i v_j^i x_i}; A_{kl} = a_{kl} = \exp \left( m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \right)$
UNIFAC original Fredenslund y col (1977b)	$\ln \gamma_i^C = \ln \left( \frac{\phi_i}{x_i} \right) + \left( \frac{z}{2} \right) q_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$	$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right]$ $\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}; \Psi_m = \exp \left( -\frac{a_{mm}}{T} \right)$
UNIFAC-modificado Larsen y col (1986)	$\ln \gamma_i^C = \ln \left( \frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i}$ $\phi_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_{j=1}^c x_j r_j^{2/3}}$	$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right]$ $a_{mn} = a_{mn,1} + a_{mn,2} (T - T_0) + a_{mn,3} \left( T \ln \left( \frac{T_0}{T} \right) + T - T_0 \right)$
UNIFAC-modificado Weidlich-Gmehling (1987)	$\ln \gamma_i^C = \ln \left( \frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - 5q_i \left( \ln \left( \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right)$ $\phi_i = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}}$	$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right]$ $a_{mn} = a_{mn,0} + a_{mn,1} T + a_{mn,2} T^2$

$$\text{siendo: } \phi_i = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (6-14)$$

La contribución residual al *coeficiente de actividad* se expresa por la **ecuación (6-2)** realizándose una modificación en el cálculo de los parámetros de interacción, con una dependencia de la temperatura,  $T$ . Así, en la versión de **Larsen y col (1986)** la dependencia con la temperatura viene definida por la expresión,

$$a_{mn} = a_{mn,1} + a_{mn,2}(T - T_0) + a_{mn,3} \left( T \ln \left( \frac{T_0}{T} \right) + T - T_0 \right) \quad (6-15)$$

tomándose  $T_0 = 298,15 \text{ K}$  como temperatura de referencia, mientras que en la versión de **Weidlich y Gmehling (1987)**, la relación se plantea a través de una función polinómica sencilla de segundo grado:

$$a_{mn} = a_{mn,0} + a_{mn,1}T + a_{mn,2}T^2 \quad (6-16)$$

El esquema-resumen de los distintos modelos de predicción se presenta en la **tabla (6-1)**. Los parámetros estructurales así como los coeficientes necesarios para el cálculo de los parámetros de interacción entre los distintos grupos funcionales empleados en la predicción del *ELV* de los sistemas experimentales, se presentan en las tablas del **apéndice G** de esta *Memoria*.

## Capítulo 2:

# Parte experimental

### *Contenidos:*

- 7. Características físicas de las sustancias empleadas.*
- 8. Dispositivo experimental para obtener los ELV isobáricos.*
- 9. Cálculo de errores experimentales.*



## 7. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS SUSTANCIAS EMPLEADAS

Las sustancias utilizadas para llevar a cabo la experimentación de este trabajo de investigación, fueron adquiridas a dos firmas comerciales entre aquellas que ofrecían una mejor calidad de los productos puros para su empleo directo, sin un tratamiento especial de purificación. Sin embargo, y como es costumbre en nuestro laboratorio, antes de su empleo todos los compuestos fueron primero desgasificados con un equipo de ultrasonidos durante un tiempo suficiente (*entre 8 y 12 horas*), añadiéndole después un *tamiz molecular de Fluka, del tipo 3A*, con el fin de reducir la presencia de humedad a los niveles más bajos; este proceso se lleva a cabo en ausencia de luz durante varios días antes de utilizar el producto. Para verificar la pureza de las sustancias e iniciar la experimentación con suficientes garantías, se midieron en el laboratorio algunas propiedades físicas utilizadas en la caracterización de las sustancias puras y que ahora se describen. Así, con un densímetro digital, que presenta una resolución en la lectura de  $\pm 0,02 \text{ kgm}^{-3}$ , se determina la densidad  $\rho$  a la temperatura de  $298,15 \text{ K}$ , ver detalles en la **sección 8.3.1**. A la misma temperatura se miden los índices de refracción  $n(D, T)$  en un refractómetro de la firma *Bausch & Lomb*, que trabaja con una longitud de onda de  $5893 \text{ nm}$ , correspondiente a la línea *D* del sodio y con una precisión en la lectura de  $\pm 0,0002 \text{ unidades}$ . El control de temperatura de ambos equipos se ajustó con un intervalo de  $\pm 0,01 \text{ K}$  empleando un ultratermostato *Heto-Birkeroad*, modelo *PT-623*, y con el que se consigue mantener la temperatura de los equipos en el intervalo indicado. También se determinó la temperatura de ebullición normal  $T_{b,i}^o$ , a  $101,32 \text{ kPa}$ , empleando el mismo ebullómetro del *ELV* descrito en la **sección 8.1**.

Las cantidades cuyas medidas se han indicado se recogen en la **tabla (7-1)** junto

**Tabla (7-1).** - Propiedades físicas de las sustancias utilizadas en este trabajo y su comparación con los datos de la bibliografía.

Compuesto	Procedencia, calidad, pureza	$T_{b,i}^{\circ}/(K)$		$\rho/(kgm^{-3})$		$n(D, 298,15)$	
		Exp.	Bib.	Exp.	Bib.	Exp.	Bib.
Metanoato de Propilo	Aldrich, 99%	353,90	353,97 <sup>1,2,3</sup>	899,36	899,60 <sup>1,2</sup>	1,3744	1,3750 <sup>1,2,3</sup>
Etanoato de Propilo	Aldrich, 99%	374,31	374,69 <sup>1</sup>	882,60	883,03 <sup>1</sup>	1,3816	1,3828 <sup>1,2,3</sup>
Propanoato de Propilo	Fluka, "purum" >99%	395,55	374,65 <sup>2,3</sup>	875,59	882,60 <sup>2,3</sup>	1,3906	1,3817 <sup>4</sup>
			395,65 <sup>2,3</sup>		876,70 <sup>2</sup>		1,3920 <sup>2,3</sup>
Butanoato de Propilo	Fluka, "purum" >99%	416,41	416,45 <sup>2,3</sup>	867,95	876,82 <sup>3</sup>	1,3975	1,3976 <sup>2,3</sup>
					868,20 <sup>2</sup>		868,04 <sup>3</sup>
Etanol	Fluka, "purum" >99%	351,13	351,44 <sup>1</sup>	784,94	784,93 <sup>1</sup>	1,3594	1,3594 <sup>1,2</sup>
Propan-1-ol	Fluka, "purum" >99%	369,83	351,45 <sup>4</sup>	799,54	785,09 <sup>2</sup>	1,3833	1,3593 <sup>4</sup>
			370,30 <sup>1</sup>		799,60 <sup>1</sup>		1,3837 <sup>1</sup>
Propan-2-ol	Fluka, "purum" >99%	355,39	370,35 <sup>2</sup>	780,77	799,75 <sup>2</sup>	1,3752	1,3752 <sup>1</sup>
			355,41 <sup>1</sup>		781,26 <sup>1</sup>		
Butan-1-ol	Fluka, "purum" >99%	390,81	355,48 <sup>2</sup>	805,93	780,82 <sup>2</sup>	1,3974	1,3974 <sup>1</sup>
			390,87 <sup>1</sup>		805,75 <sup>1</sup>		1,3971 <sup>2</sup>
Butan-2-ol	Fluka, "purum" >99%	372,39	390,81 <sup>4</sup>	802,34	806,00 <sup>2</sup>	1,3949	1,3950 <sup>1</sup>
			372,65 <sup>2</sup>		802,60 <sup>1</sup>		1,3949 <sup>2</sup>
n-Heptano	Fluka, "purum" >99%	371,54	802,30 <sup>2</sup>	679,35	802,30 <sup>2</sup>	1,3853	1,3851 <sup>1</sup>
			371,57 <sup>1</sup>		679,46 <sup>1</sup>		1,3852 <sup>4</sup>
n-Nonano	Fluka, "purum" >99%	423,82	371,55 <sup>4</sup>	713,85	679,51 <sup>4</sup>	1,4033	1,4031 <sup>2</sup>
			423,97 <sup>1</sup>		713,75 <sup>1</sup>		1,4034 <sup>4</sup>
			423,95 <sup>4</sup>		713,81 <sup>4</sup>		

<sup>1</sup> Riddick y col.(1986);

<sup>2</sup> TRC Tables non-Hydrocarbons (1993b);

<sup>3</sup> Daubert y Danner(1984);

<sup>4</sup> Timmermans(1965)

a las encontradas en la bibliografía para comparación. En general el grado de concordancia es bueno, si bien parece adecuado comentar brevemente las diferencias observadas en las propiedades de algunos *ésteres de propilo*, debidas posiblemente a la antigüedad de los datos de la literatura en compuestos no utilizados con frecuencia.



## 8. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA OBTENER LOS ELV ISOBÁRICOS

Existen diferentes clases de equipos experimentales para determinar los *equilibrios líquido-vapor* y caracterizar los *estados* de cada una de las fases y que pueden clasificarse de acuerdo a como se consiguen dichos *estados*. La clasificación más conocida y utilizada por los especialistas en *equilibrio de fases* engloba a los equipos experimentales en varios grupos, destacando entre ellos a los de naturaleza *estática*, los de *circulación*, los de *flujo*, los de *punto de burbuja* y los de *punto de rocío*. La metodología de funcionamiento de todos ellos es muy simple y consiste en introducir la mezcla líquida en un recipiente o calderín, donde por calentamiento se genera un vapor que se hace condensar para que retorne de nuevo al mismo recipiente, mezclándose con la solución de partida. El procedimiento de operación continúa hasta que las concentraciones de las dos fases, la de *líquido* y la de *vapor* de la mezcla se mantienen constantes, constancia que también se exige para las magnitudes observables de la experiencia, como son la *presión* y la *temperatura*.

Otra clasificación, no-excluyente con la que se ha dado al comienzo, se fundamenta en la circulación de las fases, presentándose entonces una división más general que engloba a los casos establecidos anteriormente; ahora los equipos se tipifican en los de *recirculación de la fase vapor* y aquellos con *recirculación de las fases vapor y li-*

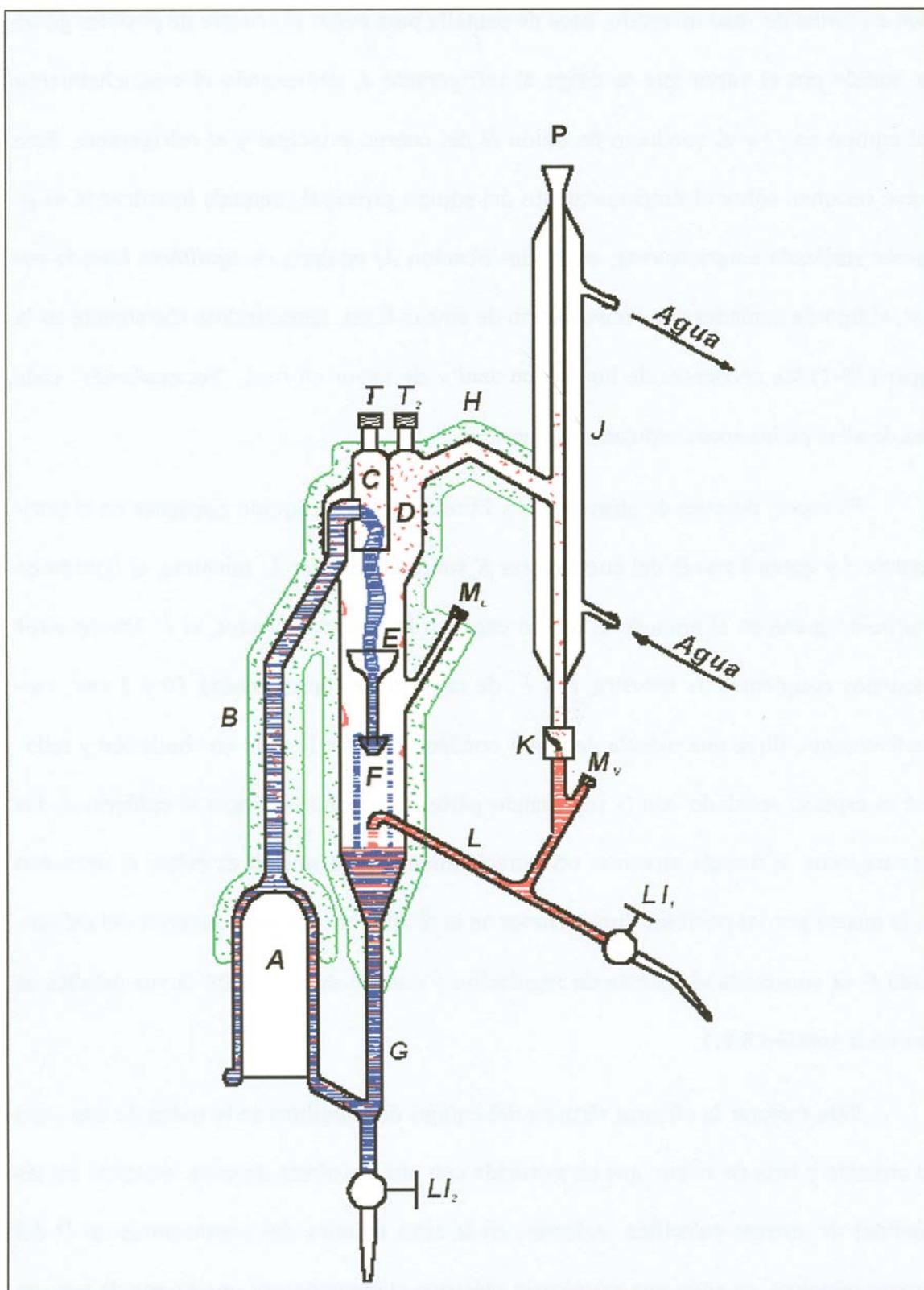
*quido*. El ebulómetro utilizado en este trabajo pertenece a la última clase, la de *recirculación de ambas fases*.

Aunque la instalación experimental de equilibrio empleada en las experiencias de este trabajo ya fueron descritas en anteriores *Memorias de Doctorado* realizadas por miembros de nuestro grupo, los trabajos de esta naturaleza conllevan una descripción detallada de las instalaciones y de los equipos individuales utilizados, por ser fundamental en la labor de investigación que desarrollan. Pero ello se justifica aún más cuando, como ahora, se ha modificado la instalación con algunos sistemas auxiliares de medida y otros elementos necesarios para el buen funcionamiento.

### **8.1. Equipo principal de equilibrio líquido-vapor**

Como se indicó antes, el equipo de equilibrio utilizado se engloba dentro del conjunto de los de *recirculación de ambas fases*. Un esquema del mismo se presenta en la **figura (8-1)**. El recinto de equilibrio puede considerarse de pequeña capacidad ya que admite un carga inicial de unos  $60 \text{ cm}^3$  de mezcla. Una versión del mismo fue presentada por **Ortega y col. (1986a)** si bien, en sucesivos trabajos de investigación se mostraron algunas otras modificaciones que el dispositivo ha ido adquiriendo en los últimos años, **Susial (1990)**, **González (1996)** y **Blanco (1997)**.

La ebullición de la mezcla líquida se realiza por calentamiento mediante una resistencia eléctrica en el vaso invertido de doble pared *A*. El tubo *B* actúa de bomba Cottrell evitando el recalentamiento de la solución al tiempo que conduce una mezcla de líquido y de vapor hasta el terminal o ensanchamiento *C*, donde está situado uno de los sensores  $T_1$ , que señala la temperatura de ebullición de la mezcla. Dicho terminal *C*, tam



**Figura 8-1.** Esquema del ebullómetro de equilibrio. (A) recipiente invertido de ebullición o calderín; (B), bomba Cottrell; (C) apantallamiento; (E) embudo guía; (F) colector de la fase líquida; (J) refrigerante; (K) cuentagotas; (L) colector de la fase vapor; (P) conexión al sistema de presurización.

bien en forma de vaso invertido, hace de pantalla para evitar el arrastre de posibles gotas de líquido por el vapor que se dirige al refrigerante  $J$ , atravesando el ensanchamiento del equipo en  $D$  y el conducto de unión  $H$  del cuerpo principal y el refrigerante. Este breve resumen sobre el funcionamiento del equipo principal pretende justificar la asignación realizada anteriormente, en la clasificación de equipos *de equilibrio líquido-vapor*, al tipo de unidades con recirculación de ambas fases, apreciándose claramente en la **figura (8-1)** las corrientes de líquido en azul y de vapor en rojo, “*recirculando*” cada una de ellas en las zonas indicadas del equipo.

El vapor, después de atravesar  $H$  y libre de gotas de líquido condensa en el refrigerante  $J$  y gotea a través del cuentagotas  $K$  sobre el colector  $L$ ; mientras, el líquido en ebullición gotea en el embudo  $E$  que lo canaliza hacia otro colector, el  $F$ . Desde estos pequeños recipientes de muestra,  $L$  y  $F$ , de capacidades aproximadas  $10$  y  $3\text{ cm}^3$ , respectivamente, fluye una mezcla de vapor condensado y de líquido en ebullición y rellenan el espacio señalado con  $G$  regresando parte de la solución hacia el calderín  $A$ . En este trayecto, la mezcla atraviesa un estrechamiento cuya misión es evitar el retroceso de la misma por las posibles fluctuaciones en la ebullición. La parte superior del refrigerante  $P$  va conectada al sistema de regulación y control de la presión cuyos detalles se dan en la **sección 8.2.1**.

Para mejorar la eficacia térmica del equipo de equilibrio se le rodea de una capa de amianto y lana de vidrio, que es sostenida con una envoltura de yeso, evitando así las pérdidas de energía calorífica. Además, en la zona exterior del ensanchamiento  $D$  del cuerpo principal, se sitúa una resistencia eléctrica alimentada por una fuente de tensión estabilizada y cuyo efecto se observa por un segundo sensor  $T_2$ . Una vez establecido el

equilibrio se extraen, mediante agujas hipodérmicas desde los colectores  $L$  y  $F$ , a través de  $M_V$  y  $M_L$ , las muestras necesarias para determinar las composiciones de las fases de vapor y de líquido, respectivamente. Las llaves  $Ll_1$  y  $Ll_2$  permiten el drenaje del equipo.

Para lograr establecer el equilibrio existen varias variables, como son el nivel de calorifugación, la velocidad de vaporización y el tiempo entre otras, cuya variación es necesario optimizar para obtener una metodología experimental adecuada. De la experiencia lograda por las observaciones sobre el funcionamiento del sistema experimental en los distintos ensayos, puede surgir un “*modus operandi*” más idóneo para conseguir las mejores condiciones de equilibrio, dicho de otra forma para llevar a cabo la mejor experimentación. Como metodología básica o procedimiento estándar de trabajo se plantean continuación cuatro aspectos o reglas básicas de funcionamiento,

*a) Para una solución sobre la que se experimenta, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio líquido-vapor depende, entre otras cosas, del caudal de vaporización, de tal forma que, a mayor velocidad menor será el tiempo de operación.*

*b) Si por el contrario se trabaja con caudales bajos de la fase de vapor, para un tiempo constante de operación, se producirá un sobrecalentamiento de dicha fase, lo que se observará por unas altas temperaturas de  $T_2$ , dando como resultado falsos estados de equilibrio.*

*c) Cuando las diferencias de las temperaturas de ebullición de los compuestos puros son elevadas, es necesario dejar transcurrir un período de tiempo mayor para poder alcanzar el equilibrio.*

*d) Cuando la temperatura de calorifugación  $T_2$  es menor que la de ebullición de la mezcla,  $T_2 < T_1$ , se produce una condensación parcial de la fase vapor a lo ancho de la zona D. Sin embargo la experiencia aconseja que los verdaderos estados de equilibrio se consiguen cuando la diferencia  $(T_2 - T_1)$  se sitúa entre 0,5 y 1 K.*

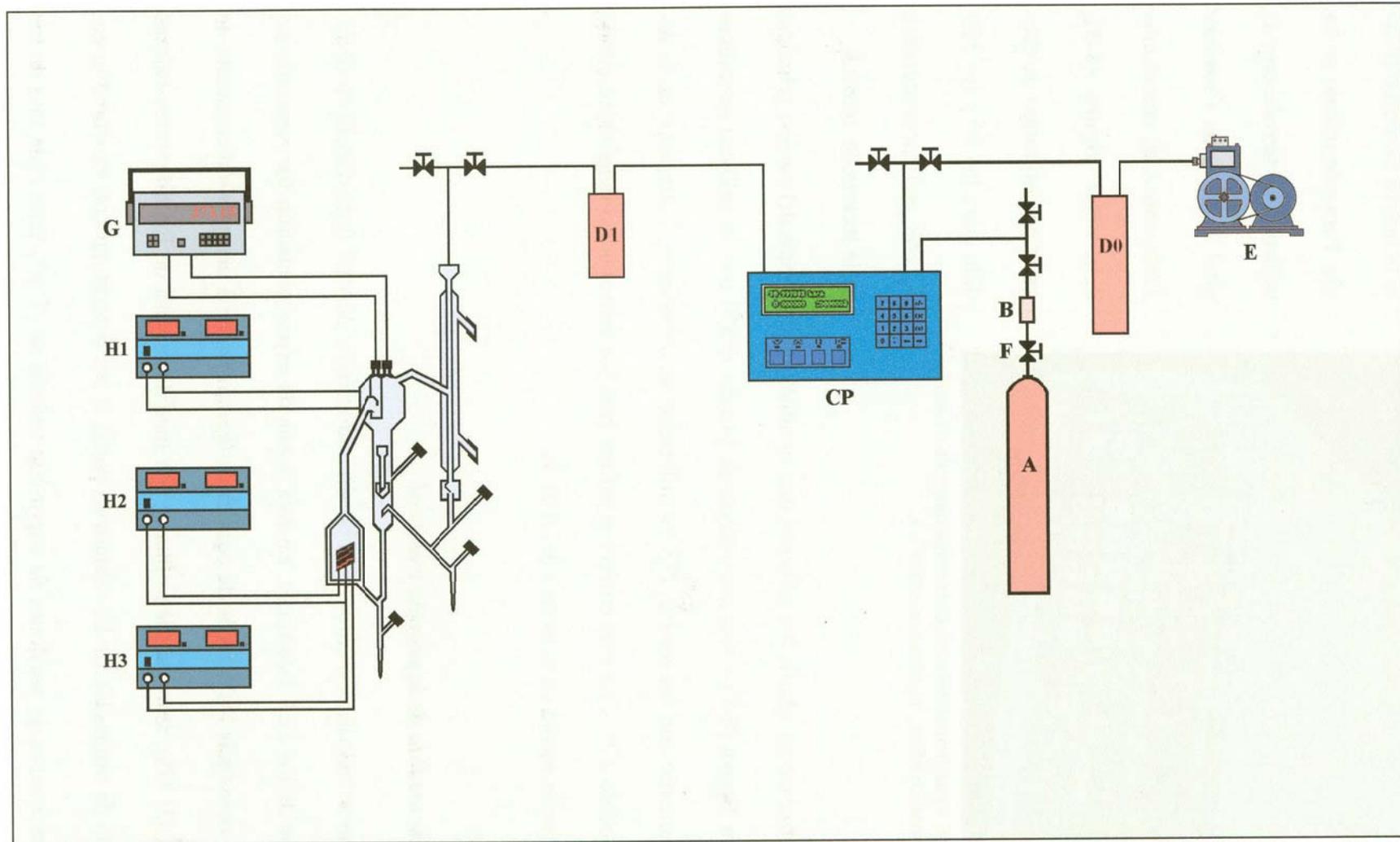
## 8.2. Equipos auxiliares

El equipo principal de equilibrio descrito en la sección anterior está conectado a otros equipos o subsistemas auxiliares, cuya misión es la de medir y permitir el control de las variables termodinámicas que caracterizan los estados de equilibrio, principalmente de las magnitudes intensivas *presión* y *temperatura*. En la **figura (8-2)** de la página siguiente se presenta un esquema global de la interconexión de todos y cada uno de los elementos que constituyen la instalación de laboratorio, para determinar experimentalmente los *ELV*. En el esquema también se detallan otros accesorios, como llaves, manómetros, botellas-trampa, bomba de vacío, fuentes de alimentación y otros, que son imprescindibles para el mejor funcionamiento de la instalación. En las secciones siguientes se describen con detalle los elementos utilizados para la medida de la temperatura y para la medida y/o el control de la presión, cantidades que permiten establecer que se han alcanzado los estados de equilibrio; se describe igualmente el equipo experimental empleado para medir las densidades de las muestras y como conseguir las concentraciones de las fases de *líquido* y de *vapor*.

### 8.2.1. Equipo de medida de la temperatura

En el trabajo experimental de los *ELV* isobáricos, *la temperatura* junto con la *presión*, son las magnitudes que condicionan a través de su estabilidad, la consecución de los estados de equilibrio. Es lógico que en el equilibrio isobárico los valores conseguidos para la *temperatura* de cada uno de dichos estados de equilibrio tengan una influencia decisiva en el estudio termodinámico que se realice para la mezcla fluida.

Por ello, la medida de la temperatura ha de llevarse a cabo con un equipo que ofer



**Figura (8-2).** Diagrama de la instalación de los equipos principales y auxiliares necesarios para la medida del *ELV*. (A) botella de  $N_2$ ; (B) desecante; (CP) controlador-medidor de presión; (D0), (D1), (D2) recipientes-trampa; (E) bomba de vacío; (F) manorreductor; (G) termómetro digital; (H1) fuente de calorifugación; (H2) fuente de alimentación; (H3) fuente auxiliar de alimentación.



**Figura (8-3).** Vista frontal del equipo de temperatura de *Comarks Electronic*, modelo 6800, mostrado a escala 1:3.

te la mayor exactitud posible. Para este trabajo se ha utilizado un termómetro digital de la firma *Comarks Electronic Ltd.*, con el modelo 6800, **figura (8-3)**, que tiene un rango de medida entre los 70 y los 500 K, con una incertidumbre en la lectura de  $\pm 0.01$  K.

El termómetro admite los sensores que se sitúan en las tomas del equipo principal  $T_1$  y  $T_2$ , ver **figura (8-1)** y son resistencias de platino (*PRT*) que se calibran periódicamente de acuerdo con las normas *ITS-90* utilizando un *termómetro/calibrador* de la firma *ASL* modelo *F25*. Con este equipo se estimó para los sensores del dispositivo citado una imprecisión media en la lectura del 0,01 %.

### **8.2.2. Equipo de medida de la presión y control**

Como se indicó, el control de la presión también es de vital importancia en la determinación de los *ELV* isobáricos. En esta forma de experimentación fue necesario no solamente conseguir los estados de *equilibrio líquido-vapor* a una presión constante de  $(101,32 \pm 0,02)$  kPa, sino también obtener una medida precisa de los diferentes valores en el estado de saturación de las sustancias puras, o sea determinar con exactitud la correspondiente curva de presiones de vapor con valores de  $(T, p_i^o)$  para cada uno de los

compuestos que interviene en la investigación. En la instalación experimental del *ELV* se introdujo un nuevo sistema electrónico *medidor/controlador/calibrador* de funcionamiento totalmente automático, para la medida y el control de la presión de trabajo. El equipo pertenece a la firma francesa especializada *Desgranges et Huot* y corresponde al modelo *PPC2*. En la **figura (8-4)** se presenta una panorámica frontal del mismo a escala reducida. Básicamente, el *PPC2* consta de dos transductores de presión de gran exactitud, uno de ellos utilizado como *de referencia* y otro *de medida*; además contiene un modulo de control de la presión que actúa de forma totalmente automática con conexión, vía interface *RS-232*, a un ordenador personal. En el laboratorio de investigación se utiliza un ordenador portátil de sobremesa para efectuar el control remoto del equipo. Este sistema presenta un óptimo de funcionamiento, siempre de acuerdo con las especificaciones del fabricante cuando se emplean volúmenes de hasta  $400\text{ cm}^3$ , teniendo posi-



**Figura (8-4).** Vista frontal del sistema *medidor/controlador/calibrador* de presión modelo *PPC2* de *Desgranges et Huot*, a escala 1:4.

bilidades de ajuste fino o grueso en el control de la magnitud, lo que puede elegirse a través del software instalado en el ordenador. Los ajustes permiten unas imprecisiones de hasta el  $\pm 2\%$  de la escala total del intervalo de medida.

Debido a las particulares especificaciones que se indican para el correcto funcionamiento del equipo de presión, se creyó conveniente modificar adecuadamente la instalación. Lo más significativo fue intercalar dos depósitos de pequeña capacidad  $D0$  y  $D1$ , ver **figura (8-2)**, para ser utilizados como “trampas”. Dichos recipientes tienen como misión amortiguar las fluctuaciones o emboladas que se producen en la ebullición de la mezcla, acercándonos así, con pequeñas oscilaciones, al punto de la presión de trabajo que fue elegida. Una de las ventajas que ofrece el automatismo del sistema es que permite eliminar otros elementos de la instalación haciéndola mucho más simple.

### 8.3. Determinación experimental de las composiciones del equilibrio

Existen diferentes técnicas analíticas, como la *cromatografía gaseosa*, la *refractometría*, la *densimetría* y otras, para determinar las composiciones una vez alcanzados los estados de equilibrio. La técnica *densimétrica*, además de ofrecernos hoy día gran precisión, es un método simple para determinar las composiciones de las fases resultantes. La cromatografía de gases es una técnica limpia y de gran exactitud pero las otras dos mencionadas, permiten además obtener otras cantidades para completar el estudio fisicoquímico de las mezclas, aclarando en parte su comportamiento a través de los resultados de volúmenes de mezcla que se obtienen con las densidades en los equipos de alta resolución. Esto es, conocida la densidad de la mezcla y de las sustancias que la constituyen, puede calcularse la cantidad específica de los volúmenes de exceso,  $v^E$ , a través de la expresión matemática,

$$v^E = \frac{M_1 \rho_1 + M_2 \rho_2}{\rho} - \frac{M_1 x_1}{\rho_1} - \frac{M_2 x_2}{\rho_2} \quad (8-1)$$

siendo,  $M_i$ ,  $x_i$  y  $\rho_i$ , la masa molecular, la fracción molar y la densidad, respectivamente, del componente  $i$  puro y  $\rho$  la densidad de la mezcla.

Una vez se haya alcanzado un estado de *equilibrio líquido-vapor* durante la experimentación, observando la constancia de la *temperatura* y la *presión* de la solución en el ebulómetro, se extraen sendas muestras de las dos fases utilizando jeringas hipodérmicas, en las bocas laterales  $M_V$  y  $M_L$  como se indicó en la **sección 8.1** de este capítulo. Las muestras son conducidas al densímetro y medidas sus densidades que, con una curva patrón obtenida previamente para la mezcla en estudio  $\rho = \rho(x)$ , permite, mediante un sencillo cálculo, determinar las composiciones de las fases en cada etapa de equilibrio. Se resume en el siguiente esquema el correspondiente método de trabajo a seguir:

1.- Se consigue una curva patrón con mezclas preparadas (de composición conocida), obteniendo así un conjunto de valores  $(x_m, \rho_m)$ .

2.- Se correlaciona el conjunto anterior con una expresión polinómica sencilla, del tipo  $\rho_m = \sum a_{i-1} x_m^{i-1}$  para todo el intervalo de concentraciones  $[0,1]$ , o bien correlaciones para tres tramos elegidos.

3.- Se calculan los volúmenes de exceso utilizando la ecuación (8-1), observando la distribución regular de las parejas  $(x_m, v_m^E)$ , repitiendo la experimentación cuando fuese necesario.

4.- Si lo anterior es aceptable, la expresión polinómica del apartado 2º permitirá determinar las concentraciones de ambas fases,  $x_e$  e  $y_e$ , en el ELV conocida la densidad de la muestra,  $\rho_e$ . La situación correcta de equilibrio se consigue cuando, además de  $p$  y  $T$  constantes se mantiene constante la concentración de las fases.

El método *densimétrico* es un procedimiento indirecto para la determinación de las concentraciones de ambas fases al igual que la *refractometría*, mientras que, la *cro-matografía de gases*, si bien es más directo también depende de la metodología y de la capacidad resolutive del aparato empleado.

### 8.3.1. Equipo de densimetría

Las densidades se midieron directamente en un equipo de precisión de la firma *Anton Paar (Graz, Austria)* modelo *DMA-55*, con una resolución de  $\pm 0,02 \text{ kgm}^{-3}$ . La termostatación del densímetro se consiguió conectándolo a un baño ultratermostático de la firma danesa *Heto-Birkerød*, modelo *PT-623*, que puede mantener una estabilidad térmica en un intervalo de  $(T \pm 0,01) \text{ K}$  siendo  $T$  la temperatura de trabajo.

El *densímetro*, cuyo esquema de conexión se muestra en la **figura (8-4)**, es del tipo de oscilación mecánica y se basa en el cambio de la frecuencia natural de vibración al introducir un gas o un líquido dentro del oscilador hueco o capilar muestral que está térmicamente estabilizado. Dicho oscilador es de vidrio borosilicatado (*DURAN 50*) y se excita electrónicamente de una forma armónica sostenida. El capilar de la muestra forma parte de la célula de medida la cual está en el interior del *densímetro* y sellada. La medida de la temperatura se lleva a cabo mediante una sonda termométrica que se introduce en otro capilar paralelo e independiente del anterior pero cercano y térmicamente controlado. La sonda térmica está conectada a un termómetro digital de la misma firma *Anton Paar*, modelo *DT-100-20*, con una resolución de  $\pm 0,01 \text{ K}$  y un intervalo de medida entre  $293,15 \text{ K}$  y  $303,15 \text{ K}$ . Las relaciones existentes entre los periodos de oscilación y las densidades de la muestra son,



**Figura (8-4).** Esquema de conexión del sistema densimétrico. Ultratermostato Heto Birkerod, termómetro DT-100-30 (Anton Paar), densímetro digital DMA-55 (Anton Paar) y ordenador personal.

$$A = (T_n^2 - T_a^2) / (\rho_n - \rho_a) \quad \text{y} \quad B = T_n^2 - A\rho_n \quad (8-2)$$

$$\rho = (1/A)(T^2 - B) \quad (8-3)$$

Siendo las constantes  $A$  y  $B$  dependientes de la temperatura y se determinan empleando dos sustancias patrones de densidades bien conocidas como son la del *agua*  $\rho_a$ , y la del *n-nonano*  $\rho_n$ , tal como se propuso por **Ortega y col. (1985)**. En las **ecuaciones (8-2)**,  $T_n$  y  $T_a$  son, respectivamente, los períodos del *n-nonano* y del *agua* y en la **(8-3)**,  $T$  es el período de la mezcla en estudio y  $\rho$  su densidad.

Al agua, primero *bidestilada* y posteriormente desgasificada en un equipo de ul-

trasonidos, con una conductividad inferior a  $1\mu S$ , se le asignó una densidad de  $997,04\text{ kgm}^{-3}$  a  $298,15\text{ K}$ , **Riddick y col. (1986)**, mientras que el *n-nonano* fue suministrado por *Fluka* y con calidad *purum*  $>99\%$  fue también sometido a desgasificación con ultrasonidos durante varias horas y tratado luego con un tamiz molecular tipo *3A* de *Fluka*; a esta sustancia se le asignó una densidad de  $713,85\text{ kgm}^{-3}$  a  $298,15\text{ K}$ , valor obtenido por el *Dr. Stabinger (Austria)* y publicado en el *Boletín Oficial número 6 de 1982 de Anton Paar*. Con ambas sustancias, se consiguen los valores de las constantes *A* y *B*, **ecuación (8-2)**, a la temperatura de trabajo,  $298,15\text{ K}$  y luego, conocido el periodo de la sustancia problema *T*, la **ecuación (8-3)** permite obtener su densidad,  $\rho$ .

#### 8.4. Equipo de calorimetría

Para medir las *entalpías* de las mezclas binarias se ha utilizado un microcalorímetro tipo *Calvet* de la firma *Setaram*, modelo *MS80D*. El sistema, englobado en los de conducción, se compone de dos elementos fundamentales, el calorímetro propiamente dicho y una unidad de gestión y control del equipo principal, denominado por la firma comercial el *G-11*. El calorímetro reposa en el suelo separado por una cámara de aire y se presenta como un cilindro vertical de  $0,65\text{ m}$  de diámetro y  $1\text{ m}$  de altura y está equipado con una consola de comandos, encontrándose en su interior las pilas termoeléctricas, ver **figura (8-5)**. A su vez, las células de trabajo están insertadas en las termopilas y la componen un total de  $480$  termopares con una sensibilidad aproximada de  $55\text{ }\mu V/mw$  con una resistencia eléctrica de  $44\text{ }\Omega$  a una temperatura de  $298,15\text{ K}$ . Entre las termopilas y el contenedor calorimétrico existen una espesa capa de material aislante con el fin de separar térmicamente el bloque central del exterior.

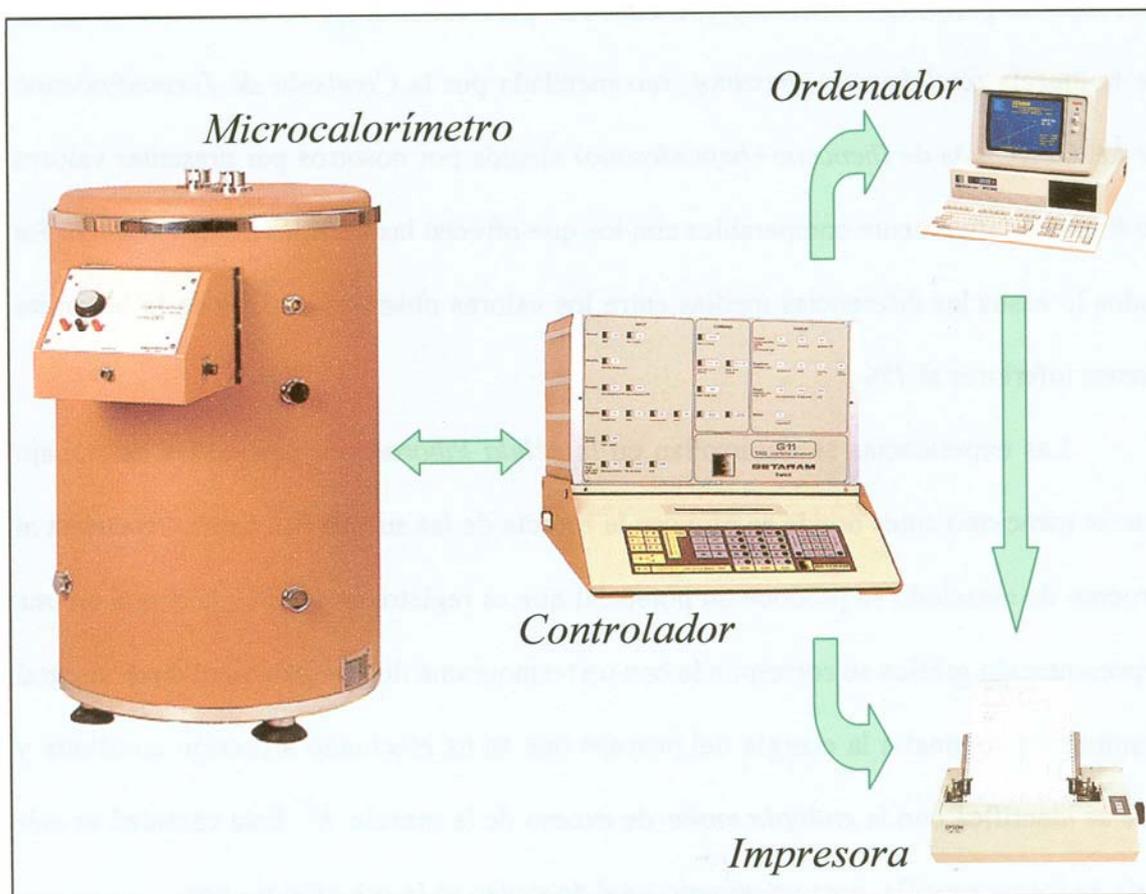


Figura (8-5). Esquema de interconexión de los diferentes elementos del sistema calorimétrico empleado

El controlador *G-11* lo forman una *CPU* y diferentes tarjetas de adquisición y amplificación de señales. Mediante la *CPU* se programa y regula el horno a través de un módulo de potencia según las secuencias definidas por el usuario, permitiendo incluso la impresión de las señales digitalizadas. También es posible amplificar las señales analógicas tomando y digitalizando las indicaciones y transfiriéndolas hacia un ordenador por medio de una interface *RS-232*.

Una vez determinada la constante de trabajo del calorímetro, utilizando una corriente conocida que se suministra por *efecto Joule*, se consigue la calibración eléctrica del aparato. El buen funcionamiento del mismo se comprueba realizando experiencias

con mezclas patrones o bien referenciadas. Así para este trabajo se determinaron las  $h^E$  de la mezcla (*ciclohexano+hexano*), recomendada por la *Comisión de Termodinámica de la IUPAC* y la de (*benceno+heptadecano*) elegida por nosotros por presentar valores de  $h^E$  cuantitativamente comparables con los que ofrecen las mezclas de este trabajo. En todos los casos las diferencias medias entre los valores observados y los de la literatura fueron inferiores al 1%.

Las experiencias se desarrollan en la *célula laboratorio*, una de las de trabajo que se mencionó antes donde se provoca la mezcla de las sustancias. Como respuesta al proceso de mezclado se produce un potencial que es registrado en el *G-11* y que en una representación gráfica se corresponde con un termograma de tipo balístico, cuya integral resulta proporcional a la energía del proceso que se ha efectuado a presión constante y que se identifica con la *entalpía molar* de exceso de la mezcla,  $h^E$ . Esta cantidad se calcula de forma sencilla, para un número total de moles en la solución  $n_T$ , por:

$$h^E / (\text{Jmol}^{-1}) = \frac{Q}{n_T} \quad (8-4)$$

---

## 9. ESTIMACION DE ERRORES EXPERIMENTALES

Las medidas que se obtienen en cualquier experimento están acompañadas de errores que normalmente pueden ser incluidos en dos grandes clases o grupos, los errores *sistemáticos* y los *accidentales*. Los primeros son los que se repiten constantemente en el transcurso de los diferentes experimentos, afectando a los resultados finales siempre en un mismo sentido o de igual forma, por ejemplo, son incluidos en este grupo

aquellos debidos a la mala calibración de los instrumentos, a la no-repetición de las condiciones experimentales, o bien, a la técnica o procedimiento utilizado. El otro grupo o clase de error, *el accidental*, no depende de una causa determinada ni afecta de igual forma al resultado. Una importante diferencia entre las dos clases de error que se han citado estriba en que los *errores sistemáticos* deben ser detectados y corregidos en el propio sistema de medida, mientras que *los accidentales*, debido a su carácter aleatorio, pueden ser tratados estadísticamente según que la magnitud física sea de medida directa o indirecta y que, en este último caso, sea función de variables estadísticas o no.

El conjunto de propiedades utilizadas en este trabajo de investigación pueden clasificarse en dos grupos dependiendo de como han sido obtenidas, bien de manera *directa*, como por ejemplo la *temperatura*, la *presión*, la *densidad*, la *entalpía de mezcla*, o de forma *indirecta*, como son *las composiciones de las fases líquida y vapor*, los *volúmenes de exceso*, los *coeficientes de actividad*, y otras. Por ello, es importante evaluar de manera sencilla el grado o la bondad de la exactitud con que se presenta un determinado resultado, necesitándose de unas reglas o normas que deben seguirse para considerar de manera elemental el tratamiento de los errores experimentales. Esto puede plantearse de forma sencilla como se describe a continuación.

Dada una cantidad  $M$ , que a su vez depende de varias variables  $c_i$ , de las que unas son estadísticas y otras no, entonces  $M$  será función de aquellas pudiéndose escribir,

$$M=M(c_1, c_2, \dots, c_n) \quad (9-1)$$

Si se produce una variación infinitesimal en cualquiera de las variables  $c_i$ , aquella provoca un cambio en la cantidad  $M$  que puede expresarse como,

$$dM = \left( \frac{\partial M}{\partial c_1} \right)_{c_2, c_3, \dots} dc_1 + \left( \frac{\partial M}{\partial c_2} \right)_{c_1, c_3, \dots} dc_2 + \dots + \left( \frac{\partial M}{\partial c_n} \right)_{c_1, c_2, \dots, c_{j \neq n}} dc_n \quad (9-2)$$

de manera que si, por aproximación diferencial, se sustituyen las diferenciales  $dc_i$  por sus incrementos finitos, que a su vez se identifican con los correspondientes errores de cada variable,  $E(c_i)$ , o sea,

$$dM \approx \Delta M \approx E(M) \quad \text{y} \quad dc_i \approx \Delta c_i \approx E(c_i) \quad (9-3)$$

se obtiene una expresión que relaciona el error de dicha cantidad o propiedad indirecta  $M$  como función de los correspondientes errores individuales de las variables que intervienen en su determinación, los cuales pueden expresarse en valor absoluto como,

$$E(M) = \left( \frac{\partial M}{\partial c_1} \right)_{c_2, c_3, \dots} E(c_1) + \left( \frac{\partial M}{\partial c_2} \right)_{c_1, c_3, \dots} E(c_2) + \dots + \left( \frac{\partial M}{\partial c_n} \right)_{c_1, c_2, \dots, c_{j \neq n}} E(c_n) \quad (9-4)$$

este tipo de expresión puede ahora aplicarse a todas aquellas magnitudes indirectas obtenidas en cualquier trabajo experimental para valorar la imprecisión u obtener una medida del error con que se presenta la cantidad medida. Una relación como la (9-4) es utilizada como se detalla en los siguientes apartados para su aplicación particular a las cantidades de mayor interés que se caracterizan en este trabajo de investigación.

### 9.1. Errores en los volúmenes de exceso

Siguiendo el procedimiento indicado en la sección anterior, podrán estimarse los errores una cantidad discreta obtenida indirectamente como son los  $v^E$ . En la **sección 8.3** se planteó la forma de calcular los *volúmenes de exceso* para las mezclas binarias a cada concentración utilizando la **ecuación (8-1)**. De su análisis se deducen fácilmente las



variables de las que depende, de forma que puede establecerse, como se indicó en la sección anterior, una función del *volumen de exceso* con un número determinado de variables. Así, los *volúmenes molares de exceso*  $v^E$ , serán función de las concentraciones  $x_i$ , de las *densidades* de los productos puros  $\rho_i$  y de la mezcla  $\rho$ , y de las *masas moleculares* de las sustancias que intervienen  $M_i$ , expresándose todo ello por la relación  $v^E = v^E(x_1, x_2, M_1, M_2, \rho_1, \rho_2, \rho)$ . De acuerdo con la **ecuación (9-2)** se establece entonces de forma clara la estimación de errores en el cálculo de esta cantidad,  $E(v^E)$ , como una función de los errores parciales de cada una de las otras variables de las que depende,

$$E(v^E) = \left( \frac{\partial v^E}{\partial \rho_1} \right)_{\rho_2, \rho, \dots} E(\rho_1) + \left( \frac{\partial v^E}{\partial \rho_2} \right)_{\rho_1, \rho} E(\rho_2) + \left( \frac{\partial v^E}{\partial \rho} \right)_{\rho_1, \rho_2} E(\rho) + \left( \frac{\partial v^E}{\partial M_1} \right)_{M_2} E(M_1) + \left( \frac{\partial v^E}{\partial M_2} \right)_{M_1, \dots} E(M_2) + \left( \frac{\partial v^E}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots} E(x_1) + \left( \frac{\partial v^E}{\partial x_2} \right)_{x_1, \dots} E(x_2) \quad (9-5)$$

donde aquí, los errores parciales pertenecientes a cada una de las cantidades señaladas en la **ecuación (9-5)** serán los que corresponden a las *densidades* (tanto de productos puros como de mezclas)  $\rho_i$ , y que tomaremos equivalente a la resolución del aparato, de  $\pm 0,01 \text{ kgm}^{-3}$ , los de las masas moleculares  $M_i$ , que se estiman en  $\pm 0,0001 \text{ u.m.a.}$  y los de las *fracciones molares*, que a su vez necesitarán de una estimación diferenciada, porque su estimación depende como bien es sabido de la cantidad de masa de cada una de las sustancias  $m_i$ , y de sus pesos moleculares  $M_i$ . Para este caso, dicha dependencia es,

$$E(x_i) = \left( \frac{\partial x_i}{\partial m_i} \right)_{m_j, M_i} E(m_i) + \left( \frac{\partial x_j}{\partial m_j} \right)_{m_i, M_j} E(m_j) + \left( \frac{\partial x_i}{\partial M_i} \right)_{m_i, M_j} E(M_i) + \left( \frac{\partial x_j}{\partial M_j} \right)_{m_i, M_i} E(M_j) \quad (9-6)$$

donde los subíndices  $i$  y  $j$  se refieren a los componentes de la mezcla. Teniendo en cuenta la estimación de la pesada y de las masas moleculares que antes se indicaron, se obtiene finalmente para la fracción molar un error medio de  $\pm 0,0001$  unidades y para los  $v^E$ , al sustituir los valores indicados en la **ecuación (9-5)**, un valor inferior a  $\pm 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

## 9.2. Errores en la determinación de las entalpías de mezcla

La valoración de errores en el caso de las entalpías de mezcla presenta con respecto a lo anterior, una serie de aspectos adicionales debido a la complejidad del propio sistema *calorimétrico* y que son necesarias tener en cuenta. Dichas correcciones, que dependen del método de trabajo que se indican y deben ser consideradas son:

- 1.- *Durante el período de estabilización térmica, previo al proceso de mezcla, parte del líquido contenido en la célula, el líquido 2, se evapora y por tanto, disminuye el número de moles de dicho componente en el líquido.*
- 2.- *Una vez inyectado el otro componente, el líquido 1, para producir la mezcla, parte de éste también se evapora, con lo que el número de moles del componente 1 en la fase líquida varía.*
- 3.- *El proceso de vaporización del líquido 1, simultáneo al proceso de mezcla y a la medida de  $h^E$ , origina un efecto térmico debido a ese cambio de fase y que es preciso tener en cuenta.*

Atendiendo a lo anterior, para calcular el número de moles totales de la mezcla, se deberá disminuir el número de moles iniciales existentes en la célula en la cantidad que corresponde al número de moles que se han evaporado, es decir:

$$n_i = (n_1 + n_2) - (\Delta n_1 + \Delta n_2) \quad (9-7)$$

De forma más concreta conviene plantear únicamente las correcciones que corresponden a las dos cantidades observables o medibles en el proceso de mezclado como son la *fracción molar* y la *entalpía*. Así, la concentración o fracción molar verdadera para el componente que se toma como referencia en la mezcla binaria, el *éster de propilo* en este trabajo, viene dado por,

$$x_1 = \frac{(n_1 - \Delta n_1)}{(n_1 - \Delta n_1) + (n_2 - \Delta n_2)} \quad (9-8)$$

donde los  $\Delta n_i$  corresponde al número de moles evaporados de  $i$ . Por otro lado, en la corrección de entalpías es preciso tener en cuenta la diferencia entre el calor o la energía de mezcla observada o experimental,  $h_{observada}$ , y la energía calorífica absorbida en la evaporación de los  $\Delta n_i$  moles de sustancia  $i$ , pudiendo entonces plantearse:

$$h_{mezcla} = h_{observada} - \Delta h_{vi} \Delta n_i \quad (9-9)$$

donde  $\Delta h_{vi}$  es la entalpía de vaporización del compuesto  $i$  a la temperatura de la mezcla. Dicho de otra forma, el segundo sumando es la cantidad de energía calorífica que se invierte en la evaporación de los  $\Delta n_i$  del componente  $i$ . Todo esto pertenece a un cálculo riguroso y por ello deberíamos acercarnos a un trabajo más específico, siendo lo más reciente lo publicado por **Chaar (1998)**. Para conseguir una estimaciones sobre las mezclas objeto del trabajo se elige el caso más desfavorable que por su volatilidad resulta ser la mezcla (*metanoato de propilo+etanol*). A diferentes concentraciones se aprecia que las evaporaciones no influyen en la composición de la mezcla con valores de  $\Delta n_i < 10^{-4}$ . Por ejemplo, el *etanol*, a la temperatura de trabajo,  $298,15\text{ K}$ , tiene una

$\Delta h_{vi}=42,31 \text{ kJmol}^{-1}$  (Riddick y col., 1986) y la energía invertida en la evaporación de los  $\Delta n_i$  moles, sería del orden de  $4 \text{ J}$ , cifra insignificante frente a los elevados valores de las entalpías que se producen en los sistemas de este trabajo. En el caso que nos ocupa, las estimaciones de error en los valores de  $h^E$  en el *microcalorímetro Calvet* podrán obtenerse aplicando *logaritmos neperianos* a la ecuación (8-4), calculando su derivada y transformando finalmente las diferenciales en diferencias finitas, que es el procedimiento antes indicado. Así,

$$\frac{E(h^E)}{h^E} = \frac{E(h_{mezcla})}{h_{mezcla}} + \frac{E(n_T)}{n_T} \quad (9-10)$$

Para evaluar los errores relativos de las cantidades del segundo miembro se utiliza la expresión (9-2) y teniendo en cuenta las distintas imprecisiones de las cantidades que intervienen en el proceso térmico, se obtiene una incertidumbre de  $h^E$  que pueden estimarse mejor del 0,4%.

### 9.3. Errores en la estimación de concentraciones en el equilibrio líquido-vapor

Las composiciones en las fases de líquido y de vapor se consiguen a partir de la curva de densidades de la mezcla en estudio, siendo aquella función de dos variables, la concentración de la mezcla o fracción molar y la temperatura,  $\rho=\rho(x, T)$ , por lo que entonces,

$$E(\rho) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_T E(x) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_x E(T) \quad (9-11)$$

ahora de esta ecuación puede despejarse el valor de  $E(x)$  para obtener,

$$E(x) = \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_T^{-1} E(\rho) - \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_\rho E(T) \quad (9-12)$$

Si la temperatura tiene una incertidumbre en la lectura directa de  $\pm 0,01 \text{ K}$  y  $(\partial \rho / \partial T) = \pm 1 \text{ kgm}^{-3} \text{ K}^{-1}$ , el segundo sumando de la **ecuación (9-12)** es bastante más pequeño que el primero, quedando únicamente el término que corresponde al inverso de la variación de la densidad con la concentración. Ahora, si el error de la densidad es el de su lectura, o sea  $\pm 0,01 \text{ kgm}^{-3}$  y como la relación entre la densidad y composición es de tipo polinómico, ver **sección (8-3)**, a partir de ahí puede determinarse la derivada de  $(\partial \rho / \partial x_1)$ . Con estos valores el error en la fracción molar se estima que, en la fase de líquido es inferior a  $\pm 0,001 \text{ unidades}$  y en la fase del vapor ligeramente superior a  $\pm 0,002 \text{ unidades}$ .

————— 0 0 0 —————



## Capítulo 3:

# Presentación, tratamiento y Análisis de Resultados

### **Contenidos:**

10. Resultados experimentales.
11. Análisis de los resultados experimentales de ELV



## 10. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Esta sección está dedicada a la presentación de las cantidades que caracterizan los *equilibrios líquido-vapor isobáricos* de las mezclas binarias constituidas por los cuatro *ésteres de propilo* con dos *n-alcanos* ( $C_7, C_9$ ), con tres *alcanoles normales* ( $C_2$  a  $C_4$ ) y con dos *sec-alcanol* ( $C_3, C_4$ ), haciendo un total de *veintiocho* sistemas binarios, cuyas medidas son objeto de este trabajo y de esta *Memoria* de investigación. Algunas de las propiedades de los equilibrios fueron medidas directamente, como la presión de trabajo de  $(101,32 \pm 0,02)$  kPa en todos los casos y la *temperatura*  $T$ , mientras que otras se consiguieron indirectamente, como las fracciones molares de la fase líquida  $x_i$ , y vapor  $y_i$  una vez se alcanzaron los estados de equilibrio. Luego, a partir de aquellas se determinaron otras cantidades que son de utilidad en el campo de la *Termodinámica del Equilibrio* y que serán calculadas de acuerdo con la metodología descrita en la **sección 3** de esta *Memoria*. Todas serán empleadas para verificar la calidad de los datos experimentales directos y analizar el comportamiento de los sistemas en estudio, y para lo cual también será necesario recabar la información obtenida de otros sistemas binarios análogos y cuyos equilibrios fueron medidos en nuestro laboratorio en la última década.

En el campo del *ELV* era costumbre presentar los datos de equilibrio utilizando como referencia al compuesto más volátil de la mezcla. Sin embargo, esta norma, tal como se refleja en la bibliografía internacional de los últimos años, ha dejado de ser de obligado cumplimiento y se ha dejado a elección del investigador y en base a los objetivos que se pretenden. En este trabajo, donde se aportan nuevos valores experimentales para un conjunto de 28 mezclas y se utiliza una base de datos mas amplia de otros sistemas para verificar lo realizado y aportar un mejor conocimiento, se ha preferido, como

ya se hizo en trabajos anteriores de nuestro grupo, utilizar siempre los *ésteres* como sustancias de referencia para servir de comparación a cualquiera de las cantidades, siempre con relación a la concentración de dicha clase de compuestos.

En este capítulo, además de los datos de *ELV* propiamente dichos y las correlaciones correspondientes, se presentarán en primer lugar los resultados de *presión de vapor* de aquellos compuestos puros que intervienen en la parte experimental, los *ésteres de propilo*, los *n-alcanos*, los *alcanoles normales* y los *isoméricos*. Luego, para cada una de las mezclas, se mostrarán los valores de *densidad-concentración*  $\rho-x$ , los valores de *volúmenes de exceso*  $v^E$ , las *entalpías molares de exceso*  $h^E$ , y finalmente los datos de *equilibrio líquido-vapor isobáricos*. Para cada uno de los casos, se elaborarán unas tablas adicionales con los resultados de las correlaciones, empleando la *ecuación de las zetas* para los  $v^E$  y  $h^E$  y otras para los *ELV* además de una modificación de la anterior.

### **10.1. Datos de presión de vapor-temperatura para las sustancias puras. Correlaciones**

Las *presiones de vapor* de los compuestos puros que intervienen en una mezcla y su dependencia con la *temperatura* afectan de manera muy importante, tanto al cálculo de las cantidades que caracterizan el *equilibrio isobárico* como a la verificación de la calidad de los mismos. Por ello, antes de aplicar el procedimiento *termodinámico-matemático* de chequeo de datos de *ELV*, resulta imprescindible confirmar o proceder a la actualización de las *correlaciones de presiones de vapor* que van a emplearse en el procedimiento indicado y que serían las presentadas en la literatura. Para ello se han redeterminando para cada caso nuevos valores experimentales utilizando el mismo recinto donde se llevan a cabo las medidas de los *equilibrios líquido-vapor* de las mez-

clas, y posteriormente las correlaciones que se consiguen para cada sustancia.

En este apartado se indican las medidas de nuevos valores de presión de vapor correspondientes a los *once* compuestos puros que integran las mezclas binarias de este trabajo, desde el *metanoato* al *butanoato de propilo*, los *n-alcanos*, *heptano* y *nonano*, los *alcan-1-ol*, desde el *etanol* al *butanol* y los *alcan-2-ol*, *propanol* y *butanol*. Los valores experimentales se recogen en las **tablas (B-1) a (B-11)** del **apéndice B**.

Luego, los valores experimentales directos recogidos en dichas tablas fueron correlacionados con la conocida *ecuación de Antoine*:

$$\log(p_i^\circ / \text{kPa}) = A - B / [T / (K) - C] \quad (10-1)$$

cuyas constantes *A*, *B* y *C* se determinaron mediante la aplicación del método *Simplex* de regresión para funciones no-lineales, con la versión de **Nelder y Mead (1965)**, tomando como función objetivo la minimización de la desviación estándar,  $s(p_i^\circ)$ , entre los datos experimentales y los calculados por **(10-1)**. Los resultados de los ajustes de las parejas  $(T, p_i^\circ)$  para los compuestos puros de este trabajo dieron lugar a los coeficientes de la **ecuación (10-1)** que se recogen en la **tabla (10-1)**. En dicha tabla también se han presentado los valores de las constantes de *Antoine* determinados por otros investigadores y para los mismos compuestos y que servirán de comparación, pudiéndose verificar así la calidad de las medidas realizadas en nuestro laboratorio. Utilizando el mismo rango de temperaturas que se expresan en la **tabla (10-1)** para cada sustancia pura, se construyeron las gráficas, **figuras (B-1) a (B-11)** del mismo apéndice, para representar las desviaciones o residuos entre las curvas de presión de vapor de la literatura y las obtenidas para este trabajo de una misma sustancia, utilizando en todos los casos la

**Tabla (10-1).** Constantes *A*, *B* y *C*, de la ecuación de Antoine, determinadas al correlacionar los datos experimentales de las tablas (B-1) a (B-11) y comparación con la literatura.

<i>Compuesto</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	$\frac{s(p_i)}{(kPa)}$	$\frac{\Delta T}{(K)}$	<i>Referencia</i>
<i>Metanoato de Propilo</i>	6,07030	1181,20	63,30	0,05	320-375	este trabajo
	5,97008	1132,30	68,35	-	260-380	T.R.C. (1993b)
	6,16037	1226,68	58,39	-	290-360	Farkova y Wichterle (1993)
<i>Etanoato de Propilo</i>	6,51160	1524,56	36,19	0,09	320-430	este trabajo
	6,05546	1233,46	70,07	-	280-400	T.R.C. (1993b)
	6,17309	1294,40	64,15	-	280-410	Reid y col. (1977)
	6,07167	1240,55	69,10	-	325-400	Farkova y Wichterle (1993)
	6,14361	1284,08	64,36	-	280-405	Ambrose y col. (1981)
	6,39229	1411,45	52,84	-	260-390	Gmehling y col. (1977)
<i>Propanoato de Propilo</i>	6,06539	1301,06	75,11	0,04	360-420	este trabajo
	6,44890	1545,30	47,85	-	300-420	T.R.C. (1993b)
	6,19565	1383,66	65,07	-	330-395	Farkova y Wichterle (1993)
	6,60941	1723,42	42,02	0,08	375-440	este trabajo
<i>Butanoato de Propilo</i>	5,40455	1019,49	116,55	-	300-460	T.R.C. (1993b)
	6,32482	1543,16	59,45	-	345-430	Farkova y Wichterle (1993)
	5,97273	1331,41	80,07	-	375-450	Ortega y Galván (1995)
<i>n-Heptano</i>	6,10460	1296,68	54,81		325-390	este trabajo
	6,02167	1264,90	56,61			Riddick(1986)
	6,02743	1267,83	56,33		300-375	Boublik y col. (1973)
<i>n-Nonano</i>	6,01880	1264,37	56,51		270-405	Gmehling(1977)
	5,79180	1241,80	95,54		400-440	este trabajo
	6,06383	1431,82	71,14			Riddick(1986)
	6,06254	1430,46	71,34		340-425	Boublik y col. (1973)
	6,05930	1429,46	71,33		310-455	Gmehling(1977)

Tabla (10-1). Continuación.

<i>Compuesto</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	$\frac{s(p_i^\circ)}{(kPa)}$	$\frac{\Delta T}{(K)}$	<i>Referencia</i>
<i>Etanol</i>	6,60940	1212,04	85,63		325-370	este trabajo
	7,06750	1486,91	57,64		330-370	Ortega y col.(1990)
	7,44600	1710,10	35,63		335-370	TRC(1993b)
	7,16880	1552,60	50,73			Riddick(1986)
	7,23710	1592,86	46,97		290-370	Gmehling(1977)
<i>Propan-1-ol</i>	6,76250	1375,32	80,91		345-385	este trabajo
	6,96110	1490,41	69,22		350-390	Ortega y col.(1990)
	6,97260	1499,21	68,51		350-390	TRC(1993)
	6,87610	1441,70	74,29			Riddick(1986)
	6,86910	1437,69	74,69		330-380	Ambrose y col.(1981)
<i>Butan-1-ol</i>	7,50380	1788,02	45,71		285-375	Gmehling(1977)
	6,39270	1247,93	106,16		365-410	este trabajo
	6,91700	1572,51	70,40		350-410	Susial y Ortega (1993b)
	6,60170	1362,39	94,38		370-415	TRC(1993b)
	6,54740	1338,77	96,11			Riddick(1986)
<i>Propan-2-ol</i>	6,48860	1305,20	99,72		360-400	Gmehling(1977)
	6,87294	1365,38	74,82	0,05	330-370	este trabajo
	7,24268	1580,92	53,54	-	275-375	T.R.C. (1993b)
	6,86618	1360,13	75,56	-	-	Riddick y col. (1986)
	7,11820	1510,57	59,63	-	330-380	Ortega y Susial (1991a)
<i>Butan-2-ol</i>	6,44632	1218,04	97,96	0,08	350-390	este trabajo
	6,59921	1314,19	86,60	-	290-400	T.R.C. (1993b)
	6,35457	1171,89	103,20	-	-	Riddick y col. (1986)
	6,31290	1159,84	102,90	-	330-400	Ortega y Hernández (1996)

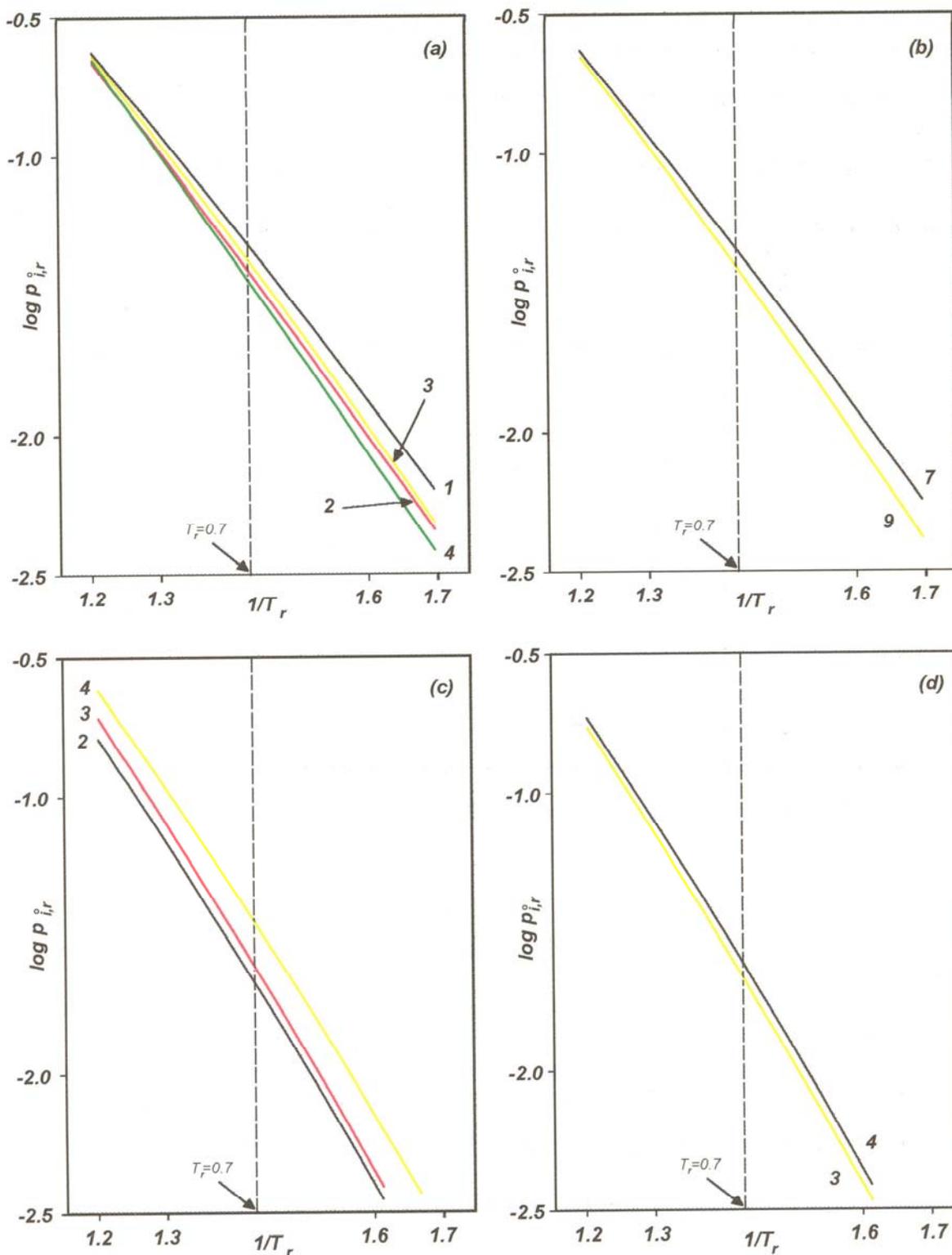
**ecuación (10-1).** La valoración cuantitativa y global de todas las gráficas puede resumirse estableciendo que las diferencias medias de nuestras curvas con relación de las de la literatura no superan el 2% en ningún caso; sin embargo, unos comentarios más por-menorizados de la observación sobre el conjunto son los siguientes:

*Se aprecia un aumento de las diferencias de nuestros datos con relación a los presentados en el TRC (1993) cuando aumenta la temperatura, destacando los casos del etanoato de propilo, el butanoato de propilo y el butan-2-ol que son los que presentan las mayores desviaciones, superiores al 2%, en relación a las curvas de la literatura. Este hecho se debe a la antigüedad de los datos bibliográficos, algunos con más de veinte años, en los que dichos productos, sobre todo el éster, no presentaba la garantía de pureza actual.*

*Las menores diferencias se presentan con los resultados propuestos por Fárková y Witchterle (1993) para los ésteres; casualmente los de estos autores corresponden a las medidas más recientes*

*Destacar sobremanera, en plan de autocrítica, las diferencias observadas, tal como se recoge en la presentación de las diferencias, con valores obtenidos en nuestro laboratorio hace unos seis años, debido posiblemente a la modificación que se ha realizado en la instalación de los equipos de medida.*

Por las consecuencias que podrían extraerse más adelante en los estudios que se realizan en nuestro grupo de trabajo, se considera interesante presentar también los valores de *presión de vapor-temperatura* y su correspondiente correlación utilizando las cantidades referidas a una base común adimensional, tal y como se propone por el *teorema de los estados correspondientes*. La aplicación del mencionado teorema requiere sustituir las cantidades absolutas por las correspondientes reducidas para lo que es necesario recurrir a las propiedades críticas que caracterizan a cada sustancia pura, ver *apéndice F, tabla (F-1)*.



**Figura (10-1).** Representación de  $\log p_{i,r}^o$  vs  $1/T_r$  para ésteres de propilo, *n*-alcanos, *n*-alcanoles y *sec*-alcanoles. (a), Ésteres de propilo,  $C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7$ ; los números indican el valor de  $u$ . (b), *n*-Alcanos,  $C_vH_{2v+2}$ , los números indican el valor de  $v$ . (c), Alcan-1-ol,  $C_vH_{2v+1}(OH)$ , los números indican el valor de  $v$ . (d), Alcan-2-ol, *sec*- $C_vH_{2v+1}(OH)$ , los números indican el valor de  $v$ .

**Tabla (10-2).** Coeficientes  $a$ ,  $b$  y  $c$  de las rectas de presión de vapor  $\log p_r^\circ = a-b/(T_r-c)$ , para cada compuesto puro,  $\omega$  factor acéntrico obtenido a través de la intersección con  $T_r=0,7$ .

Compuesto	$a$	$b$	$c$	$\omega_{cal}$	$\omega_{lit}$
<i>Metanoato de propilo</i>	4,4962	2,2333	0,114	0,3149	0.3140 <sup>a</sup> 0.3180 <sup>b</sup>
<i>Etanoato de propilo</i>	2,9770	2,7670	0,070	0,4050	0.3910 <sup>a</sup> 0,3940 <sup>b</sup>
<i>Propanoato de propilo</i>	2,5945	2,2752	0,127	0,3761	0.3762 <sup>b</sup>
<i>Butanoato de propilo</i>	3,3104	3,0886	0,051	0,4486	0.4484 <sup>a</sup>
<i>n-Heptano</i>	2,6559	2,3870	0,103	0,3424	0.3490 <sup>a</sup> 0.3490 <sup>b</sup>
<i>n-Nonano</i>	2,4512	2,1091	0,158	0,4441	0.4450 <sup>a</sup> 0.4368 <sup>b</sup>
<i>Etanol</i>	2,8448	2,4370	0,160	0,6382	0.6440 <sup>a</sup> 0.6371 <sup>b</sup>
<i>Propan-1-ol</i>	3,0570	2,5700	0,150	0,6257	0.6213 <sup>a</sup> 0.6279 <sup>b</sup>
<i>Butan-1-ol</i>	2,7788	2,2479	0,185	0,5960	0.5930 <sup>a</sup> 0.5945 <sup>b</sup>
<i>Propan-2-ol</i>	3,1893	2,6790	0,148	0,6640	0.6650 <sup>a</sup> 0,6689 <sup>b</sup>
<i>Butan-2-ol</i>	2,9167	2,3295	0,167	0,5680	0.5770 <sup>a</sup> 0,5711 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Reid y col. (1988); <sup>b</sup> Daubert y Danner (1984)

En las figuras (10-1a) a la (10-1d) se representan, respectivamente para los *ésteres de propilo*, para los *n-alcanos*, *n-alcanoles* y para los *sec-alcanol*, las correlaciones de las cantidades  $\log p_{i,r}^\circ$  vs  $1/T_r$  utilizando una ecuación similar a la de *Antoine* pero en coordenadas reducidas:  $\log p_r^\circ = a-b/(T_r-c)$ . Los valores de los parámetros se recogen en la **tabla (10-2)** y con estos valores han podido calcularse los factores acéntricos,  $\omega$ , determinados gráfica o analíticamente por la intersección de la línea que corresponde a la presión de vapor de cada componente con la vertical que contiene a  $T_r=0,7$ ; todo ello de acuerdo con la definición de **Pitzer y col. (1955)**,  $\omega = -\log p_{i,r}^\circ(a T_r=0,7)-I$ . Estas canti-

dades fueron obtenidas aquí por la trascendencia que tienen en el tratamiento de los datos de *ELV*. Los valores mostrados son similares a los de la literatura.

Al menos teóricamente, las rectas de presión de vapor puestas en coordenadas reducidas deberían converger en un punto común para los compuestos de una misma clase que se denomina *punto del infinito*, el cual permitiría, conociendo las coordenadas de un solo punto ( $1/T_r, \log p_{i,r}^o$ ) de la presión de vapor para una sustancia de su serie y el mencionado *punto del infinito*, determinar la recta que corresponde al lugar geométrico de las presiones de vapor del compuesto. De esta forma, considerando las correlaciones para otras sustancias de clase análoga obtenidas de trabajos anteriores, y agrupando las rectas correspondientes a los *ésteres de alquilo* por un lado, a los *alcanos* entre sí y a los *alcanoles* por otro, se determinaron los siguientes valores para los puntos del infinito, con coordenadas ( $1/T_r, \log p_{i,r}^o$ ). Para los *metanoatos de alquilo*, (1,138;-0,380); para *etanoatos de alquilo*, (0,962;0,175); para *propanoatos de alquilo*, (0,850;0,570); y para *butanoatos de alquilo*, (1,006;0,039). Para los *n-alcanos*, (1,020;0,053). Para los *n-alcanoles* (1,079;-0,253) y para los *alcanoles isoméricos* el *punto del infinito* obtenido tiene como coordenadas (1,278; -1,019).

Para verificar la validez de estos puntos del infinito, se realizó un recálculo de la presión de vapor de los compuestos puros representados utilizando el correspondiente valor de cada uno de los grupos establecidos anteriormente. Los resultados de los errores medios calculados para las rectas de presión de vapor, siempre dentro del rango de temperaturas delimitado para cada compuesto puro, ver **tabla (10-1)**, dieron valores en torno al 1,2% para las cuatro familias de *ésteres*, del 3% para los *n-alcanos* y del 3,1% para los dos grupos de *alcanoles*.

## 10.2. Resultados de Propiedades de exceso de mezclas binarias. Correlaciones

### 10.2.1. Resultados composición-densidad-volumen de exceso

Como ya se indicó en la descripción del procedimiento experimental, ver **sección 8.3**, para conseguir las composiciones de las fases en equilibrio se acude a la técnica densimétrica. Para ello es preciso determinar previamente unas *curvas patrón* de las mezclas que van a ser estudiadas en este trabajo ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ alcanos, +  $x_2$ alcan-1-ol, y +  $x_2$ alcan-2-ol) y por tanto las correspondientes correlaciones  $\rho = \rho(x_1)$ . Dichas curvas serán validadas observando la distribución regular de los volúmenes de exceso  $v^E$ , para todo el rango de concentraciones del correspondiente éster y calculados mediante la **ecuación (8-1)**; además, estos valores ayudan a la comprensión e interpretación del comportamiento general de las mezclas fluidas y en particular la de los sistemas estudiados en este trabajo.

En esta sección se señalará como se consiguieron los resultados experimentales obtenidos para cada una de las mezclas binarias que contiene a los *ésteres de propilo* a la temperatura constante de  $(298,15 \pm 0,01)K$  y que se recogen en las **tablas (C-1) a (C-28)**. Por un lado, las parejas de  $(x_1, v^E)$  se correlacionan empleando la expresión ya presentada en el **apartado 5.1.4** de esta *Memoria*, **ecuación (5-10)**, y que para los volúmenes de exceso puede tomar una forma más concreta de acuerdo con lo propuesto por **Ortega y Alcalde (1992)**, presentándola como:

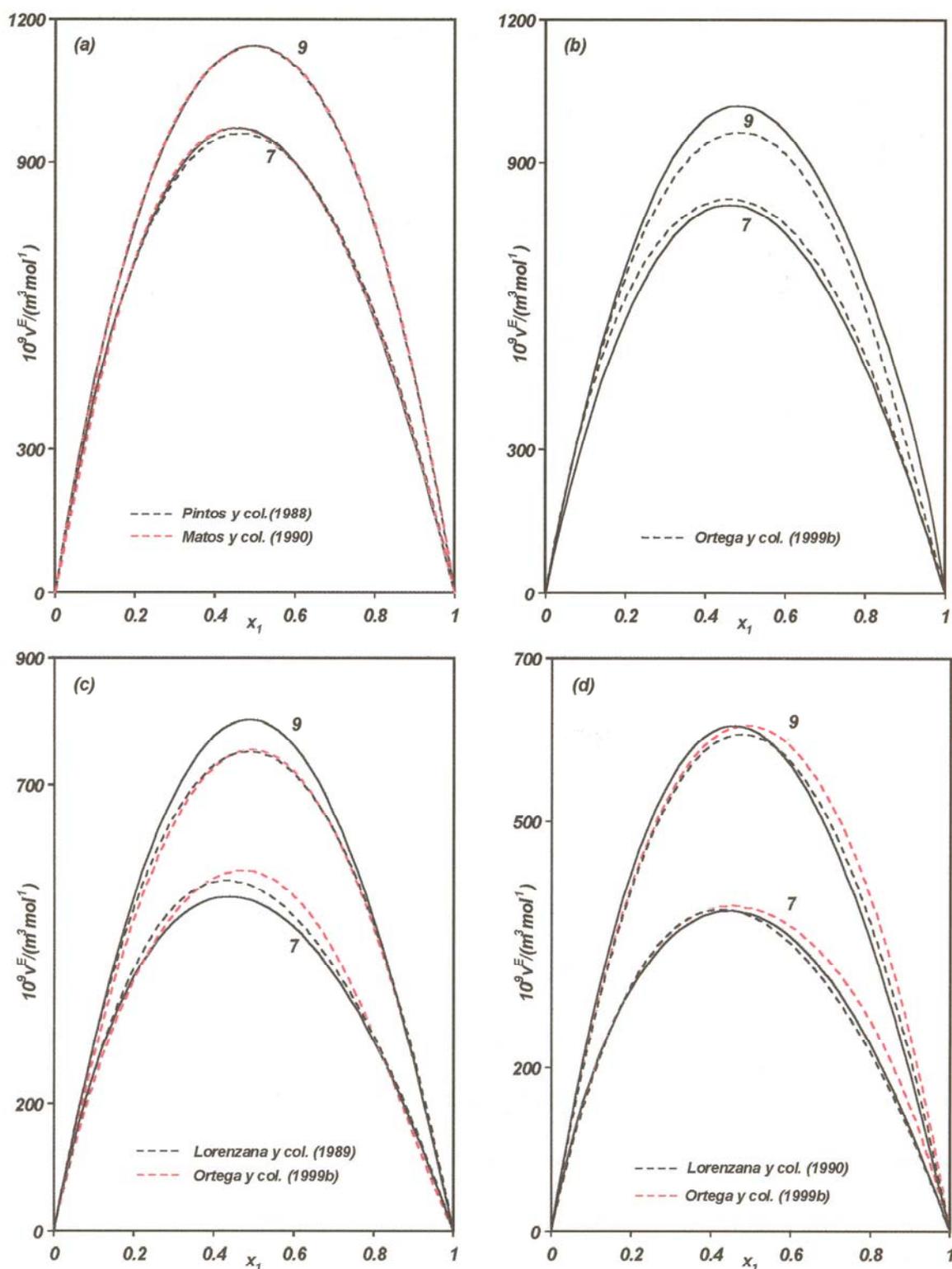
$$v^E = x_1 x_2 \sum A_{i-1} [x_1 / (x_1 + k_v x_2)]^{i-1} \quad (10-2)$$

donde  $k_v$  toma un valor constante que se determina por el cociente de los volúmenes molares de los compuestos puros,  $v_i^o$ , que integran el sistema binario y a la misma tem-

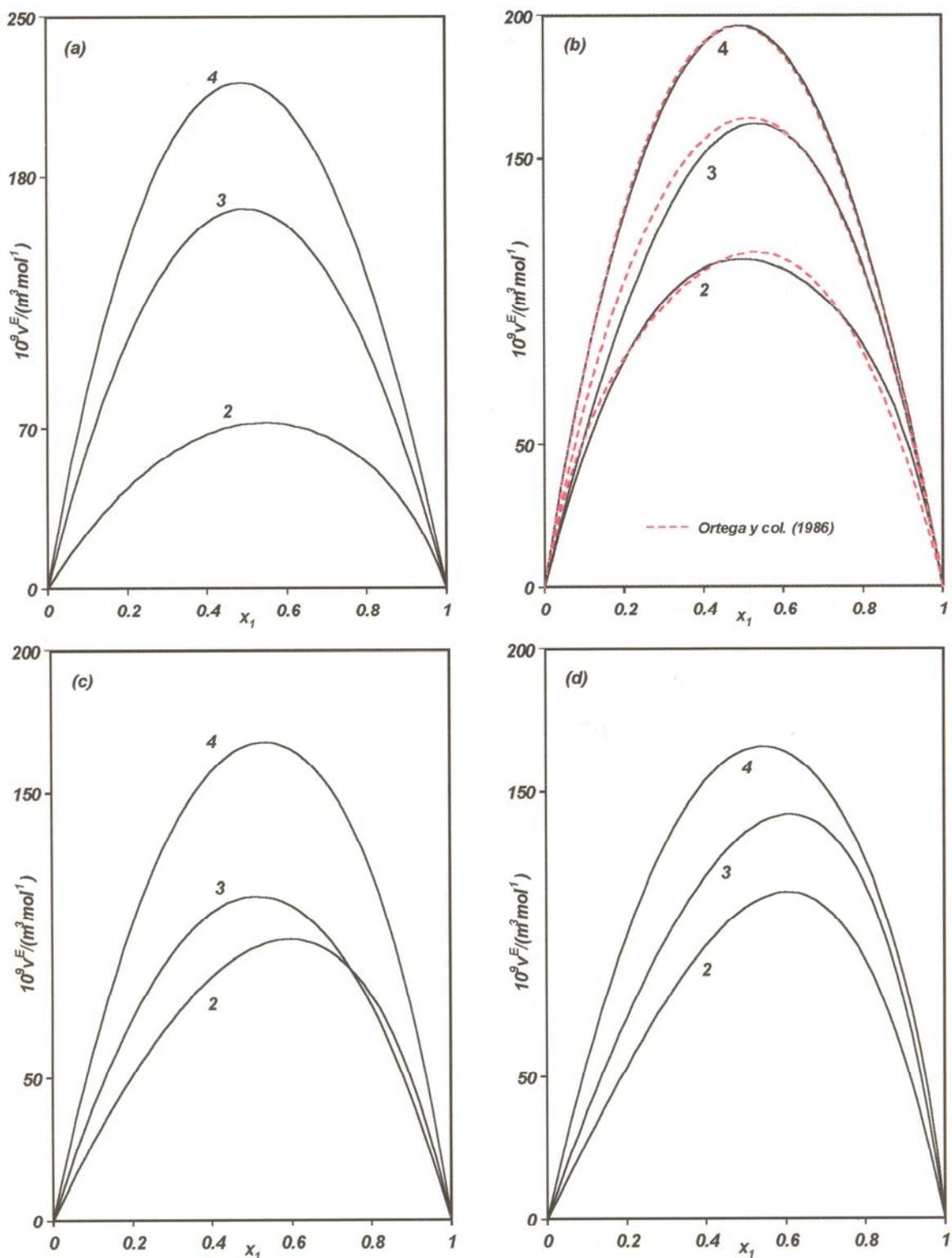
peratura de trabajo,  $k_v = v_2^o / v_1^o$ , y por ello, en la determinación de este parámetro se emplearon las densidades experimentales obtenidas para las sustancias puras y que se presentan en la **tabla (7-1)**. Para la correlación de datos experimentales con la **ecuación (10-2)** se empleó un procedimiento de mínimos-cuadrados, determinando los coeficientes  $A_i$  que minimizan la desviación estándar,  $s(v^E)$ . El número de coeficientes  $A_i$  se fijó optimizando el grado del polinomio de dicha ecuación con un criterio estadístico, *F-test*. Por otro lado, las parejas de datos *concentración éster( $x_1$ )-densidad( $\rho$ )* de cada una de las mezclas fueron también correlacionadas con el mismo procedimiento matemático pero empleando una ecuación polinómica sencilla, del tipo  $\rho = \sum \alpha_{i-1} x_1^{i-1}$ .

Los resultados de los ajustes obtenidos por aplicación de la **ecuación (10-2)** a cada uno de los sistemas de este trabajo se presentan en el pie de cada una de las tablas de datos **(C-1)** a **(C-28)**, mientras que, en la **tabla (C-29)** del mismo apéndice se muestran los coeficientes de la ecuación polinómica antes escrita que relaciona  $\rho$  con  $x_1$ , para su empleo en el cálculo inverso de las concentraciones de *éster de propilo* en los estados de *ELV*, una vez se tengan las densidades de las mezclas en las fases.

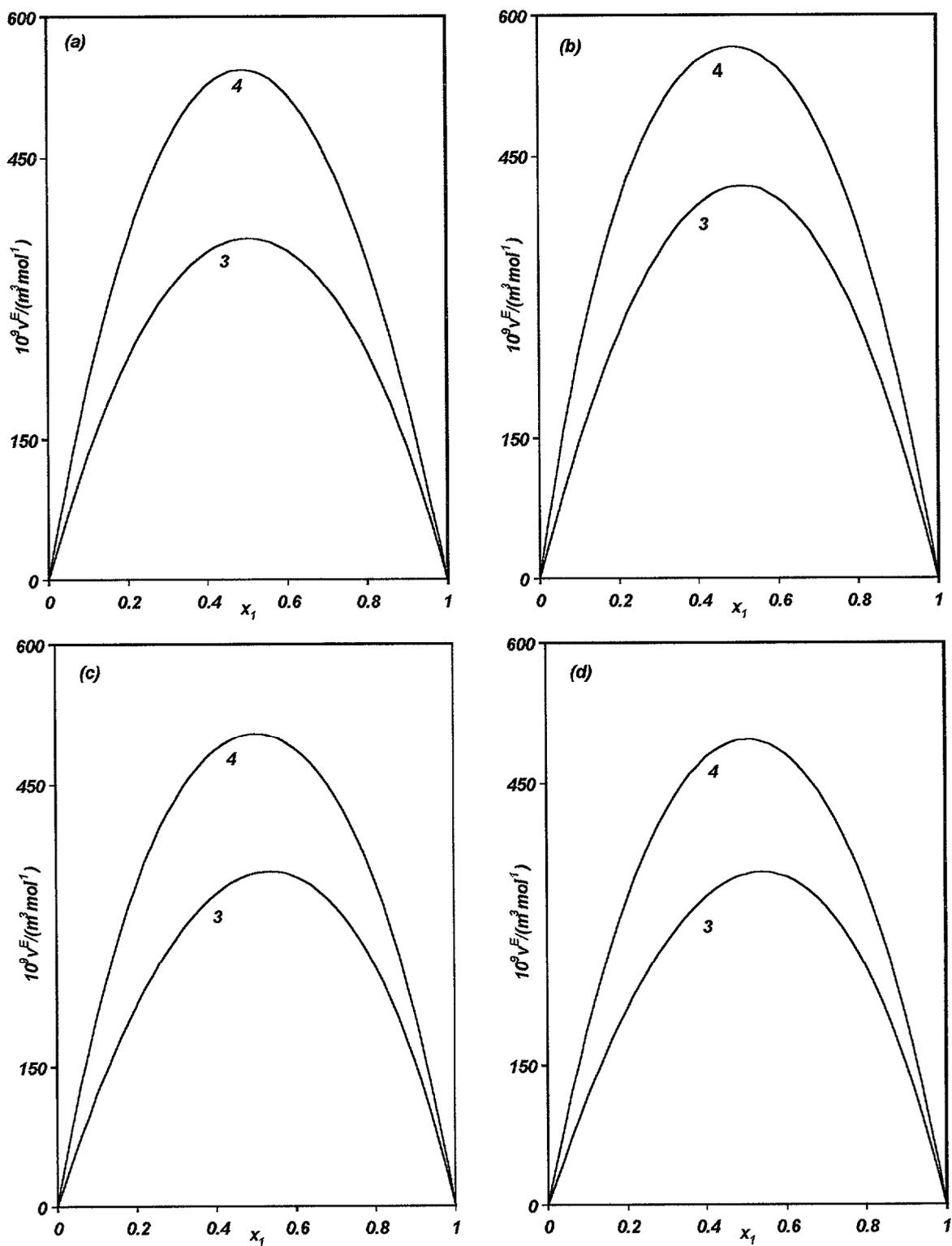
Las tablas de datos se han presentado agrupadas según un orden del *éster* en primer lugar y el otro componente (*alcanos, alcanoles normales e isoméricos*) a continuación correspondiendo las *siete* primeras tablas, al *metanoato de propilo* con los otros compuestos, las *siete* siguientes a los *etanoatos de propilo* con los segundos componentes y así sucesivamente. En las gráficas de la página siguiente, con las **figuras (10-2a-d)** a la **(10-4a-d)** se han representado, respectivamente, las curvas correspondientes a las mezclas binarias de los *metanoatos, etanoatos, propanoatos y butanoatos de propilo* con las tres clases de sustancias estudiadas en este trabajo. También en esas repre-



**Figura (10-2).** Representación de las curvas de ajuste de los volúmenes de exceso a la temperatura de  $298,15 \text{ K}$  de las mezclas binarias  $\{x_1 C_{u-1} H_{2u-1} \text{COOC}_3 H_7 + x_2 C_v H_{2v+2}\}$  y comparación con la bibliografía encontrada. (a), para  $u=1$ ; (b), para  $u=2$ ; (c), para  $u=3$ ; (d), para  $u=4$ . Los valores numéricos en las gráficas indican los valores de  $v$ .



**Figura (10-3).** Representación de las curvas de ajuste de los volúmenes de exceso a la temperatura de 298,15 K de las mezclas binarias  $\{x_1 C_{u-1} H_{2u-1} COOC_3 H_7 + x_2 n-C_v H_{2v+1} OH\}$  y comparación con la bibliografía encontrada. (a), para  $u=1$ ; (b), para  $u=2$ ; (c), para  $u=3$ ; (d), para  $u=4$ . Los valores numéricos en las gráficas indican los valores de  $v$ .



**Figura (10-4).** Representación de las curvas de ajuste de los volúmenes de exceso a la temperatura de 298,15 K de las mezclas binarias  $\{x_1 C_{u-1} H_{2u-1} COOC_3 H_7 + x_2 sec-C_v H_{2v+1} OH\}$  la comparación con la bibliografía encontrada. (a), para  $u=1$ ; (b), para  $u=2$ ; (c), para  $u=3$ ; (d), para  $u=4$ . Los valores numéricos en las gráficas indican los valores de  $v$ .

sentaciones se han incluido las curvas extraídas de la literatura, comparándose las discrepancias observadas, que se comentan brevemente a continuación.

En la **figura (10-2a)**, la diferencia media entre la curva correspondiente a los  $v^E$  de la mezcla binaria ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ heptano) es de un 1,4 % con relación a la de **Pintos y col. (1988)** y a la de **Matos y col. (1990)**, mientras que para la mezcla ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ nonano), determinada también en nuestro laboratorio por **Matos y col. (1990)**, las diferencias son prácticamente nulas, de un 0,3 %. La diferencia media encontrada entre las curvas de ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ heptano) con relación a la publicada por **Ortega y col. (1999b)** para aquella mezcla es inferior al 5 %, mientras que, con relación a la encontrada en el mismo trabajo para el sistema del etanoato con el nonano es inferior al 6 %, con valores de  $v^E$  ligeramente inferiores a los nuestros, ver **figura (10-2b)**.

Los sistemas binarios formados por ésteres de propilo de mayor peso molecular, como son el propanoato y butanoato de propilo con alcanos también fueron medidos anteriormente en nuestro laboratorio. Los resultados actuales de este trabajo presentan las siguientes diferencias. El sistema (propanoato de propilo+heptano) difiere con los de **Ortega y col. (1999b)** en un 7% y con los de **Lorenzana y col. (1989)**. En el caso del sistema (propanoato de propilo+nonano) las diferencias son inferiores al 5 % con los de **Ortega y col. (1999b)** y los de **Lorenzana y col. (1989)**, ambos muy coincidentes entre sí e inferiores a los de este trabajo. Para el caso de las dos mezclas con butanoato de propilo, las curvas de este trabajo son muy coincidentes con las de la literatura, ver **figura (10-2d)**; así, diferencias en las mezclas con el heptano son del orden del 6% en relación a la determinada por **Ortega y col. (1999)** e inferior al 3 % con relación a la



de **Lorenzana y col. (1990)**. Con el *nonano* las diferencias son similares, del 7 % con relación a los de **Ortega y col. (1999b)** y del 5 % con los de **Lorenzana y col. (1990)**.

La literatura recoge medidas de  $v^E$  para los sistemas binarios de *etanoato de propilo* y *alcanoles normales*, pero no se han encontrado valores experimentales para las mezclas de los otros *ésteres de propilo* y tampoco de sistemas con los *alcanoles isoméricos*. Los resultados experimentales presentados aquí para las mezclas del *etanoato de propilo* con *etanol*, *propan-1-ol* y *butan-1-ol* son muy coincidentes con otros de nuestro mismo laboratorio determinados hace años, **Ortega y col. (1986c)**, y las diferencias medias son inferiores al 2 %, con curvas muy coincidentes como puede apreciarse en la **figura (10-3b)**. La literatura también recoge datos de  $v^E$  para la mezcla (*etanoato de propilo+etanol*) a 298.15 K de **Perelygin y Suntsov (1974)**, sin embargo los  $v^E$  de estos autores no pueden compararse con los nuestros por la dispersión que presentan, incluso con valores negativos. También **Qin y col. (1993)** publicaron datos para los tres sistemas del *etanoato de propilo* con *etanol*, *propan-1-ol* y *butan-1-ol* pero a 193.15 K, resultando curvas casi coincidentes con las presentadas en este trabajo.

Una interpretación de los resultados de los  $v^E$  para este conjunto de mezclas se ofrece en una sección posterior, la 10.3, donde también se han tenido en cuenta los resultados de las  $h^E$  que se detallan a continuación.

### 10.2.2. Resultados de entalpías de exceso

La labor investigadora de nuestro grupo de trabajo en el campo de la termodinámica de soluciones conlleva, además de las medidas sobre *equilibrios de fases*, la determinación y valoración de otras cantidades que surgen en las mezclas, tales como los

volúmenes y las entalpías de exceso entre otras, que se originan en el proceso de mezclado. Desde hace años, la literatura internacional viene ofreciendo una amplia base de datos termodinámicos de las cantidades de exceso para las mezclas de ésteres con alcanos y con alcanoles, medidas realizadas en nuestro *laboratorio de Termodinámica de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria*. Por ello, uno de los objetivos de este trabajo es la ampliación de ese conjunto de propiedades para los sistemas elegidos con la intención de añadir nueva información a la interpretación del comportamiento de dichas mezclas, aportando nuevos y precisos datos experimentales.

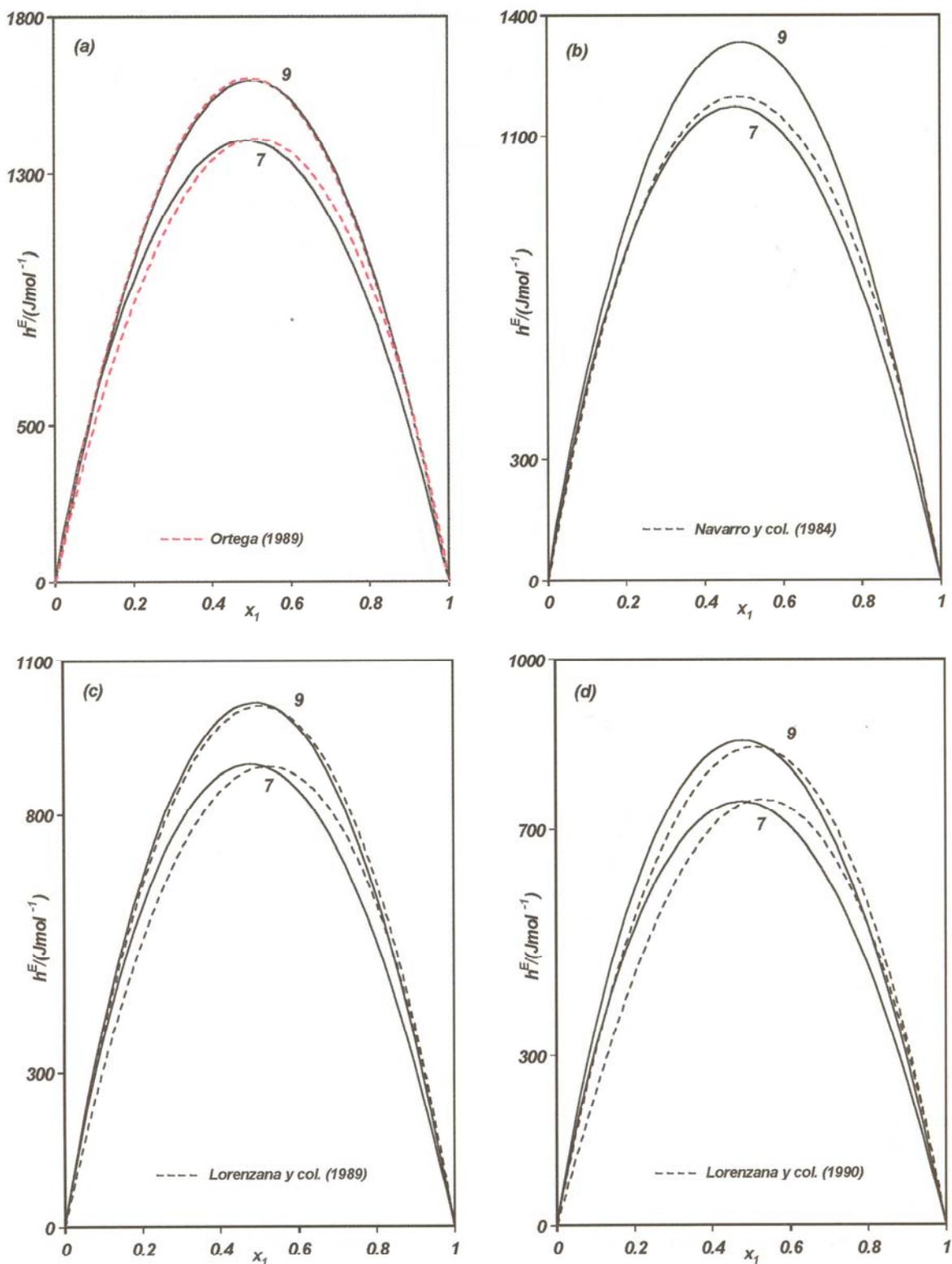
En este apartado se recoge la presentación de los conjuntos de valores medidos para los pares  $(x_1, h^E)$ , de las *veintiocho* mezclas binarias que han sido elegidas aquí. Así, en las **tablas (D-1) a (D-28)** se presentan los datos experimentales de  $h^E$  para los sistemas binarios  $\{x_1 \text{ésteres}(\text{metanoato a butanoato}) \text{ de propilo} + x_2 \text{alcanos, } + x_2 \text{alcan-1-ol, } + x_2 \text{alcan-2-ol}\}$ , todos ellos medidos a la temperatura constante de  $(298,15 \pm 0,01) \text{ K}$ . De forma análoga a los volúmenes, las entalpías también fueron correlacionadas en función de la concentración del éster  $x_1$ , utilizando una ecuación similar a la **(10-2)**, siendo ahora el parámetro  $k$ , que para este caso definiremos como  $k_h$ , determinado por tanteo dentro del proceso de regresión con el objetivo de conseguir un mínimo en la desviación estándar del ajuste de los datos,  $s(h^E)$ .

Igual que los volúmenes, en las **figuras (10-5a-d) a (10-7a-d)** se representan las curvas de ajuste de los datos experimentales junto a las encontradas en la literatura para los sistemas en estudio. La comparación entre nuestros valores y los ya publicados se resume seguidamente. Nuestros datos de entalpías para las mezclas binarias (*metanoato de propilo+heptano*) y (*metanoato de propilo+nonano*) son casi coincidentes con las

presentadas en un trabajo anterior por **Ortega (1989)**,  $<1\%$ . Los resultados de  $h^E$  para la mezcla (*etanoato de propilo+heptano*) presentan unas diferencias medias del  $6\%$  y  $7\%$  en relación a las curvas correspondientes mostradas, respectivamente, por **Pintos y col. (1988)** y **Navarro y col. (1984)**. Por último y con referencia a los *n-alcanos*, en los sistemas del *propanoato* y *butanoato de propilo* con el *heptano* y *nonano*, nuestros datos concuerdan bien con los de **Lorenzana y col. (1989, 1990)**, estimándose unas diferencias que rondan el  $2\%$  para ambos casos. La comparación con los de este autor, en las **figuras (10-5c,d)**, muestran un ligero desplazamiento del máximo hacia zonas de concentración intermedia en relación a las curvas de este trabajo.

El análisis cuantitativo de comparación para las mezclas con *alcanoles* es como sigue. **López y col. (1987)** midieron valores de entalpías para las mezclas de (*metanoato de propilo+propan-1-ol*) y (*metanoato de propilo+butan-1-ol*) los cuales presentaron con nuestros datos unas diferencias medias de, respectivamente,  $1,3$  y  $7,1\%$ .

El caso más estudiado ha sido el de las mezclas con *etanoato de propilo*, donde nuestros datos difieren un  $15\%$  con los publicados por **Fernández y col. (1985)** para la mezcla del *propan-1-ol* con el mencionado *éster de propilo*. También se encontraron valores de entalpías para el sistema binario (*etanoato de propilo+butan-1-ol*) presentados por **Fernández y col. (1985)** y por **Gmehling y col. (1992)**. La diferencia media con relación a los datos de la primera referencia es de un  $15\%$  y con los de la segunda resultó inferior al  $13\%$ , si bien los valores medidos por **Gmehling y col. (1992)** fueron determinados en unas condiciones diferentes, a una temperatura de  $363,15\text{ K}$  y alta presión. No se encontraron datos de  $h^E$  para las mezclas de *propanoato* y *butanoato de propilo* con los *alcan-1-ol* y tampoco de los *ésteres de propilo* con los dos *alcan-2-ol*.



**Figura (10-5).** Representación de las curvas de ajuste de las entalpías molares de exceso a la temperatura de  $298,15\text{ K}$  de las mezclas binarias  $\{x_1\text{C}_{u-1}\text{H}_{2u-1}\text{COOC}_3\text{H}_7+x_2\text{C}_v\text{H}_{2v+2}\}$  y comparación con la bibliografía encontrada. (a), para  $u=1$ ; (b), para  $u=2$ ; (c), para  $u=3$ ; (d), para  $u=4$ . Los valores numéricos en las gráficas indican los valores de  $v$ .

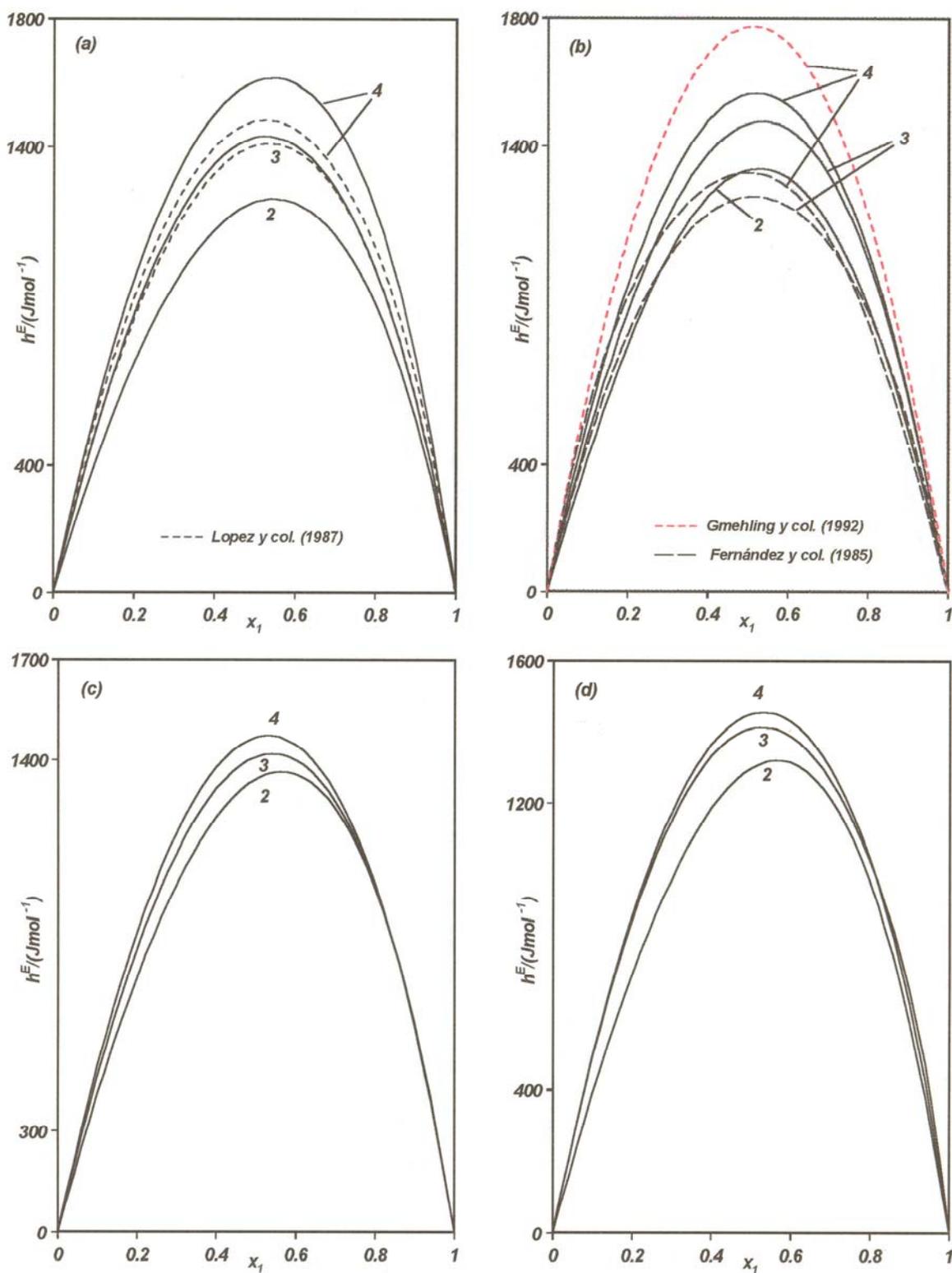


Figura (10-6). Representación de las curvas de ajuste de las entalpías molares de exceso a la temperatura de  $298,15 \text{ K}$  de las mezclas binarias  $\{x_1 C_{u-1} H_{2u-1} COOC_3 H_7 + x_2 n-C_v H_{2v+1} OH\}$  y comparación con la bibliografía encontrada. (a), para  $u=1$ ; (b), para  $u=2$ ; (c), para  $u=3$ ; (d), para  $u=4$ . Los valores numéricos en las gráficas indican los valores de  $v$ .

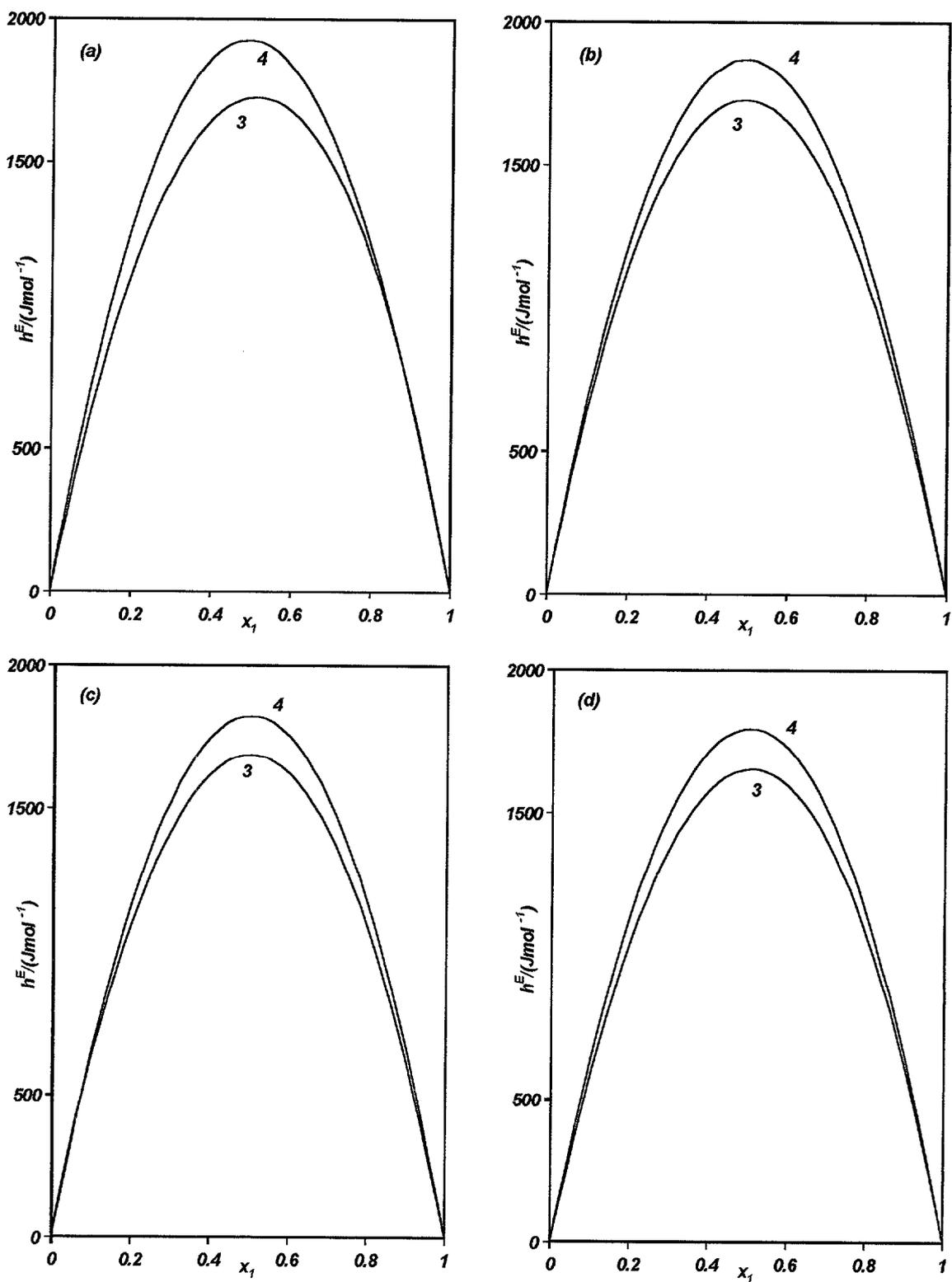
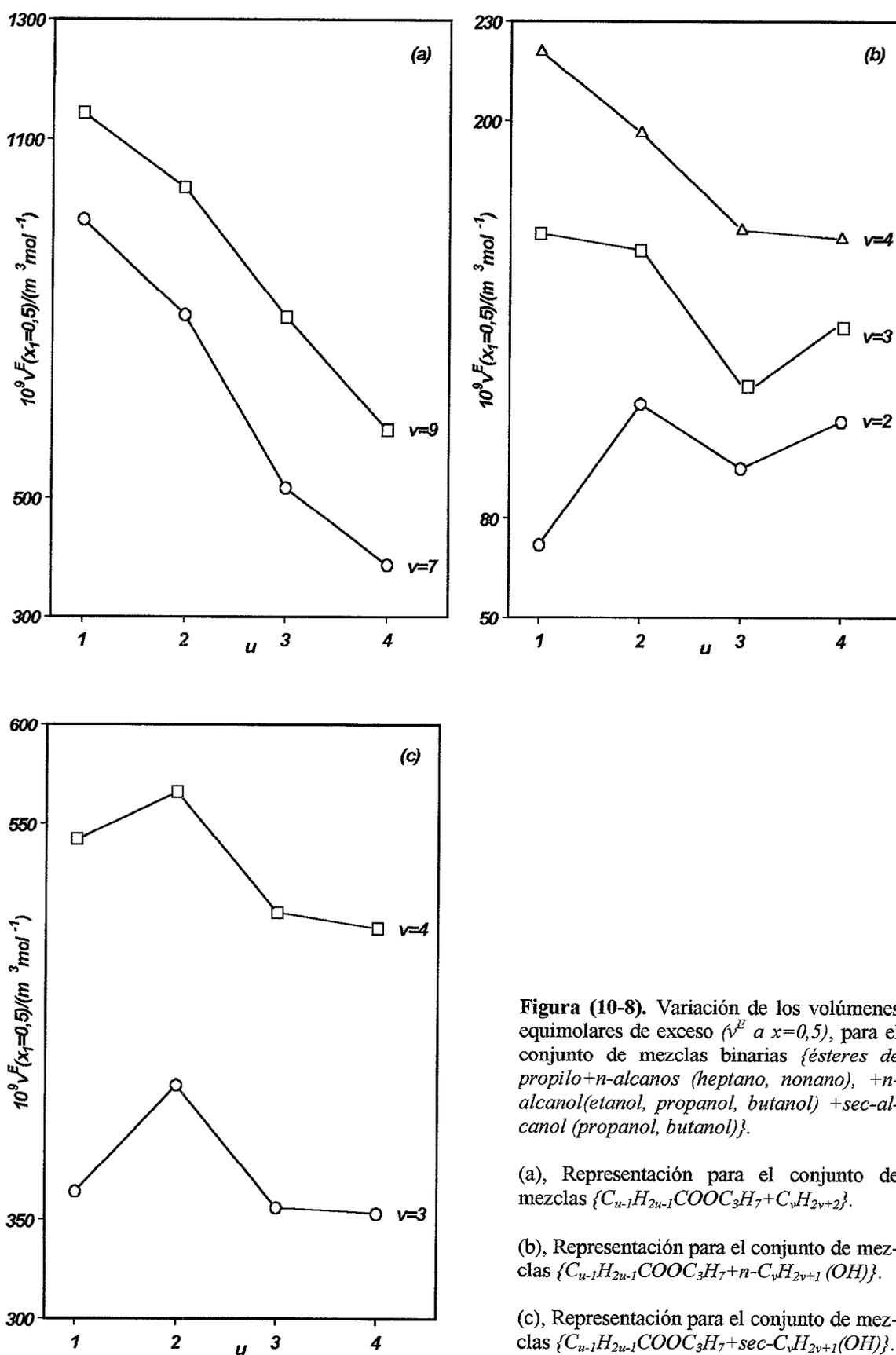


Figura (10-7). Representación de las curvas de ajuste de las entalpías molares de exceso a la temperatura de 298,15 K de las mezclas binarias  $\{x_1 C_{u-1} H_{2u-1} COOC_3 H_7 + x_2 sec-C_v H_{2v+1} OH\}$  y comparación con la bibliografía encontrada. (a), para  $u=1$ ; (b), para  $u=2$ ; (c), para  $u=3$ ; (d), para  $u=4$ . Los valores numéricos en las gráficas indican los valores de  $v$ .

### 10.3. Interpretación de resultados de propiedades de exceso

Del conjunto de **figuras (10-2)** a la **(10-7)**, que corresponden a la representación de las curvas de ajuste de *volúmenes* y *entalpías molares de exceso*, pueden deducirse unas interesantes conclusiones sobre el comportamiento de las mezclas binarias de los *ésteres de propilo* con los *alcanos* y con los *alcanoles normales e isoméricos*. Incluso, para reforzar aún más la explicación sobre la naturaleza de las interacciones que tienen lugar en dichas mezclas y obtener unas consecuencias globales de los resultados, es conveniente realizar en ciertas ocasiones una comparación conjunta de las propiedades, añadiendo otros resultados conseguidos para el mismo tipo o familia de compuestos, aunque no correspondan exactamente a las del trabajo en estudio. En ese sentido resulta interesante la representación de los valores equimolares de las cantidades de exceso,  $v^E$  y  $h^E$ , y que aquí se presenta en las **figuras (10-8)** y **(10-9)** de las páginas siguientes y donde se recogen los valores que corresponden a concentración intermedia para los subconjuntos de sistemas binarios de *ésteres de alquilo* con los *n-alcanos*, *n-alcanoles* y *sec-alcanoles*.

Globalmente, sin hacer una distinción entre las  $h^E$  y/o los  $v^E$ , se aprecia que las mencionadas cantidades sufren una variación similar, con valores positivos de ambas y cuyos valores dependen del tamaño del *éster*, ocasionando una disminución de las propiedades con la parte *ácida* o *carboxilica* del *éster de propilo*,  $C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7$ . Apuntamos que los resultados positivos netos de estas mezclas son debidos a dos efectos, uno *positivo* y otro *negativo*. Los efectos positivos sobre ambas cantidades, efecto *endotérmico* en las  $h^E$  y de *expansión* en los  $v^E$ , se asignan principalmente a la rotura de puentes de hidrógeno en los *alcanoles* y a la destrucción de las interacciones intermole-

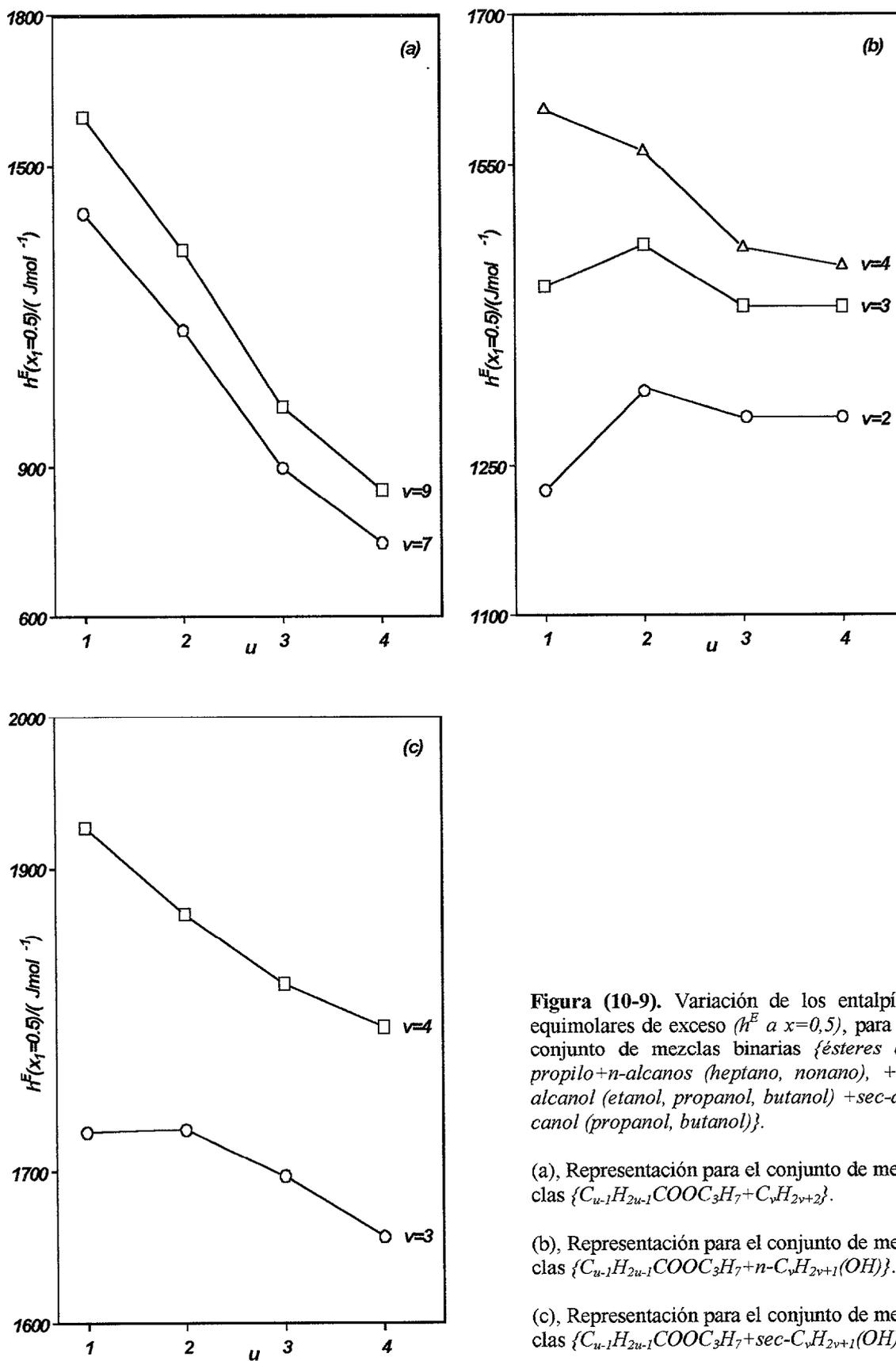


**Figura (10-8).** Variación de los volúmenes equimolares de exceso ( $V^E$  a  $x=0,5$ ), para el conjunto de mezclas binarias {ésteres de propilo+n-alcanos (heptano, nonano), +n-alcanol(etanol, propanol, butanol) +sec-alcanol (propanol, butanol)}.

(a), Representación para el conjunto de mezclas  $\{C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7+C_vH_{2v+2}\}$ .

(b), Representación para el conjunto de mezclas  $\{C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7+n-C_vH_{2v+1}(OH)\}$ .

(c), Representación para el conjunto de mezclas  $\{C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7+sec-C_vH_{2v+1}(OH)\}$ .



**Figura (10-9).** Variación de los entalpías equimolares de exceso ( $h^E$  a  $x=0,5$ ), para el conjunto de mezclas binarias {ésteres de propilo+n-alcanos (heptano, nonano), +n-alcanol (etanol, propanol, butanol) +sec-alcanol (propanol, butanol)}.

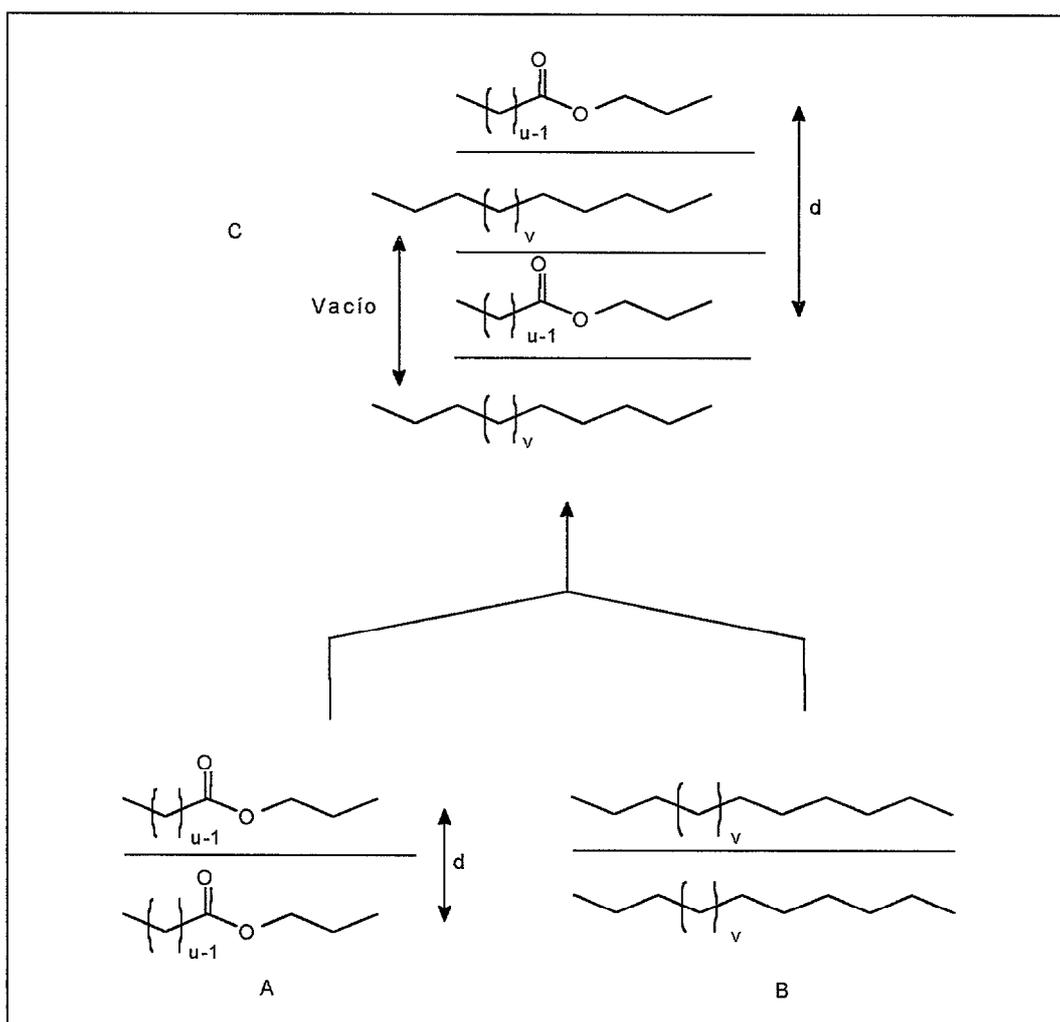
(a), Representación para el conjunto de mezclas  $\{C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7+C_vH_{2v+2}\}$ .

(b), Representación para el conjunto de mezclas  $\{C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7+n-C_vH_{2v+1}(OH)\}$ .

(c), Representación para el conjunto de mezclas  $\{C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7+sec-C_vH_{2v+1}(OH)\}$ .

moleculares *dipolo-dipolo* y *van der Waals*. La parte negativa se la atribuimos a las interacciones intermoleculares en la mezcla que resulta cuantitativamente más pequeña que la anterior ya que la suma algebraica de ambos efectos es siempre positiva.

No obstante, para plantear la discusión de forma mucho más rigurosa es conveniente hacer una distinción entre los sistemas que contienen a los *n-alcanos* y a los *alcanoles primarios y secundarios*. El comportamiento de las mezclas citadas en primer lugar, tomando en consideración los resultados de  $v^E$  y  $h^E$ , puede explicarse considerando un modelo estructural cuyo esquema se recoge en la **figura (10-10)**. De su observación se afirma que las interacciones intermoleculares de naturaleza física decrecen como consecuencia del proceso de mezclado y estamos por ello, para la mayoría de los sistemas (*ésteres de propilo+alcanos*), ante procesos *endotérmicos* acompañados de dilatación. Dicho decrecimiento es el resultado de la evaluación de las interacciones de *van der Waals* (teniendo en cuenta las superficies de contacto de los materiales de partida, componentes puros *A* y *B* y los de llegada en la mezcla *C*) y también de las interacciones *dipolo-dipolo* (considerando los *momentos dipolares* de los *ésteres* y la distancia entre estos). Considerando únicamente los resultados de las **figuras (10-8a)** y **(10-9a)**, se establece que un incremento de la cadena ácida del *éster*, aumento de *u*, supone un ligero descenso del momento dipolar permanente asociado al *grupo carboxilato*, lo que provoca un descenso de las interacciones *dipolo-dipolo*, tanto en el componente *A* como en la mezcla *C*. Por otro lado, un aumento de *v* en la cadena del *n-alcano*, supone un incremento regular de las entalpías y volúmenes de exceso debido a la disminución global de superficies de contacto en las porciones alifáticas de la mezcla *C* en comparación con los materiales puros de partida (*A* y *B*).



**Figura (10-10).** Diagrama del modelo de las interacciones físicas existentes entre los (*ésteres de propilo + n-alcanos*),  $\{C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7+n-C_vH_{2v+2}\}$ .

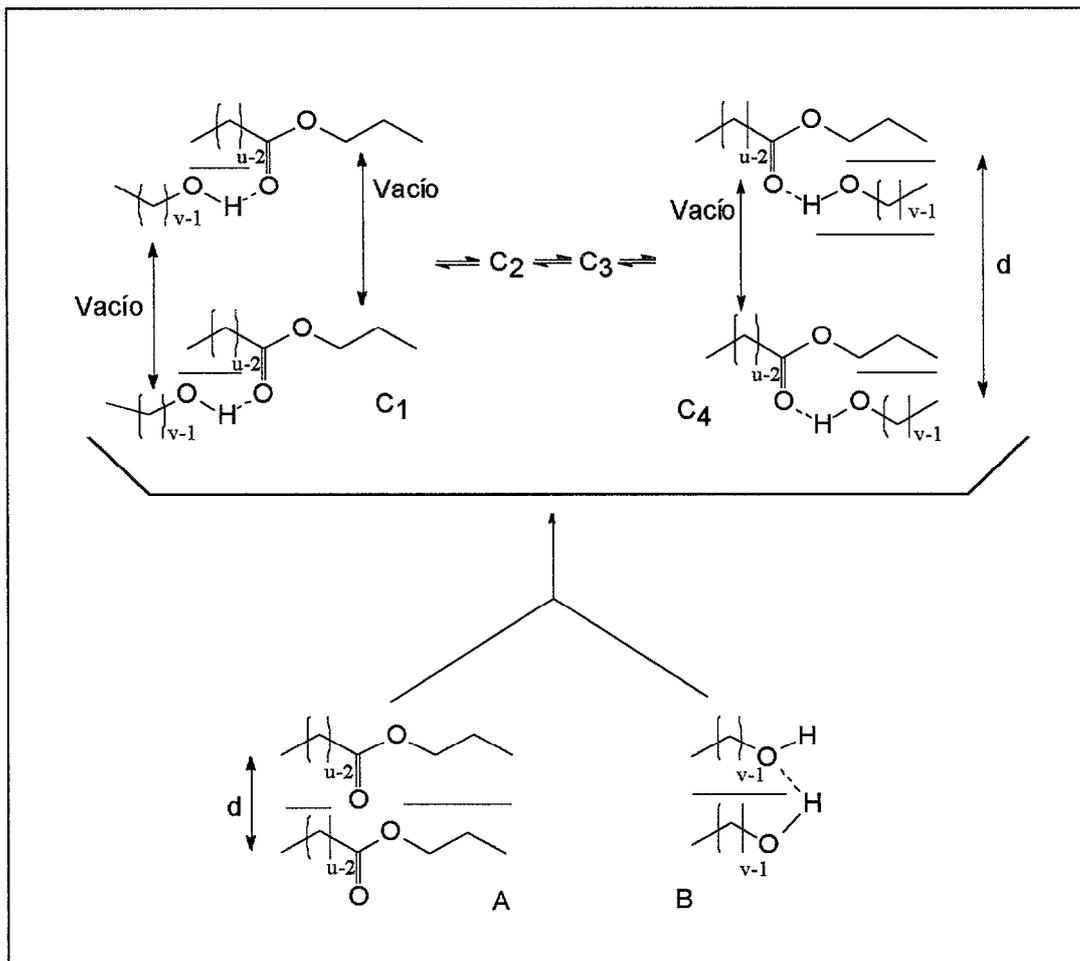
Es interesante destacar el ligero decrecimiento que aparece en las propiedades de las mezclas con *metanoatos de propilo* en relación a las de otros *ésteres*. Una explicación más detallada del comportamiento de los sistemas con *metanoatos* ha sido estudiada en un trabajo anterior por **Ortega y col. (1999a)**.

Plantear un modelo de comportamiento de los sistemas (*ésteres + alcanos*) es la base para entender mejor el de otros algo más complejos, como son las mezclas (*ésteres de propilo + alcoholes*). De esta forma pueden explicarse los hechos que se recogen en

las gráficas (b) y (c) de las **figuras (10-8) y (10-9)**. Contrariamente a lo señalado para las mezclas que contienen a los *n-alcános*, se observa una variación *no-regular*, principalmente en las mezclas con *metanoatos*, debido a la formación de agrupamientos intermoleculares (con posible formación de complejos) que hacen disminuir las  $h^E$  y los  $v^E$  más de lo esperado. Es decir, para estos casos aparece, además de los efectos mencionados antes para las mezclas con *n-alcános*, una componente *exotérmica* que hace disminuir el valor absoluto de la energía de mezclado y una *contracción* de volumen debido al acoplamiento que se ha indicado. Para estas propiedades, el orden de la cuantificación con la clase de *alcanol* es siempre *secundario*>*primario*. En la **figura (10-11)** se presenta un esquema del modelo estructural que explica, a nuestro entender, las interacciones entre (*ésteres+alcanoles*). Una descripción algo más detallada de dicho esquema es la siguiente.

Como se ha escrito, el proceso neto de mezclado es *endotérmico* y supone una dilatación, pues globalmente disminuyen las atracciones intermoleculares. Las atracciones entre *dipolos* permanentes decrecen como consecuencia del aumento de las distancias entre los grupos *COO* por un lado y entre los grupos (*OH*) por otro. Los enlaces por *punte de hidrógeno*, de tipo *O--H--O* en el *alcanol* puro son sustituidos por los de tipo *C=O--H--O* más débiles, según se evidencia con la *espectroscopía infrarroja*. Análogamente las atracciones de *van der Waals* disminuyen como consecuencia de un descenso de la superficie de contacto entre las moléculas de la mezcla, surgen espacios vacíos en los complejos  $C_i$  de la **figura (10-11)**.

El aspecto concreto de las curvas trazadas para las  $v^E$  y  $h^E$  cambian como consecuencia del tipo de interacción que domina la situación en cada uno de los sistemas. Así,



**Figura (10-11).** Diagrama del modelo de las interacciones existentes entre los (ésteres de propilo+ *n*-alcanoles),  $\{C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7+n-C_vH_{2v+1}(OH)\}$ .

para el caso de *alcanoles* de cadena no muy corta,  $v \geq 2$ , con ésteres de cadena corta,  $u \leq 2$ , se observa *endotermicidad* y *dilatación* al aumentar el valor de  $v$ , por la disminución progresiva de las atracciones de *van der Waals* durante el proceso de mezclado, pero *exotermicidad* y *contracción* al incrementar el valor de  $u$ , por la desestabilización progresiva del producto puro *A* como consecuencia de la disminución progresiva de las atracciones *dipolo-dipolo* entre los grupos *COO*.

En el caso de *alcanoles* de cadena no muy corta,  $v \geq 3$ , con ésteres donde  $u=4$ , se

observa por el contrario, *endotermicidad* y *no contracción* relativa. Esta anomalía se debe a la disminución relativa de las atracciones entre los *dipolos* permanentes por los puentes de hidrógeno en la mezcla  $C_i$  y también como una consecuencia de la relevancia que adquiere la porción alifática de la misma.

En el caso de *alcanoles* de cadena corta,  $v \leq 2$ , se observan las menores endotermicidades y dilataciones. Aquí los efectos se deben a la mayor relevancia de las atracciones *dipolo-dipolo* y a los *puentes de hidrógeno* en la mezcla  $C_i$ , a la que estabilizan más que en los casos anteriores. El aumento progresivo de las  $h^E$  y los  $v^E$  con el incremento de  $u$  se debe a la estabilización relativa del *éster* puro  $A$  por atracciones de *Van der Waals* como consecuencia del incremento de la superficie de contacto entre las cadenas alifáticas. Los cambios bruscos en las pendientes de las curvas para el caso del *etanoato de propilo*,  $u=2$ , cuando se compara con otros casos, se debe al hecho que cada mezcla particular adopta el complejo  $C_i$  que más le conviene termodinámicamente hablando, y que para  $u=2$  podría ser  $C_4$  pero para  $u \geq 3$  podría ser  $C_1 \leftrightarrow C_2 \leftrightarrow C_3 \leftrightarrow C_4$ .

Por último, en el caso de los *alcanoles secundarios*, **figuras (10-8c) y (10-9c)**, aparece el mismo fenómeno, sólo que ahora los efectos *endotermicos* y la dilatación para un determinado  $v$  son mayores debido al impedimento estérico por la formación de los complejos  $C_i$  surge una ligera *exotermicidad* y *contracción* al incrementar  $u$ , que es achacable a la desestabilización progresiva del producto puro  $A$  por la disminución de las atracciones *dipolo-dipolo* entre los grupos  $COO$ . El caso de  $u=2$  es la excepción que de nuevo confirma la regla mencionada al final de párrafo anterior. La hipótesis de comportamiento de los sistemas (*ésteres de propilo+alcanos*, +*alcanoles*) ha sido bastante detallada pero necesaria por la repercusión en las propiedades  $h^E$ ,  $v^E$  y en los *ELV*.

#### 10.4. Datos de equilibrio líquido-vapor. Test de consistencia. Correlaciones

Este apartado constituye la parte central del trabajo y su desarrollo estará organizado de acuerdo con las etapas expuestas en el título del mismo.

**Presentación de las tablas de datos de ELV:** Aquí se describirá con detalle la determinación y presentación de los datos experimentales que constituyen la parte principal y uno de los importantes objetivos de este trabajo de investigación, con los valores de *equilibrio líquido-vapor* isobárico  $p$ - $T$ - $x_1$ - $y_1$  que fueron obtenidos directamente en el equipo experimental descrito en la **sección 8.1** para el conjunto de las *veintiocho* mezclas binarias de  $\{x_1 \text{alcanoatos (metanoato, etanoato, propanoato, butanoato) de propilo} + x_2 n\text{-alcanos (C}_7, \text{C}_9), + x_2 \text{alcan-1-ol(C}_2\text{-C}_4), + x_2 \text{alcan-2-ol(C}_3, \text{C}_4)\}$ , a la presión de  $(101,32 \pm 0,02) \text{ kPa}$ . Para cada estado de equilibrio se calculan los valores de otras cantidades que definen la situación y que permiten caracterizar termodinámicamente los estados de cada una de las fases, las cuales van a establecer su comportamiento con el de los compuestos que la integran. Si bien el planteamiento *matemático-termodinámico* fue descrito en la **sección 3.4**, por su interés se repetirán algunos de los conceptos mencionados, si bien aquí con una idea más práctica.

Los coeficientes de actividad  $\gamma_i$ , de los componentes puros en fase líquida fueron calculados teniendo en cuenta que la fase vapor se comporta como *no-ideal*, por lo que se utilizó la **ecuación (3-30)** con la ecuación de estado del virial truncada en el segundo término. Para conseguir los coeficientes de fugacidad de los compuestos puros y de las mezclas, **ecuación (3-29)**, los coeficientes del virial de los compuestos puros  $B_{ii}$ , y de las mezclas  $B_{ij}$ , se estimaron mediante las correlaciones de **Tsonopoulos (1974)**, **sección 3.4.2**. Los volúmenes molares  $v_i^o$ , y las presiones de vapor  $p_i^o$ , que aparecen en la

**ecuación (3-30)** se calcularon para cada compuesto de la mezcla, respectivamente, por la ecuación de Rackett en la versión modificada de **Spencer y Danner (1972)** que tiene en cuenta la dependencia del volumen molar del líquido saturado con la temperatura, **sección 3.4.1**, y por la ecuación de *Antoine*, **ecuación (10-1)**. Una vez obtenidos los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  para cada temperatura de equilibrio, se procedió mediante la **ecuación (4-2)** al cálculo puntual para cada concentración de la *función de energía de Gibbs* en su forma adimensional,  $g^E/RT$ .

De esta forma breve se ha descrito la confección de cada una de las columnas de datos que permiten construir las **tablas (E-1a) a (E-28a)** del *apéndice E*. Las tres primeras columnas corresponden a los datos experimentales  $T$ ,  $x_1$ ,  $y_1$ , y las tres restantes a  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  y  $g^E/RT$ . En la zona derecha de las hojas de datos se han representado los contenidos de esas columnas. Así, en la parte superior derecha aparece la gráfica de  $T$  vs  $x_1$  o  $y_1$ , y superpuesta en la misma aunque con otro eje de ordenadas, la representación de las cantidades  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$ . En la zona inferior derecha de la misma página se muestra la situación de los puntos discretos pertenecientes a las cantidades de  $g^E/RT$ ,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  en función también de la concentración del *éster*.

Para lograr una visión mas completa de la presentación y tratamiento de los datos de *ELV* en la página siguiente a la de datos experimentales se recogen los resultados y las gráficas de las distintas correlaciones aplicadas a cada sistema. Así, en la parte superior se presentan unas tablas, asignadas genéricamente como **tabla (E-Xb)**, donde se muestran los coeficientes de las distintas ecuaciones de correlación allí indicadas. Unos detalles más específicos de estos ajustes serán comentados más adelante en la correspondiente sección, donde se incluye un análisis más exhaustivo del tratamiento de da-

tos. En una segunda parte de estas tablas se muestran también los coeficientes para una forma sencilla de la *ecuación de las zetas modificada*, y que se ha empleado en la correlación de los datos experimentales directos, para conseguir una representación más precisa y sencilla.

Por último, las **figuras (E-1) a (E-28)** se realizan considerando todos los aspectos comentados. Por un lado, los valores calculados de las mezclas que se obtienen en cada situación de *equilibrio líquido-vapor* (idéntica representación a la de la zona inferior derecha de su página anterior) para las cantidades termodinámicas propias del *ELV* junto a las distintas curvas de ajuste (en diferente color) utilizando los coeficientes situados al comienzo de la página, ver **tablas (E-Xb)**. Insertadas en estas figuras se representan también otras gráficas con los puntos obtenidos en la experimentación directa en los equilibrios (que también fueron graficados en la zona superior derecha de su página anterior) pero ahora junto a las curvas de correlación empleando las expresiones sencillas que se derivan de la *ecuación de las zetas*.

**Test de consistencia:** Previo a la definición exacta de todos y cada uno de los estados de equilibrio de cada sistema binario con valores de  $(p-T-x_1-y_1)$  y a establecer exactamente los valores presentados en las tablas como definitivos y también con antelación al tratamiento *termodinámico-matemático* de los mismos, se lleva a cabo la verificación de la calidad termodinámica de los valores experimentales de cada sistema binario por aplicación de los tests de consistencia descritos en la **sección 4**. En este trabajo se emplearon algunos de los allí descritos, como el test punto-a-punto de **Van Ness y col. (1973)** donde se incluye la modificación propuesta por **Fredenslund y col. (1977b)**, y el test de **Wisniak (1993)**. Cada vez son menos los trabajos de *ELV* isobáricos que utilizan el

llamado test de las áreas de Redlich-Kister o la modificación del mismo realizada por **Herington (1951)** para la verificación de los datos a presión constante, por ser exclusivo bajo un punto de vista termodinámico, de los equilibrios *isotérmicos* ya que en su utilización no contempla el término correspondiente a las *entalpías* de mezcla.

El resumen de los resultados obtenidos con cada uno de los dos métodos indicados, se recoge en la **tabla (10-3)** de la página siguiente. En dicha tabla se presentan los valores numéricos obtenidos para cada mezcla binaria de la cantidad que se define en el test, ver **sección 4**. De la observación de dicha tabla puede deducirse que todos los sistemas verifican los tests *punto-a-punto* de **Fredenslund y col. (1977b)** y de **Wisniak (1993)**, ya que de acuerdo a lo especificado en la correspondiente sección, para las *veintiocho* mezclas se verifica que el valor medio de las desviación de la fase vapor  $\bar{\delta}y_1$ , es inferior a 0,01 para el primer caso. En el test de **Wisniak (1993)**, el valor de *D* deberá ser inferior a 3 o a 5 y el autor particulariza el valor más alto para el caso en que las *entalpías de vaporización* no estén accesibles, lo cual ocurre para el *propanoato* y *butanoato de propilo*. Por ello y según la **tabla (10-3)**, la mezcla (*propanoato de propilo+butan-1-ol*) no será consistente con la propuesta de **Wisniak (1993)**, dando sin embargo, un excelente resultado con el test de **Fredenslund y col. (1977b)**. Los sistemas (*butanoato de propilo+heptano, +nonano*) dan valores de *D* cercanos al límite de la no-consistencia por ambos métodos.

Con este comentario deseamos concluir que las propuestas de ambos métodos no son absolutas y que su planteamiento, con algo de arbitrariedad, puede ser orientativa de la calidad de los valores experimentales de los *ELV* pero no tanto como para rechazar o decidir de forma completa sobre la calidad de la experimentación llevada a cabo.

**Tabla (10-3).** Resultados de la aplicación de dos test de consistencia para verificar la calidad termodinámica de los datos experimentales de las mezclas binarias (*ésteres de propilo+n-alcanos, +alcan-1-ol y +alcan-2-ol*). (+, consistencia positiva) (-, consistencia negativa).

SISTEMA BINARIO	Fredenslund y col. (1977b) $\delta y_1$	Wisniak (1993) $D$
$x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano	0,00564 +	0,57 +
$x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano	0,00574 +	1,13 +
$x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ etanol	0,00663 +	0,22 +
$x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol	0,00805 +	0,19 +
$x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol	0,00690 +	0,63 +
$x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol	0,00648 +	0,19 +
$x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol	0,00912 +	0,60 +
$x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano	0,00510 +	4,42 +
$x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano	0,00877 +	1,82 +
$x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ etanol	0,00963 +	0,38 +
$x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol	0,00325 +	1,53 +
$x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol	0,00553 +	0,77 +
$x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol	0,00498 +	0,55 +
$x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol	0,00410 +	0,98 +
$x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano	0,00969 +	0,70 +
$x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano	0,00954 +	0,92 +
$x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ etanol	0,00785 +	0,66 +
$x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol	0,00434 +	0,52 +
$x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol	0,00170 +	5,70 +
$x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol	0,00988 +	1,20 +
$x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol	0,00913 +	1,05 +
$x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano	0,00734 +	2,32 +
$x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano	0,00942 +	3,09 +
$x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ etanol	0,00909 +	4,45 +
$x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol	0,00653 +	1,83 +
$x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol	0,00999 +	1,16 +
$x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol	0,00703 +	1,82 +
$x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol	0,00899 +	2,13 +

**Correlaciones de los datos de ELV:** En el conjunto de tablas (E-1b) a (E-28b) se muestran los coeficientes de ajuste para las expresiones descritas en la **sección 5** de esta Memoria y más concretamente para las ecuaciones basadas en el modelo de composi-

ción local, con las de *Wilson*, *NRTL* y *UNIQUAC*, así como la *ecuación de las zetas* modificada con la proposición de la **sección 5.1.4**. Todas ellas tienen en común la dependencia de sus parámetros con la temperatura, que permiten correlacionar simultáneamente la *función de energía de Gibbs* en forma adimensional frente a la *composición* y a la *temperatura* con las *entalpías de exceso*  $h^E$ , para todas las mezclas, **ecuación (5-12)**. Debido a la dificultad de conseguir en la literatura valores de la propiedad de exceso  $h^E$  a varias temperaturas y menos aún encontrar valores de  $h^E$  a la temperatura de ebullición de la mezcla o cercanos a ella, no resulta adecuado, estrictamente bajo un punto de vista termodinámico, reproducir con la misma correlación los datos de *ELV* isobáricos y las  $h^E$ . Por la complejidad de las expresiones mencionadas en el **capítulo 5** y el procedimiento de cálculo utilizado, que suele ser normalmente a través de una regresión de los experimentales, a veces surge un problema de multiplicidad de raíces o de múltiples soluciones al modelo empleado, lo que da lugar a que las correlaciones de los datos de *equilibrio* isobárico no reproduzcan fielmente los valores de  $h^E$ .

En un trabajo anterior, **Blanco (1997)** planteó diferenciar entre el procedimiento utilizando para estimar los parámetros de ajuste en los modelos de composición local y el de la *ecuación de las zetas*. Así, en los modelos *Wilson*, *NRTL* y *UNIQUAC* se determinaban los correspondientes coeficientes utilizando exclusivamente los datos de  $g^E/RT$  vs  $x_1$ , estimándose luego las  $h^E$  mientras que para la *ecuación de las zetas*, se empleaba el procedimiento detallado en la **sección 5.1.4** y que ahora se indicaremos nuevamente de forma más concreta para su aplicación a las mezclas de este trabajo.

Para el tratamiento de valores de los sistemas en estudio, se ha utilizado un mismo procedimiento, sin hacer la distinción indicada antes. Para los *modelos de composi-*

ción local se llevó a cabo una aplicación conjunta de los datos de *equilibrio líquido-vapor* y las *entalpías de exceso*, utilizando la relación termodinámica (5-12), ecuación que se utiliza para las expresiones de la *función adimensional de Gibbs* de cada uno de los modelos. Análogamente, dicha relación permite conseguir en cada uno de ellos las ecuaciones que relacionan a las  $h^E$  con las  $g^E/RT$ , empleando los mismos parámetros energéticos que correlacionan a ambas cantidades. Las ecuaciones, que se obtienen fácilmente por derivación, y considerando la (5-12), son para cada uno de los modelos de composición local, las siguientes:

Para el *modelo de Wilson*:

$$h^E = x_1 x_2 \left[ \frac{\Lambda_{12} \Delta \lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} + \frac{\Lambda_{21} \Delta \lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right] \quad (10-3)$$

donde  $\Lambda_{ij}$  y  $\Delta \lambda_{ij}$  vienen definidos en la **sección 5.2.1**.

Para el *modelo NRTL*:

$$h^E = x_1 x_2 \left[ \frac{G_{21} \Delta g_{21} [x_2 G_{21} - x_1 (\tau_{21} \alpha - 1)]}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{G_{12} \Delta g_{12} [x_1 G_{12} - x_2 (\tau_{12} \alpha - 1)]}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (10-4)$$

donde  $\alpha$ ,  $\tau_{ij}$ ,  $\Delta g_{ij}$  y  $G_{ij}$  vienen definidos en la **sección 5.2.2**.

Para el *modelo UNIQUAC*:

$$h^E = x_1 \left[ \frac{q_1 \theta_2 \tau_{21} \Delta u_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right] + x_2 \left[ \frac{q_2 \theta_1 \tau_{12} \Delta u_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right] \quad (10-5)$$

donde  $\theta_i$ ,  $\tau_{ij}$ ,  $q_i$  y  $\Delta u_{ij}$  ya fueron definidos en la **sección 5.2.3**.

Todas estas ecuaciones se emplean en una correlación conjunta donde se involucran a los datos procedentes del equilibrio con los valores de  $g^E/RT$  y  $\gamma_i$  vs  $x_1$ , y los de

las *entalpías de exceso* de cada mezcla. En el procedimiento de regresión se minimiza la función objetivo que se escribe más adelante, la (10-6). De forma diferenciada para conseguir los coeficientes de la *ecuación de las zetas*, porque así lo permite la propia definición que se ha establecido de ella, puede seguirse otro camino. Con los datos experimentales de  $h^E$  se determinan en un primer ajuste, los coeficientes  $A_0^i$ ,  $A_1^i$ , y  $A_2^i$  con la **ecuación (5-16)** y a partir de ellos se calculan los  $A_{01}$ ,  $A_{11}$ , y  $A_{21}$  empleando las **ecuaciones (5-18)**. Finalmente, con las cantidades procedentes del *ELV* (valores de  $g^E/RT$  y  $\gamma_i$  vs concentración) y las **ecuaciones (5-13)** y **(5-14)** se determinan los coeficientes  $A_{02}$ ,  $A_{12}$  y  $A_{22}$ . El procedimiento de regresión utilizado en todos los casos fue el de la subrutina computacional *Solver* de la hoja de cálculo *Excel 5.0a* de Microsoft© con un tratamiento conjunto de las distintas cantidades mencionadas y empleando una función objetivo (*FO*) que engloba de manera ponderada a todas las cantidades utilizadas en el método de cálculo. La expresión matemática de la *FO* es:

$$FO = \sum_{i=1}^N \left[ \sum_{j=1}^2 \frac{(Y_{i,cal} - Y_{i,exp})^2}{\sigma_Y^2} + \frac{(q_{i,cal}^g - q_{i,exp}^g)^2}{\sigma_g^2} + \frac{(q_{i,cal}^h - q_{i,exp}^h)^2}{\sigma_h^2} \right] \quad (10-6)$$

donde,  $Y = \gamma_i$ ,  $q^g = g_j^E/RT$  y  $q^h = h_j^E/RT$  y  $N$  es el número de puntos experimentales de equilibrio para la mezcla en estudio. En el denominador de cada sumando se han situado las varianzas de cada una de las cantidades expresadas en el numerador.

Los resultados producidos al aplicar los diferentes modelos de ajuste con la metodología indicada se recogen en las **tablas (E-1b)** a **(E-28b)** junto a los siguientes parámetros estadísticos, la semisuma de las desviaciones estándar de los coeficientes de actividad,  $s(\gamma_i)$ , las desviaciones estándar de la función adimensional de Gibbs  $s(g^E/RT)$  y de las entalpías de exceso,  $s(h^E)$ . En las mismas tablas también se aportan los resulta-

dos obtenidos para la correlación de los datos experimentales directos, como son los coeficientes y las desviaciones estándar de los valores de  $T$  vs  $x_1$  e  $y_1$ , y de  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$ , cuando se emplea una ecuación similar a la (10-2) y que puede escribirse genéricamente de la forma:

$$P_k = x_1 x_2 \sum [x_1 / (x_1 + kx_2)]^i \quad (10-7)$$

$$\text{donde: } P_1 = (y_1 - x_1), P_2 = T - x_1 T_{b,1}^o - x_2 T_{b,2}^o \text{ y } P_3 = T - y_1 T_{b,1}^o - y_2 T_{b,2}^o \quad (10-8)$$

En estos casos, los coeficientes se calcularon por un procedimiento de mínimos-cuadrados y el valor de  $k$  por tanteo para optimizar el ajuste, obteniendo el mínimo absoluto de la desviación estándar,  $s(P_k)$ , entre los experimentales y los estimados por (10-7). Así, para un valor de  $k$  fijo se busca el grado óptimo de (10-7), haciendo variar  $k$  y repitiendo el proceso de forma ordenada hasta conseguir el mínimo absoluto de  $s(P_k)$ .

En los gráficos de las **figuras (E-1) a (E-28)** se representaron, junto a los puntos experimentales, las curvas de ajuste obtenidas para dos de las cantidades que caracterizan a los equilibrios de las mezclas binarias frente a la concentración del éster. En ellos se destaca, por un lado, lo que podríamos denominar las figuras principales, con las líneas de las cantidades termodinámicas del *ELV*, ofreciendo una comparación cualitativa de las diferentes correlaciones comentadas antes para la *función de Gibbs*  $g^E/RT$  y los coeficientes de actividad  $\gamma_i$ , presentando un color diferente para cada modelo (el **negro** para la ecuación de las *zetas*, el azul para el modelo de *Wilson*, el rojo para *NRTL* y el verde para *UNIQUAC*) para su más fácil identificación. Otras gráficas son las insertadas, que corresponden para cada sistema a los valores experimentales directos y a las curvas de correlación utilizando la (10-7).

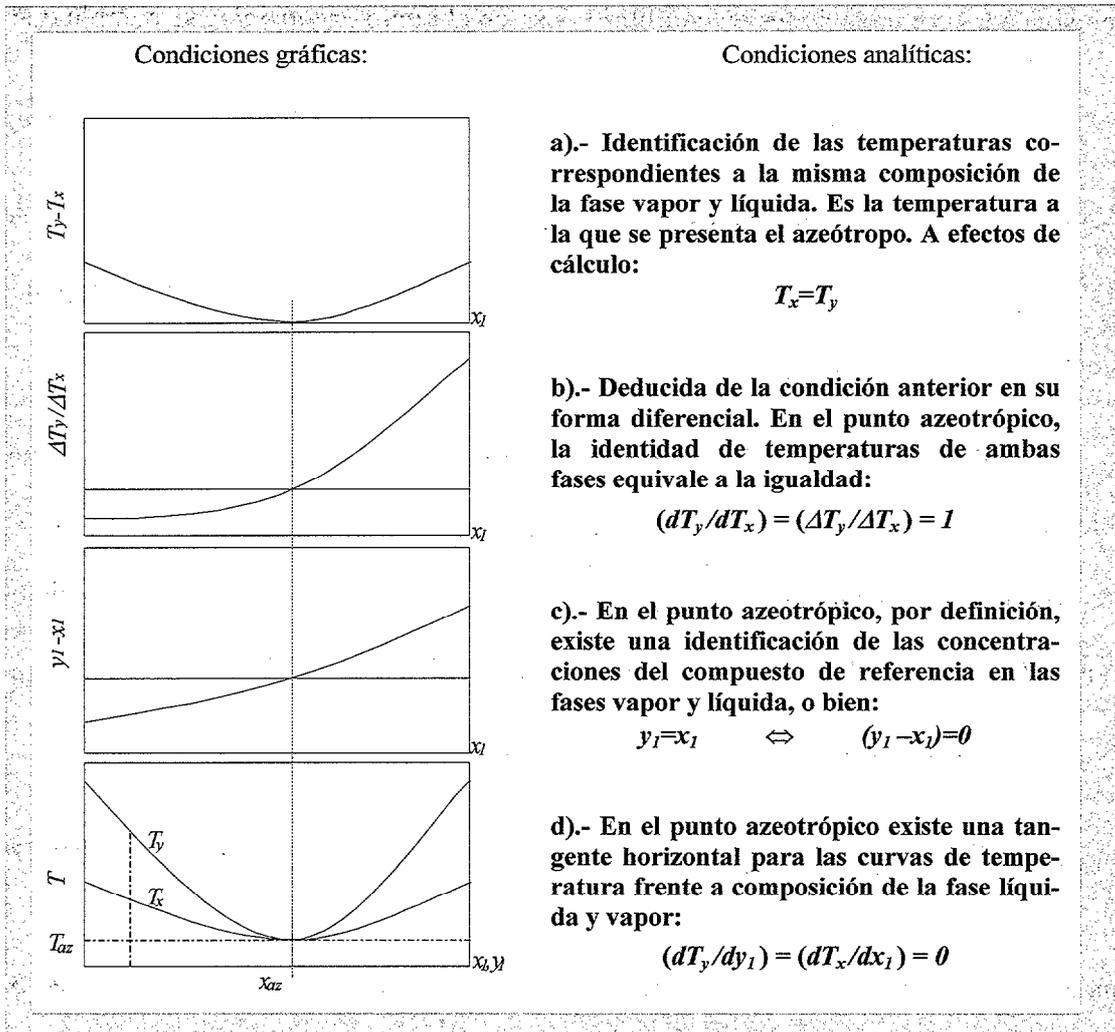
Un análisis global sobre todo las veintiocho mezclas binarias permite resaltar que la mejor correlación de los datos experimentales se lleva a cabo con la ecuación de las *zetas modificada*, siendo muy similares entre sí los resultados que ofrecen los modelos de *Wilson* y *NRTL*. El modelo *UNIQUAC* presenta mejores estimaciones de las  $h^E$  que los otros dos de composición local, pero aún así este modelo estima valores muy alejados de los obtenidos realmente.

### ***10.5. Puntos azeotrópicos de las mezclas que contienen ésteres de propilo***

Ante la dificultad de obtener *exactamente* los *puntos azeotrópicos* de una mezcla durante la fase experimental de equilibrio entre fases, se recurre normalmente a procedimientos gráficos o analíticos utilizando las expresiones de correlación con las descritas en la **sección 10.4** y que son conseguidas para cada una de las mezclas binarias.

Por ello, ante la trascendencia de dichos cálculos parece conveniente recordar, aunque de forma muy concisa y esquemática, las condiciones de contorno que son utilizadas en la determinación de los *puntos azeotrópicos* de las mezclas. Dichas condiciones se presentan en la página siguiente incluyendo también la visualización gráfica del hecho experimental. Utilizando dichas restricciones en los conjuntos de datos de cada una de las mezclas de este trabajo, o mejor a sus correspondientes correlaciones, se consiguen las coordenadas de los puntos singulares. La aplicación de las condiciones indicadas a la ecuación de correlación, como puede ser la **(10-7)**, se observa lo siguiente.

Identificando, de acuerdo a la primera condición, las correlaciones de temperatura que corresponden a cada una de las fases, ya que en el *punto azeotrópico* deben coincidir, se tiene que,



si  $T_x = T_y$  debe cumplirse: 
$$\sum (A_{iz}^i)_x = \sum (A_{iz}^i)_y \quad (10-9)$$

De esta relación se obtendrían los valores de la abcisa que la satisface, o sea, un valor de  $x_{az}$ , cantidad que en la práctica del *equilibrio líquido-vapor* equivale también a plantear la segunda de las condiciones, la b), ya sea en su forma diferencial o en forma de incrementos finitos, es decir la condición

$$\frac{\Delta T_y}{\Delta T_x} = 1$$
 equivale a presentar, 
$$\frac{T - y_1 T_{b,1}^o - y_2 T_{b,2}^o}{T - x_1 T_{b,1}^o - x_2 T_{b,2}^o} = 1 \quad (10-10)$$

La tercera de las condiciones presentadas en el esquema está referida de manera

exclusiva a las composiciones en equilibrio. Así, en el punto *azeotrópico* se cumple que

$$y_1 = x_1 \quad \text{lo que equivale a expresar,} \quad (y_1 - x_1) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \sum A_i z^i = 0 \quad (10-11)$$

ecuación de la cual también se extrae un valor de  $x_{az}$  que debe verificar además a la condición (10-9), que con la (10-10) proporcionaría el valor de la temperatura del punto azeotrópico,  $T_{az}$ , que corresponde al sistema.

La cuarta condición del esquema presentado en la página anterior está dirigida hacia la derivada de la función que se emplea para correlacionar la temperatura con las composiciones, ver **ecuaciones (10-7) y (10-8)**. Por ello, particularizándola como ejemplo a la de  $T_x = \varphi(x_1)$ , donde  $\varphi(x_1)$  es la (10-8), la condición de mínimo para la temperatura en la representación de  $T$  vs  $x_1$  matemáticamente daría lugar a,

$$\text{Planteando } \frac{dT_x}{dx_1} = 0 \quad \text{se consigue que:} \quad T_{b,1}^o - T_{b,2}^o + (1 - 2x_1)\alpha + \frac{x_2}{x_1} k z^2 \beta = 0 \quad (10-12)$$

$$\text{donde: } \alpha = \sum (A_i z^i)_x \quad \text{y} \quad \beta = d\alpha / dz \quad (10-13)$$

Aunque en principio sería suficiente con la aplicación de las condiciones tercera, c) y cuarta, d), las otras dos verifican con una mayor exactitud el cálculo de la *composición* y la *temperatura* del *azeótropo*. Los resultados analíticos deben ser, al menos en la práctica, coincidentes con los obtenidos por interpolación gráfica.

En la literatura existen algunas publicaciones dedicadas exclusivamente a recopilar los puntos singulares o *azeotrópicos* de sistemas en equilibrio entre distintas fases y de manera particular para los *equilibrios líquido-vapor*, tanto de sistemas *isotérmicos* como *isobáricos*. Destacan por su relevante densidad la obra de **Horsley (1973)** con valores estimados en la mayor parte de los casos, sobre todo aquellos que son recopila-

dos a su vez de la obra de Lecat (1949). La más reciente, ya elaborada con soporte informático, es la de Gmehling y col. (1994), que recoge todo lo anterior y ellas van a ser utilizadas aquí con el fin de comparar los valores publicados con los puntos experimentales que se obtienen empleando las exigencias planteadas anteriormente.

Del conjunto de las *veintiocho* mezclas que se han elegido para este estudio, sobre los equilibrios líquido-vapor isobáricos de (ésteres de propilo+alcanos, +alcan-1-ol y +alcan-2-ol), únicamente presentan puntos azeotrópicos a la presión de  $(101,32 \pm 0,02)$  kPa, *doce* de ellas, y cuyas coordenadas se presentan a continuación en la tabla siguiente.

**Tabla (10-4).** Relación de puntos azeotrópicos experimentales encontrados para las mezclas binarias de ( $x_1$ ésteres de propilo+ $x_2$ alcanos, + $x_2$ alcan-1-ol, + $x_2$ alcan-2-ol) medidos a 101.32 kPa

<i><math>x_1</math>metanoato de propilo+<math>x_2</math>heptano</i>	$x_{1,az}=0,787$	$T_{az}=352,20$ K
<i><math>x_1</math>etanoato de propilo+<math>x_2</math>heptano</i>	$x_{1,az}=0,423$	$T_{az}=366,95$ K
<i><math>x_1</math>butanoato de propilo+<math>x_2</math>nonano</i>	$x_{1,az}=0,726$	$T_{az}=414,40$ K
<i><math>x_1</math>metanoato de propilo+<math>x_2</math>etanol</i>	$x_{1,az}=0,482$	$T_{az}=345,12$ K
<i><math>x_1</math>etanoato de propilo+<math>x_2</math>etanol</i>	$x_{1,az}=0,078$	$T_{az}=351,02$ K
<i><math>x_1</math>metanoato de propilo+<math>x_2</math>propan-1-ol</i>	$x_{1,az}=0,852$	$T_{az}=353,20$ K
<i><math>x_1</math>etanoato de propilo+<math>x_2</math>propan-1-ol</i>	$x_{1,az}=0,387$	$T_{az}=367,63$ K
<i><math>x_1</math>propanoato de propilo+<math>x_2</math>butan-1-ol</i>	$x_{1,az}=0,328$	$T_{az}=389,26$ K
<i><math>x_1</math>metanoato de propilo+<math>x_2</math>propan-2-ol</i>	$x_{1,az}=0,570$	$T_{az}=349,42$ K
<i><math>x_1</math>etanoato de propilo+<math>x_2</math>propan-2-ol</i>	$x_{1,az}=0,037$	$T_{az}=355,20$ K
<i><math>x_1</math>metanoato de propilo+<math>x_2</math>butan-2-ol</i>	$x_{1,az}=0,933$	$T_{az}=353,60$ K
<i><math>x_1</math>etanoato de propilo+<math>x_2</math>butan-2-ol</i>	$x_{1,az}=0,423$	$T_{az}=370,77$ K

**Tabla (10-5).** Coordenadas azeotrópicas ( $p, T_{az}, x_{1,az}$ ) de las mezclas binarias ( $x_1$  ésteres de propilo +  $x_2$  alcanos, o +  $x_2$  alcan-1-ol, o +  $x_2$  alcan-2-ol) encontradas en la bibliografía y comparación con los valores experimentales obtenidos de este trabajo.

$x_1$ éster de propilo + $x_2$ alcano ( $x_{1,az,exp}; T_{az,exp}$ )	$x_{1,az}$	T/K	p/kPa	Referencia
$x_1$ metanoato de propilo + $x_2$ heptano (0,786; 352,20)	0,735	351,35	101,32	Lecat (1947)*
$x_1$ etanoato de propilo + $x_2$ heptano (0,423; 366,95)	0,348	304,90	9,62	Gmehling y col (1996)
	0,378	327,80	26,33	Gmehling y col (1996)
	0,421	366,75	101,38	Gmehling y col (1996)
$x_1$ butanoato de propilo + $x_2$ nonano (0,726; 414,40)	-	-	-	-
$x_1$ metanoato de propilo + $x_2$ etanol (0,482; 345,12)	0,482	345,35	101,32	Lecat (1949)*
$x_1$ etanoato de propilo + $x_2$ etanol (0,078; 351,02)	0,080	351,15	101,32	Perelygin y col (1949)*
	0,085	351,35	101,32	Lecat (1949)*
	0,077	351,50	101,32	Ortega y col. (1987)
$x_1$ metanoato de propilo + $x_2$ propan-1-ol (0,852; 353,20)	0,957	353,90	101,32	Lecat (1949)*
	0,863	353,75	101,32	Gmehling y col. (1994)
$x_1$ etanoato de propilo + $x_2$ propan-1-ol (0,387; 367,63)	0,377	368,00	101,32	Mato y col. (1984)*
	0,370	367,35	101,32	Park y col. (1972)*
	0,390	367,70	101,32	Ortega y col. (1987)*
	0,390	367,85	101,32	Pick y col. (1959)*
	0,380	367,85	101,32	Lewell y col. (1967)*
	0,370	367,85	101,32	Lecat (1949)*
$x_1$ propanoato de propilo + $x_2$ butan-1-ol (0,328; 389,26)	0,381	367,88	101,32	Smirnova (1959)*
	-	-	-	-
$x_1$ metanoato de propilo + $x_2$ propan-2-ol (0,570; 349,42)	0,5480	349,05	101,32	Lecat (1949)*
$x_1$ etanoato de propilo + $x_2$ propan-2-ol (0,933; 353,60)	-	-	-	-
$x_1$ metanoato de propilo + $x_2$ butan-2-ol (0,037; 355,20)	-	-	-	-
$x_1$ etanoato de propilo + $x_2$ butan-2-ol (0,423; 370,77)	0,3920	370,45	101,32	Lecat (1949)*
	0,805	313,00	10,40	Shakhud y col. (1972)*

\*Referencias extraídas de Gmehling y col. (1994)

En la **tabla (10-5)** se ha llevado a cabo una recopilación de puntos singulares extraídos de las *bases de datos azeotrópicos* antes mencionadas, junto a otras referencias individuales encontradas en la bibliografía internacional, y donde también se han escrito los valores experimentales de este trabajo, su análisis merece algún comentario.

En ninguna de las referencias se encontraron valores de *azeótropos* para las siguientes mezclas ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ nonano), ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol), ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol), ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol), si bien dichos puntos fueron encontrados en nuestra experimentación. Por el contrario, la literatura presenta bastantes datos a presión atmosférica de algunas de las otras mezclas, como las de (etanoato de propilo+heptano), (etanoato de propilo+etanol) y sobre todo de (etanoato de propilo+propan-1-ol). En su gran mayoría, los valores de la literatura corresponden a investigaciones llevadas a cabo hace años, siendo los **más recientes** aquellos valores determinados por **Gmehling (1996)**. A pesar de la antigüedad de muchos de los valores encontrados, las diferencias que se presentan con relación a los *azeótropos* obtenidos en este trabajo no son significativas. Es preciso destacar que los *azeótropos* propuestos por **Lecat (1949)**, recogidos, como se ha mencionado, en su mayoría también en la obra de **Gmehling y col. (1994)**, son valores estimados y en todos los casos deben ser considerados únicamente de referencia, casualmente son los que presentan las mayores discrepancias.

Retomando ahora aquí la presentación que se llevó a cabo con las presiones de vapor de las sustancias puras, por el interés que ofrece el uso de las cantidades termodinámicas referidas a una base adimensional, en las **figuras (10-12)** a la **(10-14)** se muestran los puntos *azeotrópicos* experimentales y los encontrados en la literatura recogida

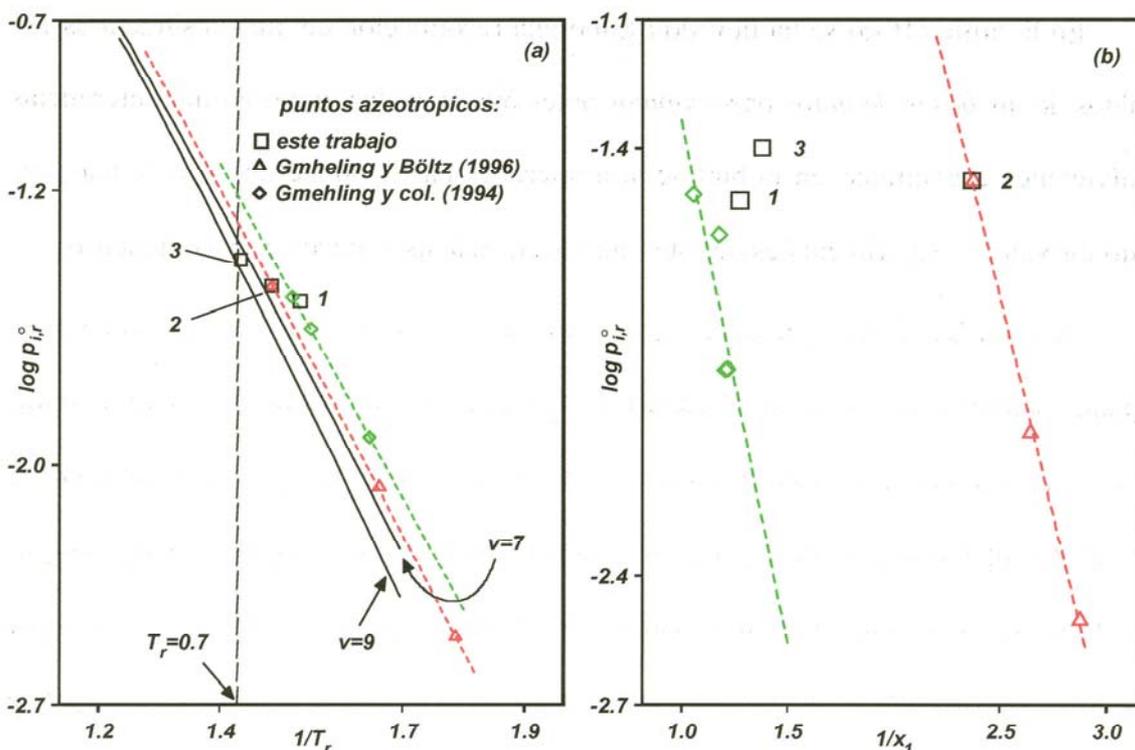


Figura (10-12a,b). (a) Representación de las rectas de presión de vapor (línea continua en negro), puntos y líneas azeotrópicas en coordenadas reducidas para (*ésteres de propilo+n-alcanos*), definidas empíricamente como  $\{x_1C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7+x_2C_vH_{2v+2}\}$ . (en verde), puntos y línea azeotrópica para la mezcla ( $x_1$ etanoato de etilo+ $x_2$ heptano),  $\log p_{i,r}^o=2,4213-3,369/(T_r-0,126)$ ; (en rojo), puntos y línea azeotrópica para la mezcla ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ heptano),  $\log p_{i,r}^o=2,3047-2,0190/(T_r-0,139)$ . Los números indican puntos azeotrópicos de: 1, ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ heptano); 2, ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ heptano) y 3, ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ heptano). (b), Representación de los puntos singulares considerando la concentración del éster y rectas de regresión, (en verde), para ( $x_1$ etanoato de etilo+ $x_2$ heptano) y (en rojo), para ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ heptano).

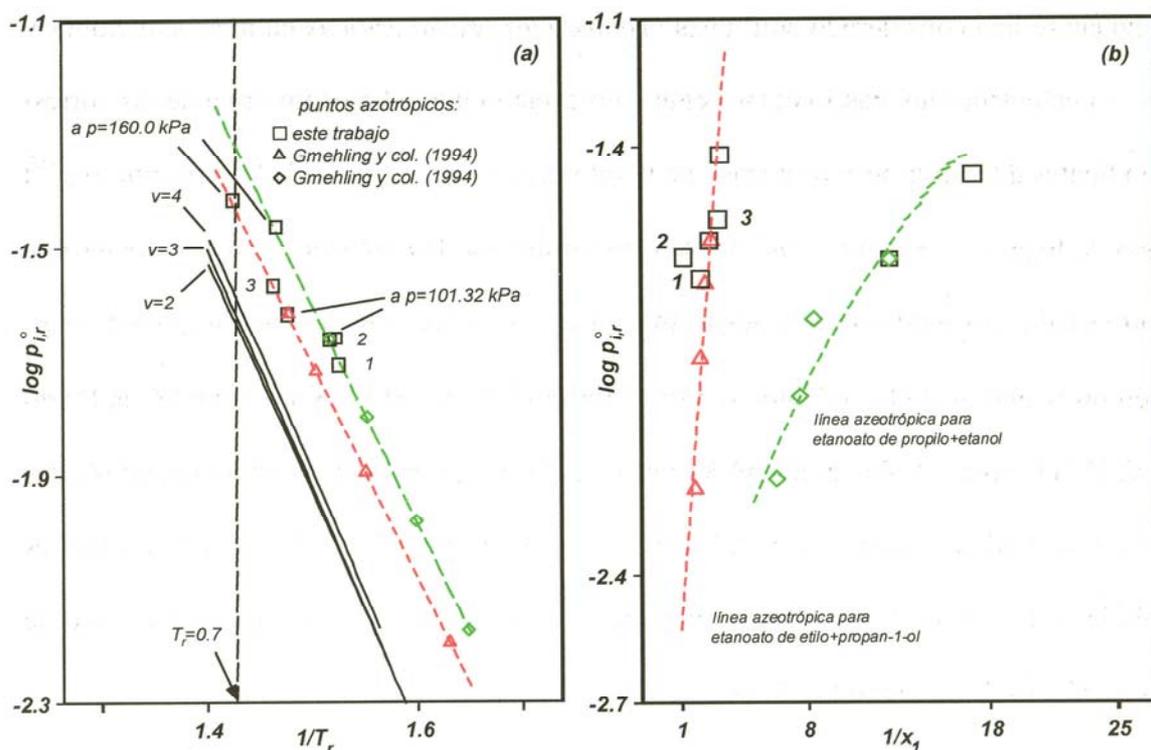
en la **tabla (10-5)**, pero ahora utilizando convenientemente las coordenadas reducidas. Se han realizado tres parejas de figuras, un par dedicada a los *n-alcanos*, otra a los *alcan-1-ol* y la última a los *alcan-2-ol*, y todas ellas con los *ésteres de propilo* de este trabajo. En la primera figura de las tres series, la **(a)**, se muestra, junto a las rectas de presión de vapor de los compuestos indicados antes (*en negro*), los puntos *azeotrópicos* con las coordenadas individuales que aparecen en la **tabla (10-5)** pero presentadas en coordenadas de la forma  $(1/T_r, \log p_{i,r}^o)$ . Para conseguir las propiedades reducidas de las

mezclas se han considerado aquí unas *propiedades pseudocríticas* para las soluciones y fueron calculadas aplicando como regla de mezclado la media geométrica de las correspondientes a los compuestos puros que la integran, o sea,  $T_{cij}=(T_{ci}T_{cj})^{1/2}$  y  $p_{cij}=(p_{ci}p_{cj})^{1/2}$ ; Esto da lugar a que  $\omega_{ij}=(\omega_i+\omega_j)/2$ . De esta forma, con los valores de los *azeótropos* de este trabajo se establece una correlación lineal, una *línea azeotrópica*, utilizando también otros puntos de los mismos sistemas binarios cuyos datos se presentan en la literatura. En las notas al pie de las gráficas se recogen las ecuaciones correspondientes a las *líneas azeotrópicas* que han podido ser trazadas, la expresión calculada para ellos es idéntica a la de *Antoine* pero en coordenadas reducidas, que ya se utilizó en el caso de las presiones de vapor de las sustancias puras.

La segunda de cada una de las figuras de la serie, la **(b)**, recoge la representación de otra de las cantidades características del *punto azeotrópico*, la *concentración*, o sea son representaciones de  $(1/x_{az}, \log p_{i,r}^o)$ .

Específicamente, en las **figuras (10-12a,b)** se muestran las líneas de presión de vapor del *heptano* y *nonano* y la *línea azeotrópica* del (*etanoato de propilo+heptano*); por falta de datos de otros sistemas no han podido dibujarse las líneas correspondientes a las otras mezclas *azeotrópicas* de los *ésteres de propilo* con los hidrocarburos saturados. En la obra de **Gmehling y col. (1994)** se encontraron valores *azeotrópicos* de (*etanoato de etilo+heptano*) aunque en diferentes condiciones, pero que han sido incluidos en ambas gráficas para reflejar la bondad de los valores obtenidos en este trabajo considerando la cadena del *éster de alquilo*.

En la **figura (10-13a,b)** se recoge la representación de los *azeótropos* de los sistemas (*ésteres de propilo+alcan-1-ol*, desde el *etanol* al *butanol*), y las líneas de presión

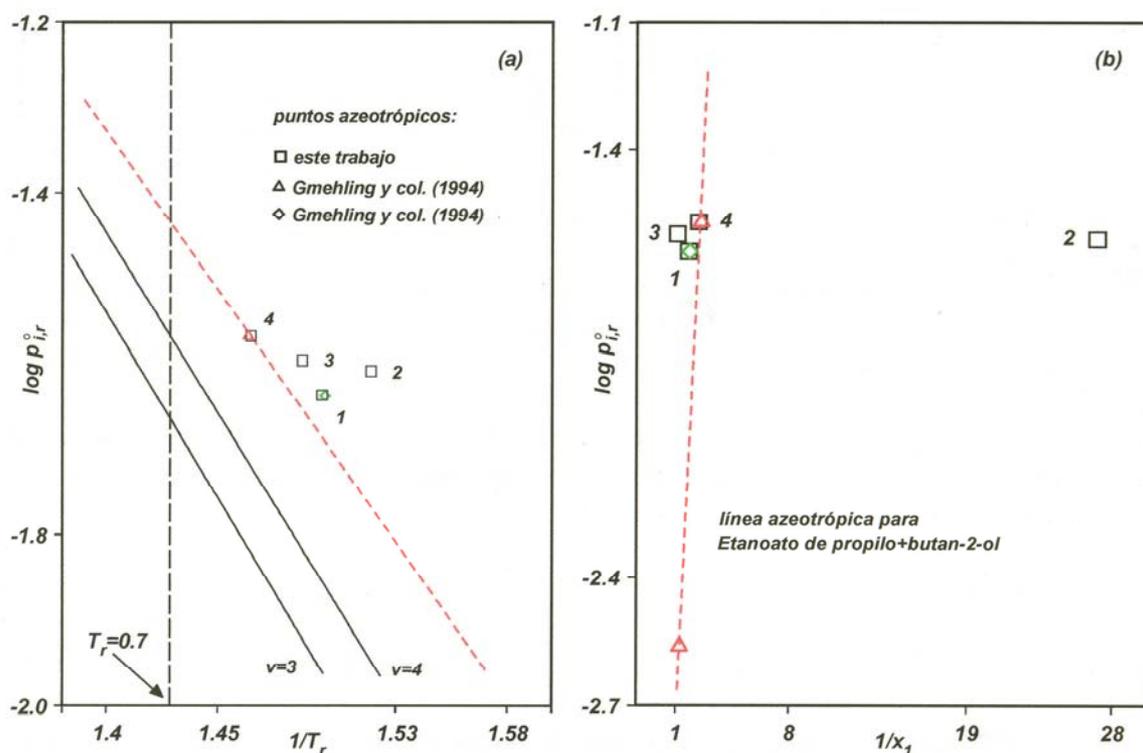


**Figura (10-13a,b).** (a), Representación de las rectas de presión de vapor (línea continua en negro), puntos y líneas azeotrópicas en coordenadas reducidas para (ésteres de propilo+alcan-1-ol),  $\{x_1C_uH_{2u-1}COO C_3H_7+x_2C_vH_{2v+1}(OH)\}$ . (en verde), puntos y línea azeotrópica para la mezcla ( $x_1$ etanoato de propilo + $x_2$ etanol),  $\log p_{i,r}^o=5,863-6,239/(T_r-0,170)$ ; (en rojo), puntos y línea azeotrópica para la mezcla ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol),  $\log p_{i,r}^o=4,698-4,779/(T_r-0,08)$ . Los números indican puntos azeotrópicos de: **1**, ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ etanol); **2**, ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol) y **3**, ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol). (b), Representación de los puntos singulares en función de la concentración azeotrópica del éster y rectas de regresión (en verde), para ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ etanol), (en rojo), ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol).

de vapor de los mismos alcanoles. En este caso, además de los valores obtenidos a la presión de 101,32 kPa, se han incluido otros de (etanoato de propilo+etanol, +propan-1-ol) a la presión de 160,0 kPa. La correspondencia que refleja con datos de sistemas análogos en la representación de  $\log p_{i,r}^o$  vs  $1/T_r$  es excelente permitiendo conseguir una buena línea azeotrópica. En la **figura (10-13b)** el punto correspondiente a la línea de (etanoato de propilo+etanol) impide conseguir una línea recta en la unión de los azeótropos de dicha mezcla debido al valor tan insignificante de la concentración de éster,

ocho centésimas de fracción molar, que provoca una cifra excesiva en la abscisa,  $1/x_1$ .

Por último, las **figuras (10-14a,b)** muestran, como en el caso anterior, las líneas de presión de vapor de los *alcan-2-ol* y los *puntos azeotrópicos* de los sistemas de la **tabla (10-5)**. Únicamente se ha podido determinar la *recta azeotrópica* para la mezcla (*etanoato de propilo+butan-2-ol*) al encontrar en la literatura un *azeótropo* de dicho sistema a baja presión, determinado por **Shakhud y col. (1972)**, ver **Gmehling y col. (1994)**. La concordancia de los valores de este trabajo y los de la literatura es buena.



**Figura (10-14a,b).** (a), Representación de las rectas de presión de vapor (línea continua en negro), puntos y líneas azeotrópicas en coordenadas reducidas para (*ésteres de propilo+alcan-2-ol*),  $\{x_1C_uH_{2u-1}COO C_3H_7+x_2CH_3(CH_2)_{v-3}(OH)CH_3\}$ . (en rojo), línea azeotrópica para la mezcla ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol),  $\log p_{i,r}^o=4,698-4,779/(T_r-0,08)$ . Los números indican puntos azeotrópicos de: 1, ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol); 2, ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol); 3, ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol); y 4, ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol). (b), Representación de los puntos singulares en función de la concentración azeotrópica del éster y recta de regresión (en rojo), para ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol).

## 11. ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES DE ELV

En este capítulo de la *Memoria* se desarrollará un análisis de los resultados experimentales que ha sido obtenidos para los *ELV* isobáricos de todos los sistemas binarios (*ésteres de propilo+alcanos*, *+alcan-1-ol*, *+alcan-2-ol*), que fueron medidos en nuestro laboratorio y cuyos valores se recogen en el *apéndice E*. Con el fin de presentar el estudio de una forma ordenada, ya que es necesario considerar un volumen muy denso de datos de *equilibrio líquido-vapor* y también de otras *propiedades termodinámicas* para las *veintiocho* mezclas, es conveniente estructurarlo separando el análisis en varias secciones de acuerdo con la naturaleza del segundo componente de los sistemas. En la primera sección se recogen los comentarios sobre los resultados de un conjunto de *ocho* sistemas binarios (*ésteres de propilo+n-alcanos*,  $C_7, C_9$ ) y sobre los cuales ya se han establecido algunas consideraciones en 10.3. En la segunda sección se presenta el análisis sobre las mezclas de *alcanoles primarios*, las *doce* de (*ésteres de propilo +alcan-1-ol*,  $C_2-C_4$ ), y en la tercera y última sección se dedicará a las *ocho* mezclas que contienen a los *alcanoles secundarios* (*ésteres de propilo+alcan-2-ol*,  $C_3, C_4$ ).

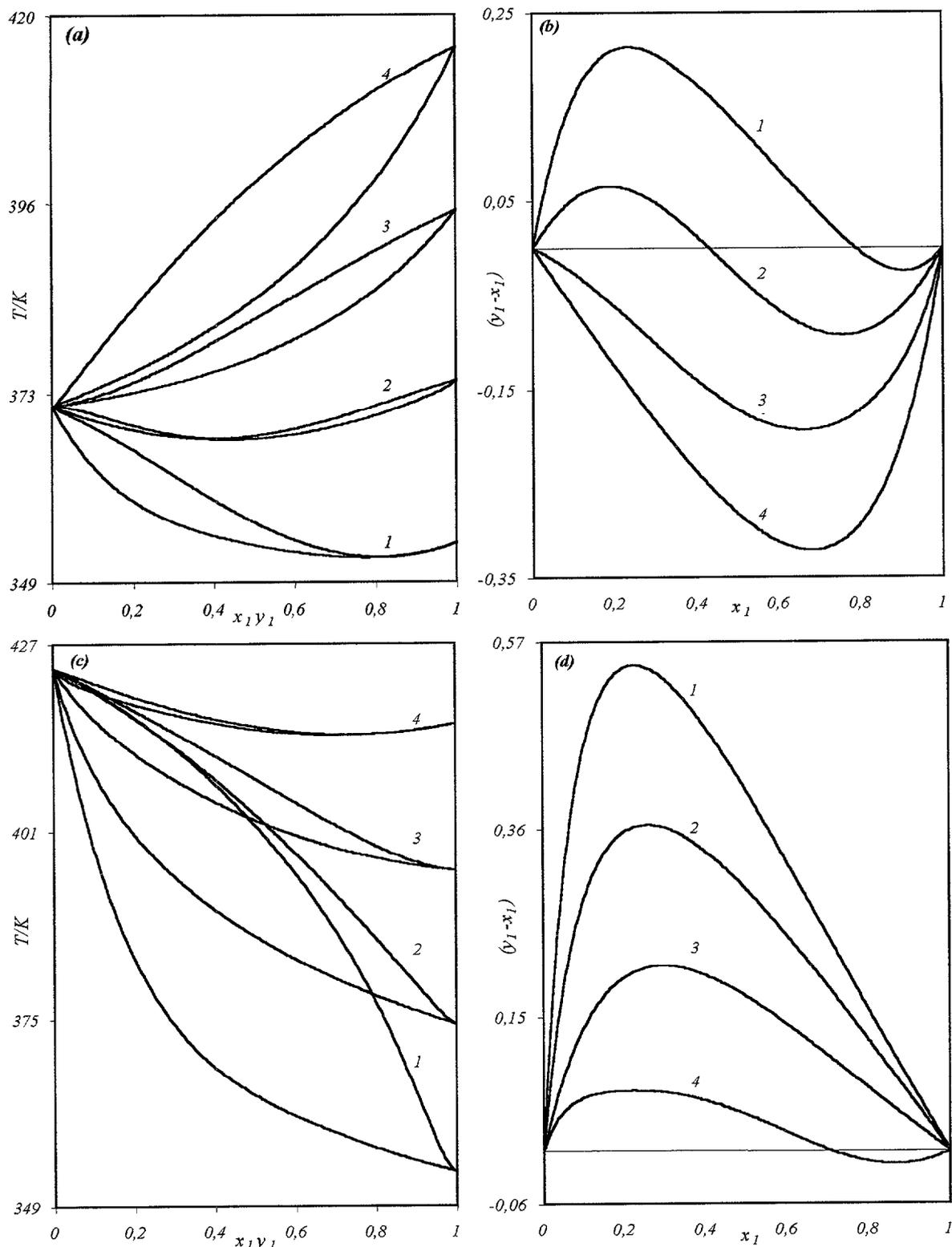


### 11.1. Análisis de los ELV isobáricos de los sistemas (*ésteres de propilo+n-alcanos*)

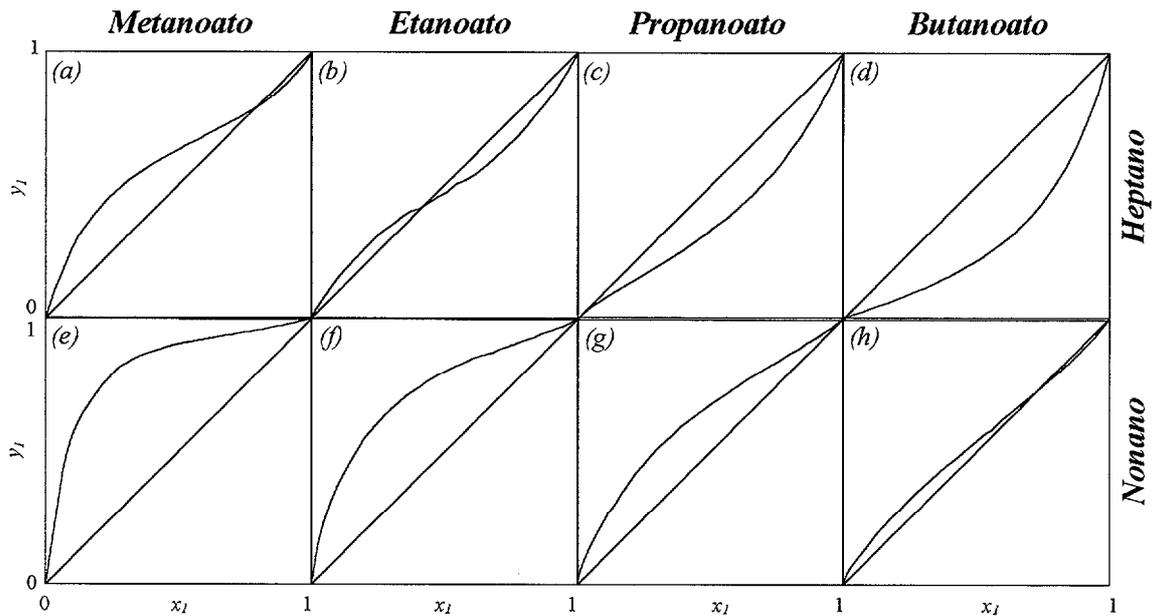
En la *sección 10.3* se presentó una descripción con un modelo estructural reflejado en los diagramas de las *figuras (10-10) y (10-11)*, establecido sobre una hipótesis de comportamiento para las mezclas (*ésteres de propilo+n-alcanos*) y teniendo en cuenta los resultados experimentales de los *volúmenes* y las *entalpías* de exceso para las mismas. Por otro lado, los resultados de los *equilibrios líquido-vapor* de este conjunto de mezclas, fueron recogidos en las *tablas (E-1) a la (E-28)* incluyendo a las gráficas más

representativas de los *ELV*. Sin ser intencionada la repetición, situaremos de nuevo en la página siguiente la representación de los valores medidos a través de sus curvas de ajuste empleando la *ecuación de las zetas* y los coeficientes que se recogen en las correspondientes **tablas** de valores, **(E-1b)** a **(E-28b)**. En la columna de la izquierda de la **figura (11-1)** se representan las curvas de  $T$  vs  $x_1$  o  $y_1$ , y en la de la derecha las de  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$ , para las mezclas del *heptano* y del *nonano*, respectivamente, observándose la buena regularidad de las mismas en base al tipo de sustancias que intervienen. Esta regularidad de resultados, chequeado a través de este tipo de representaciones está siendo una característica común a los trabajos de nuestro grupo de investigación, llegándose a tomar como un índice de calidad de la experimentación de los equilibrios considerando un conjunto de sistemas homólogos.

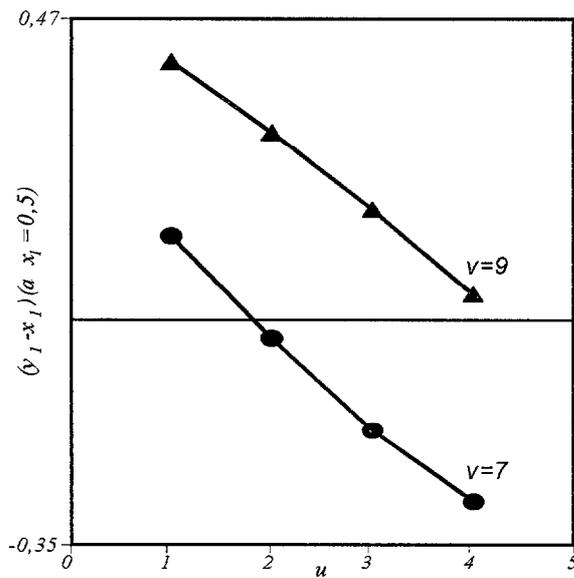
También y como en otros trabajos anteriores, en la figura siguiente, la **(11-2)** se ha construido con las mismas correlaciones de ajuste de las **figuras (10-1b y d)**, la *representación matricial* de  $y_1$  vs  $x_1$ , para las ocho mezclas binarias de cuatro *ésteres* (desde el *metanoato* al *butanoato*) de *propilo* con los dos *n-alcanos*, *heptano* y *nonano*. En el conjunto se aprecia, tanto por columnas como por filas, e incluso a través de la diagonal, la existencia de una determinada “*ley o relación de formas*” como función de la cadena del *éster de propilo* (por columnas) y de la del *hidrocarburo* (por filas). De manera más concreta, al fijarnos en la situación del *azeótropo* de la mezcla (*metanoato de propilo+heptano*) aquel evoluciona con la cadena del *éster* hacia *fracciones molares* más bajas del *alcanoato* hasta desaparecer por completo en el sistema binario (*butanoato de propilo+heptano*). Dicha evolución no resulta tan clara de arriba a abajo, o sea por filas, al no estar incluidas las mezclas con *n-octano*.



**Figura (11-1).** Representación de las cantidades  $T$  vs  $x_1$  o  $y_1$  y de  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$  obtenidas experimentalmente y curvas de ajuste de las mezclas binarias (ésteres de propilo+alcanos). (a) y (b), Representación para las mezclas binarias  $\{x_1 C_{u-1} H_{2u-1} COOC_3 H_7 + x_2 C_7 H_{16}\}$ . (c) y (d), Representación para las mezclas binarias  $\{x_1 C_{u-1} H_{2u-1} COOC_3 H_7 + x_2 C_9 H_{20}\}$ .



**Figura (11-2).** Representación "matricial" de las curvas de ajuste de  $y_1$  vs  $x_1$  obtenidas con la ecuación de las "zetas" para los *ELV* de ocho sistemas binarios ( $x_1$  ésteres de propilo +  $x_2$  heptano, + nonano).

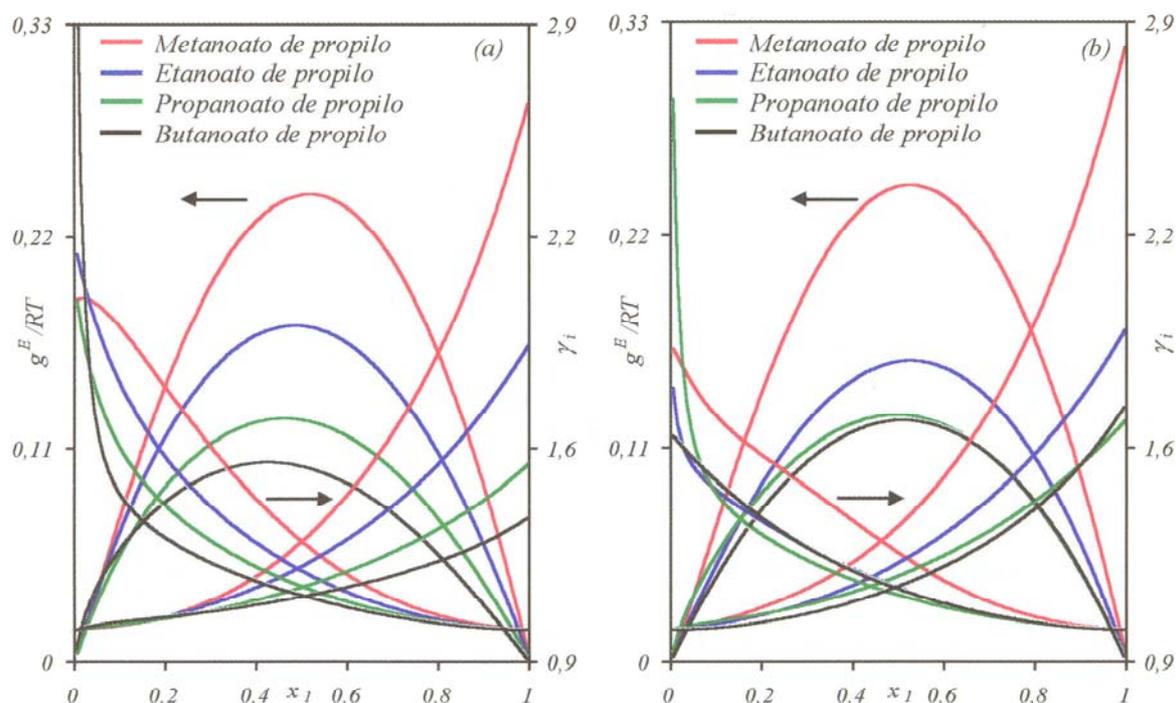


**Figura (11-3).** Representación de las cantidades equimolares de  $(y_1 - x_1)$  vs  $u$ , siendo  $u$  el número de carbonos de la parte caboxilica del éster de propilo,  $C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7$ .

Además del interés que ofrece esta "matriz" de representaciones, por la posible regla que puede sugerir, no debe olvidarse que las gráficas de  $y_1$  vs  $x_1$  son de gran utilidad en los estudios de destilación. Como se indicó antes, en nuestro grupo se viene realizando un análisis detallado de este tipo de representaciones y su relación con parámetros característicos de las mezclas, incluyendo la dependencia con la natu-

raleza de los compuestos que la integran. Esto solo será posible cuando se disponga de datos de *equilibrio liquido-vapor* de mezclas pertenecientes a series completas de com-

puestos orgánicos homólogos. La regularidad comentada es uno de los aspectos destacados, que podrían establecerse para mejores logros en futuros estudios sobre la modelización de los *ELV* de esas mezclas binarias, al referirse a cantidades que presentan una relación directa y sencilla con la cadena de las sustancias. Este hecho puede verificarse parcialmente en la **figura (11-3)** donde se recogen las cantidades equimolares de  $(y_1-x_1)$  en función del número de carbonos de la parte *ácida o caboxilica* del *éster de propilo*, apreciándose que las diferencias de concentración de las fases en equilibrio disminuyen de manera cuasilínea con la cadena del *alcanoato* y aumentan con la cadena del hidrocarburo. Lo más significativo de esta variación es que, una representación análoga pero utilizando otras propiedades termodinámicas de las mismas mezclas, como son las incluidas en este trabajo, de *volúmenes* y de *entalpías* molares de exceso, **figuras (10-8a)**



**Figura (11-4).** Representación de las curvas de ajuste con la ecuación de las zetas de datos de coeficientes de actividad y *función adimensional de Gibbs*,  $g^E/RT$ , obtenidas de los equilibrios líquido-vapor de las mezclas binarias ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ alcanos). (a), ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ heptano); (b), ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ nonano).

y (10-9a) indican también una pendiente negativa con el aumento del peso molecular del éster, confirmando el modelo de solución explicado en 10.3.

Centrémonos ahora en los resultados de las cantidades termodinámicas derivadas del equilibrio, calculadas a partir de los valores de experimentación directa. En la figura (11-4a y b) se representan las curvas de los coeficientes de actividad  $\gamma_i$ , y de la función de Gibbs adimensional,  $q^g = g^E/RT$ , con relación a la concentración del correspondiente éster y que fueron determinadas con la ecuación de las zetas. Esta representación se acompaña con la de los valores equimolares de dicha cantidad adimensional  $q^g$  frente, como se viene observando en casos anteriores, al número de carbonos de la parte ácida del éster de propilo, figura (11-5). La disminución de dicha cantidad parece también evidente, aunque ahora no sea tan clara la separación uniforme entre las curvas de los *n*-alcanos. En este caso se aprecia un cruce, no justificable en principio al pasar del heptano al nonano, por lo que se piensa más bien en la existencia de algún error experimental y que resulta inapreciable en la práctica, pero que repercute de forma importante en el cálculo de  $q^g$ . En base a ello resulta difícil presentar una conclusión concreta para estas mezclas debido a la escasez de datos de la función de Gibbs para los sistemas considerados y probablemente también por la cierta aleatoriedad de alguno de los

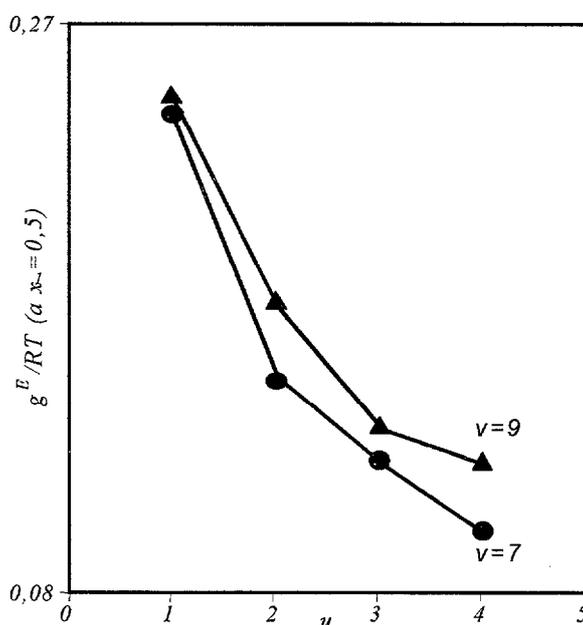


Figura (11-5). Representación de los valores equimolares de la función adimensional de Gibbs,  $g^E/RT$  para las mezclas binarias  $\{x_1C_{u-1}H_{2u-1}COO C_3H_7+x_2C_7H_{16} +x_2C_9H_{20}\}$ .

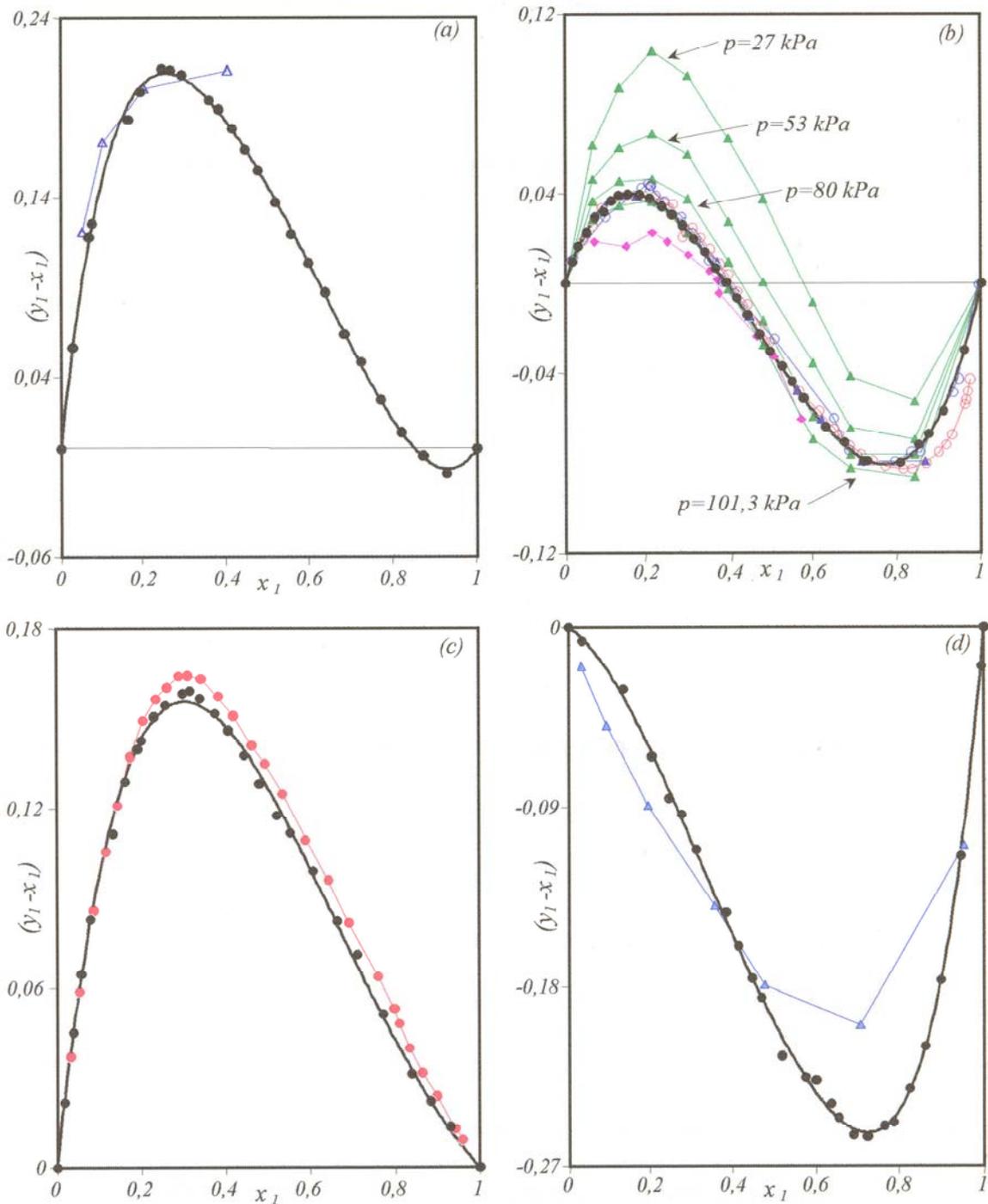
valores encontrados como se comentaba, por las pequeñas diferencias experimentales.

### **11.2. Análisis de los ELV isobáricos de los sistemas (ésteres de propilo+alcan-1-ol)**

Se incluye aquí un análisis de los datos de *ELV* para los sistemas (*ésteres de propilo+alcan-1-ol*) pero considerando únicamente a los sistemas binarios que contienen a los *alcanoles* normales, desde el *etanol* al *butanol*. El esquema de presentación será similar al de la sección anterior para los *n-alcanos*. Sin embargo, en este caso abordaremos en primer lugar una comparación de los resultados experimentales presentados en la **sección 10.4** con los de la literatura, ya que en un apartado inicial de esta *Memoria*, **sección 1.2**, se presentó la información encontrada en la bibliografía y allí ya se dio cuenta de la calidad de los resultados de otros autores, donde incluso algunos de los sistemas presentados entonces en las **figuras (1-1)** no cumplían uno de los métodos de consistencia termodinámica, **Fredenslund y col. (1977b)**, lo que sí se verificó para los valores de las mismas mezclas que se consiguieron para este trabajo, tal como se mostró en las tablas de la **sección 10.4**. Por ello, utilizando las mismas figuras mencionadas, se superpondrán, **en negro**, los puntos y las curvas correspondientes que han sido obtenidas en esta investigación para los mismos sistemas, con el fin de comparar primero nuestros valores con los ya publicados y considerados en la bibliografía internacional.

Así, En la **figura (11-6a-d)** se muestra la comparación entre los valores y las curvas de correlación de las cantidades  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$  para los diferentes sistemas (*ésteres de propilo+alcanoles*) y los de la literatura. En la **figura (11-6a)** se comparan nuestros datos y la curva experimental obtenida con los coeficientes de la **tabla (E-4b)** junto a la de **Mozzhukhin y col. (1967)\*** para la mezcla (*metanoato de propilo+propan-1-ol*), donde

\* Gmehling y col. (1977)



**Figura (11-6).** Comparación de los puntos y curvas experimentales (●—●) con los de la bibliografía para las cantidades  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$  obtenidas para las mezclas (ésteres de propilo+alcan-1-ol). (a), para  $(x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol), ( $\Delta$ ) de Mozzhukhin y col. (1967)\*; (b), para  $(x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol), ( $\blacktriangle$ ) de Smirnova y col. (1959)\*, ( $\circ$ ) de Mato y col. (1984), ( $\circ$ ) de Ortega y col. (1987), ( $\blacktriangle$ ) de Pick y col. (1951)\*, ( $\blacklozenge$ ) de Park y col. (1978)\*; (c), para  $(x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol), ( $\bullet$ ) de Ortega y col. (1987); (d), para  $(x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol), ( $\blacktriangle$ ) de Mozzhukhin y col. (1967)\*.

\* Gmehling y col. (1977)

se observa una aceptable concordancia de nuestra curva con los tres primeros puntos de ese autor, alejándose bastante el cuarto y último. De los sistemas (*ésteres de propilo+alcan-1-ol*), el más investigado por otros grupos es el de (*etanoato de propilo+propan-1-ol*); nuestros datos (**en negro**) coinciden bastante bien con los de **Mato y col. (1984)** (O) en todo el rango de concentraciones y también es aceptable la concordancia con los de **Smirnova (1959)\*** (▲) a la misma presión de trabajo de *101,32 kPa* y con los de **Pick y col. (1978)\*** (▲). Sin embargo, los datos presentados en este trabajo ofrecen una cierta discrepancia con otros anteriores de **Ortega y col. (1987)** (O), determinados en este mismo laboratorio hace años, principalmente en la zona de concentraciones de éster  $x_1 > 0,75$ , lo cual se debe posiblemente debido a la diferencia de calidad del éster de propilo, sustancia que se impurifica con cierta facilidad. Por último, nuestros datos para el mismo sistema no admiten comparación alguna con los de **Park y col. (1978)\*** (◆) ya que, además de presentarse un estudio incompleto tal y como se observa en la representación, la distribución de los valores de  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$  resulta bastante irregular. En las mezclas de las **figuras (11-6c)** la comparación de los valores actuales con los publicados por **Ortega y col. (1987)** para la mezcla de (*etanoato de propilo+butan-1-ol*) es buena. Por el contrario, la del sistema binario (*propanoato de propilo+propan-1-ol*), situada en la **figura (11-6d)** da a entender diferencias importantes con los de **Mozhukhin y col. (1967)\***, coincidiendo casualmente solo algunos puntos experimentales discretos. Para el caso de la mezcla (*etanoato de propilo+propan-1-ol*) de la **figura (11-6b)**, puede llevarse a cabo una forma de representación alternativa, como se recoge en la **figura (11-7)** con la *función de energía de Gibbs*,  $q^g = g^E/RT$  en la forma de  $q^g/x_1x_2$  para todos los conjuntos de datos de la literatura y los de este trabajo. Este tipo de repre-

---

\* Gmehling y col. (1977)

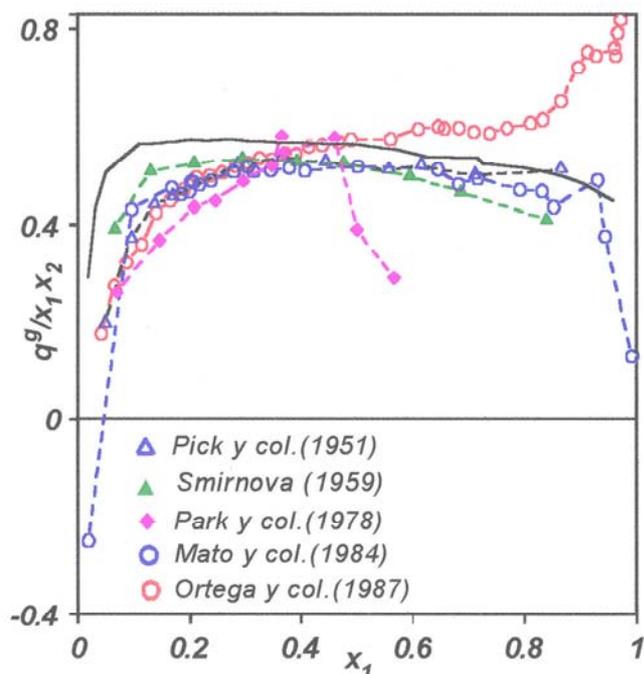


Figura (11-7). Comparación de valores experimentales (línea continua) y los de la literatura para la función adimensional de Gibbs vs concentración de éster, para la mezcla binaria ( $x_1$ etanoato de propilo +  $x_2$ propan-1-ol).

va y col. (1959)\* y a los de Pick y col. (1951)\*. Como resumen, después de la comparación cualitativa realizada, pueden globalizarse las apreciaciones hechas en un principio considerando que los datos experimentales aportados en este trabajo de investigación para las mezclas (ésteres de propilo + alcan-1-ol) son de buena calidad en todo el conjunto de los doce sistemas binarios con los cuatro primeros ésteres de propilo y los tres alcanos normales, siendo también aceptable la situación de las curvas obtenidas para algunos de los sistemas aportados por la literatura, que resultan bastante coincidentes con los aportados en esta Memoria.

En una segunda parte de esta misma sección resulta procedente, como también se realizó en la sección anterior para los *n*-alcanos, realizar un análisis puramente cualitativo y/o gráfico, mostrando un conjunto de representaciones con la superposición de las

representaciones es muy sensible a los errores que puedan presentarse por muy pequeños que estos sean.

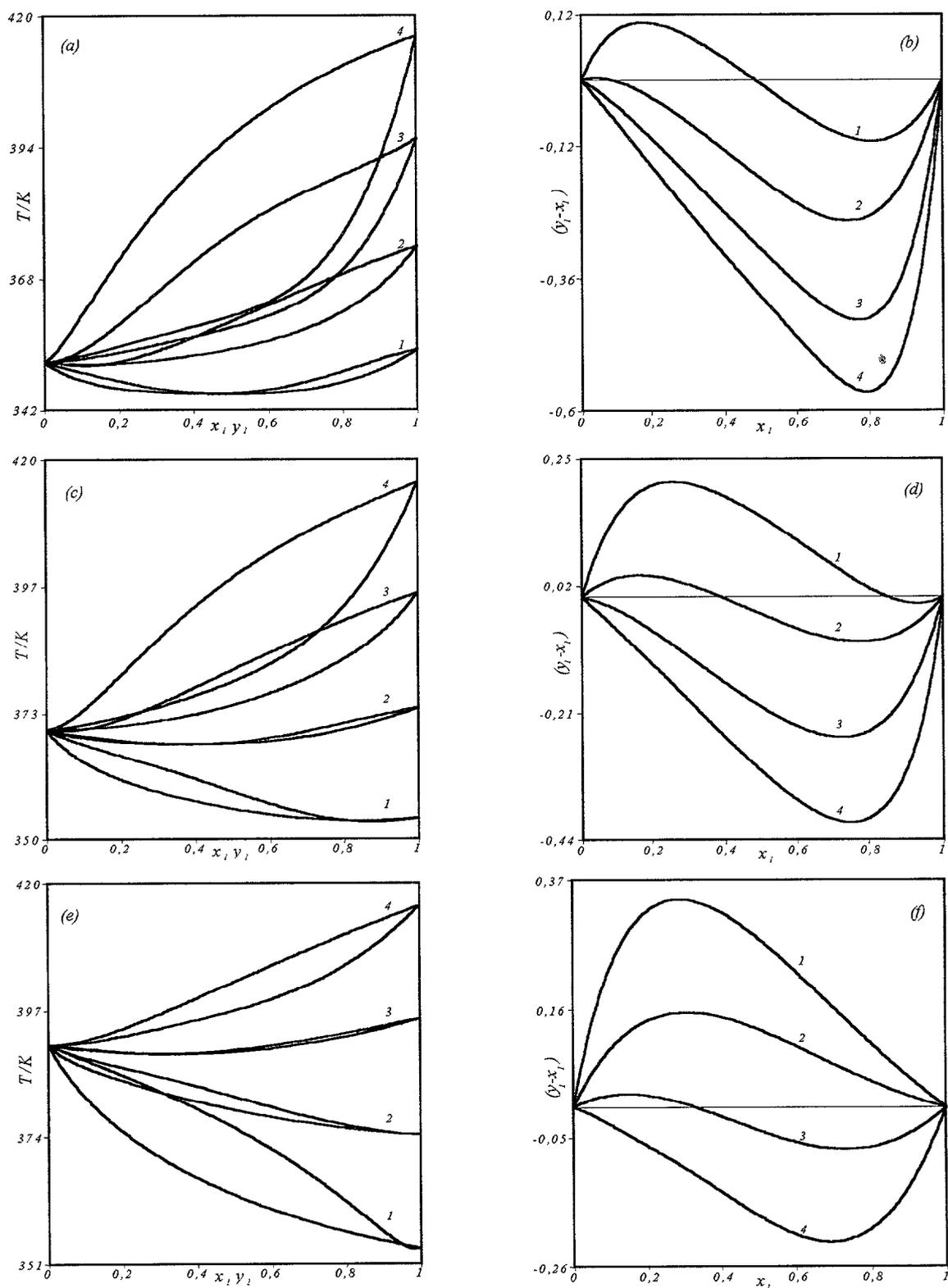
En esta gráfica se aprecian de nuevo las anomalías ya comentadas de los datos de Park y col. (1978)\* y las discrepancias de nuestros valores (línea continua en negro), con los de Mato y col. (1984) y con los de Ortega y col. (1987) en zonas de concentraciones extremas de etanoato de propilo, resultando una distribución casi paralela a los datos de Smirnova y col. (1959)\* y a los de Pick y col. (1951)\*.

\* Gmehling y col. (1977)

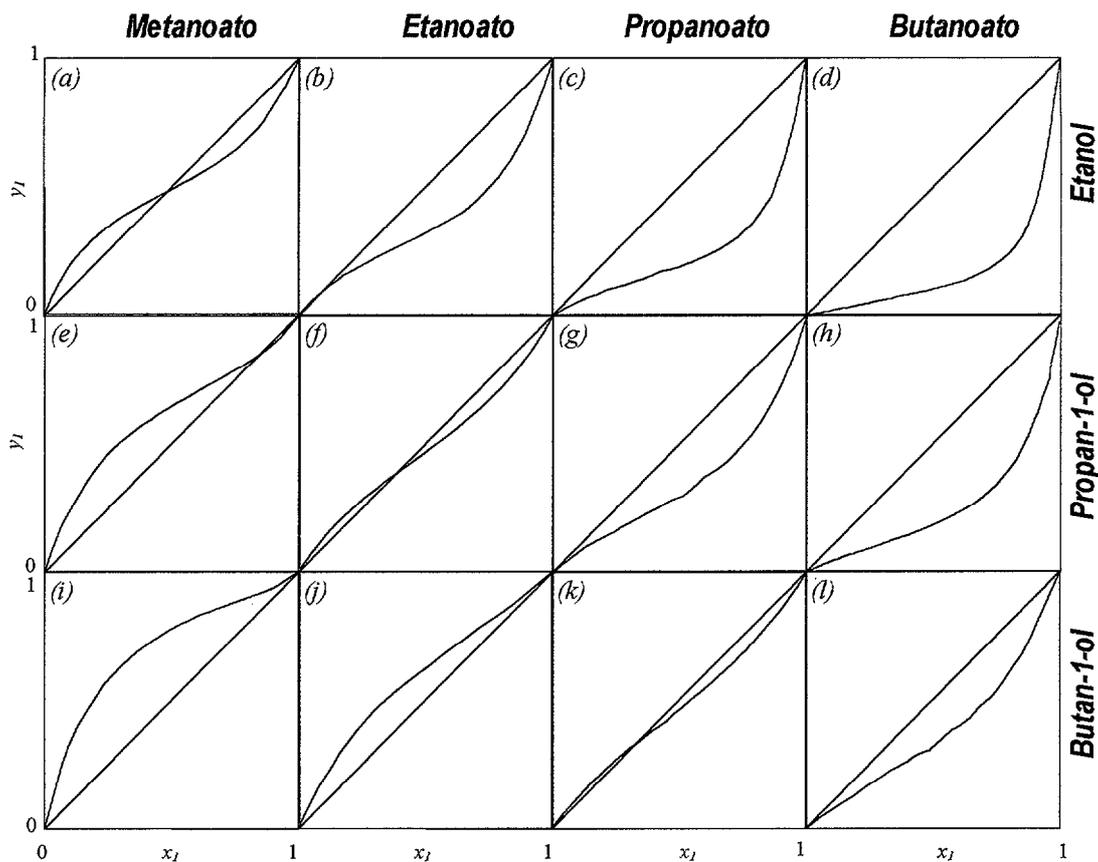
curvas que corresponden a las cantidades características de los *ELV* y teniendo en cuenta la clase o naturaleza química del sistema binario. De esta forma al menos, pudiera clarificarse la variación de la cantidad estudiada y el tamaño de los compuestos que integran la mezcla. Este hecho, que viene señalándose en otras partes de la *Memoria*, es uno de los temas de estudio y de presentación en los artículos de nuestro grupo para las mezclas en estudio y ofrece un interés creciente, porque la variación regular de las propiedades incidiría, según nuestro criterio, en un mejor conocimiento no ya de la cantidad o propiedad en estudio, sino incluso en la estructura molecular de las sustancias que intervienen así como su repercusión sobre la modelización.

En la **figura (11-8)** se muestra el conjunto de figuras de (*ésteres de propilo+alcanoles normales*) con la variación de las cantidades directamente obtenidas de los *ELV*, como son las de temperatura  $T$  frente a las concentraciones del *éster* en las dos fases,  $x_1$ ,  $y_1$  y las de las diferencias de concentraciones de las fases, también en función de la fracción molar del compuesto de referencia, el *éster* en toda esta *Memoria*. Las gráficas demuestran una clara regularidad de las curvas, dando a entender que los valores a una concentración determinada varían de forma lineal con el tamaño de la sustancia que se ha elegido de referencia.

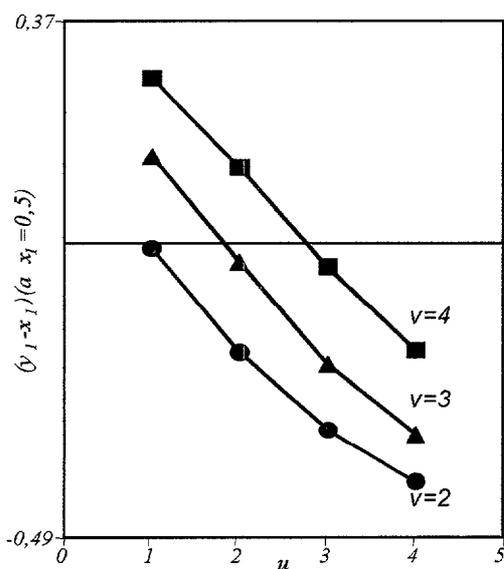
En la **figura (11-9)** se han representado los resultados de las *doce* mezclas (*ésteres de pro-pilo+alcan-1-ol*), en una forma que venimos calificando de "*matricial*", con las variables  $y_1$  vs  $x_1$  y organizadas según el *alcan-1-ol* por filas y de manera descendente. De izquierda a derecha, o sea, en columna, se avanza con el aumento de la parte *carboxilica* o *ácida*  $R_1$ , de cada éster,  $R_1COOC_3H_7$ . En esa representación se aprecia una variación uniforme de las cantidades representadas con la cadena del *éster* y con la del



**Figura (11-8).** Curvas de correlación de cantidades  $T$  vs  $x_1$  o  $y_1$  y de  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$  obtenidas experimentalmente (ésteres de propilo+alcan-1-ol). (a) y (b), Curvas para las mezclas  $\{x_1C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7+x_2C_2H_5OH\}$ . (c) y (d), Curvas para las mezclas  $\{x_1C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7+x_2C_3H_7OH\}$ . (e) y (f), Curvas para las mezclas  $\{x_1C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7+x_2C_4H_9OH\}$ . Los números representan el valor de  $u$ .



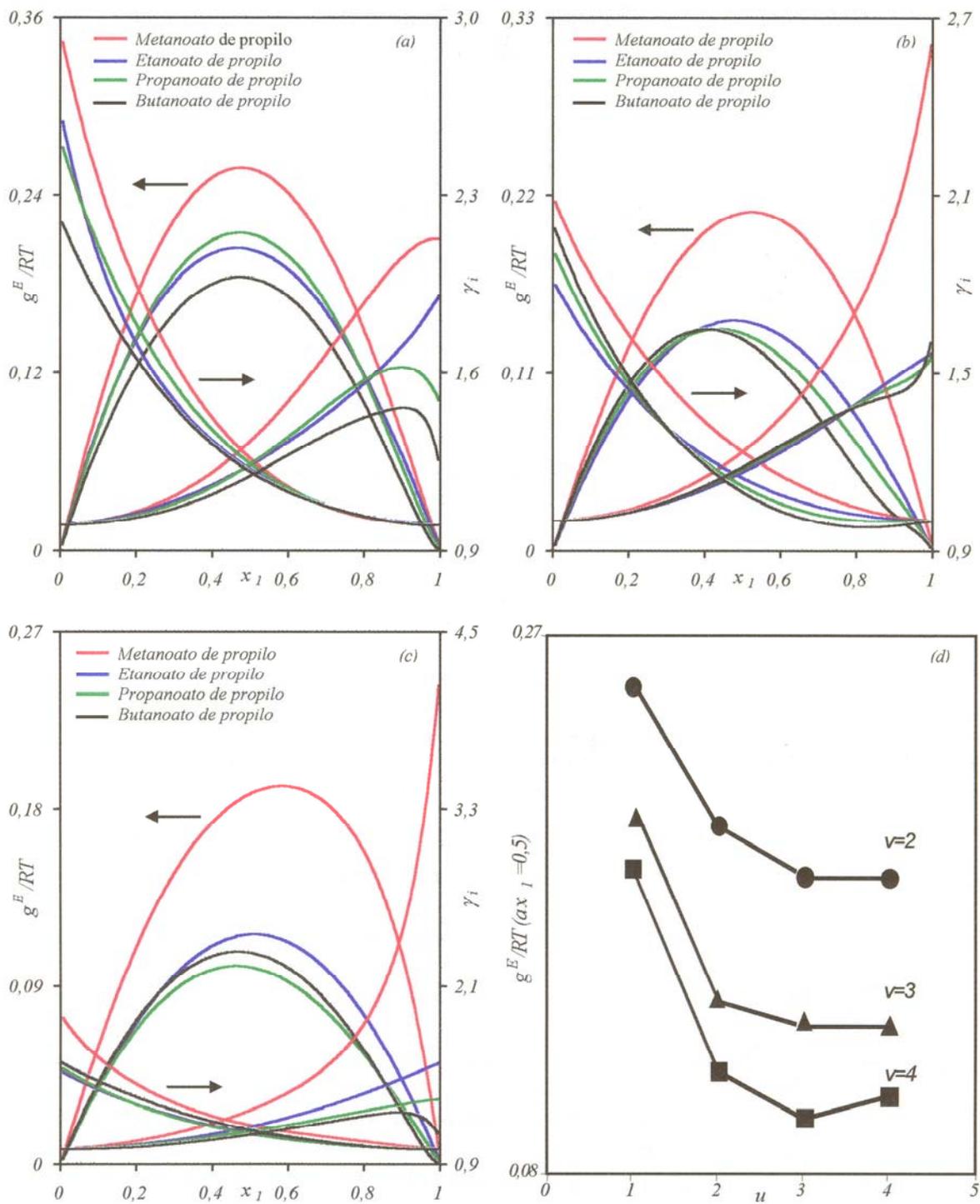
**Figura (11-9).** Representación “matricial” de las curvas de ajuste de  $y_1$  vs  $x_1$  obtenidas con la ecuación de las “zetas” para los ELV de doce sistemas binarios ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ alcan-1-ol).



**Figura (11-10).** Representación de las cantidades equimolares de  $(y_1-x_1)$  vs  $u$  para las mezclas binarias  $\{C_uH_{2u-1}COOC_3H_7+n-C_vH_{2v+1}(OH)\}$ .

alcanol, al pasar del etanol al butan-1-ol. Lógicamente, la comparación de los alcanoles normales, no puede llevarse a cabo de forma conjunta con la de los alcanoles secundarios y por ello, los resultados de las mezclas de estos últimos serán objeto de un análisis diferente en la sección o apartado siguiente.

La regularidad comentada para las curvas de  $y_1$  vs  $x_1$  en la (11-9) pueden



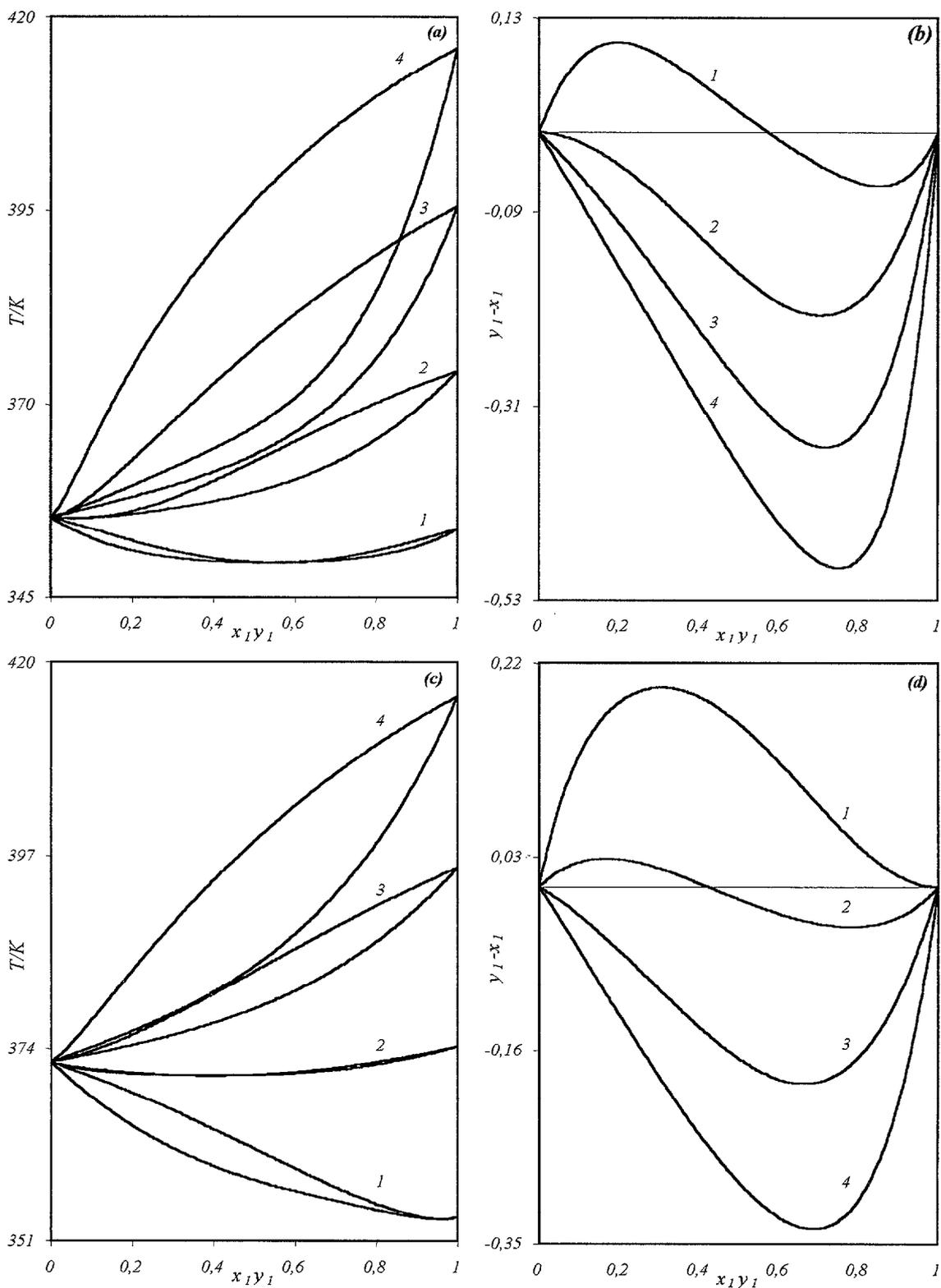
**Figura (11-11a-d).** Representación de las curvas de ajuste con la ecuación modificada de las zetas de los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  y la función adimensional de Gibbs,  $g^E/RT$ , obtenidas de los equilibrios líquido-vapor de las mezclas binarias ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ alcan-1-ol). (a), ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ etanol); (b), ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ propan-1-ol); (c), ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ butan-1-ol). (d), representación de los valores equimolares de la función de Gibbs en función de número de carbonos del éster  $u$ ,  $C_uH_{2u-1}COOC_3H_7$ , y del alcohol,  $v$ ,  $C_vH_{2v+1}(OH)$ .

trasladarse a otra gráfica como la (11-10), representando los resultados de las cantidades equimolares de  $(y_1-x_1)$  vs  $u$  (número de carbonos de la parte *ácida* del *éster de propilo*). La disminución regular de esos valores, con una distribución cuasilineal de los mismos, tal y como se comentó antes parece aceptable, estando los resultados muy de acuerdo con la explicación dada en la sección 10.3 sobre la interpretación de las soluciones formadas con *alcan-1-ol*. La variación de la misma cantidad con relación a  $v$ , en lugar de  $u$ , resulta así mismo muy regular con el número de grupos metilos  $-CH_2-$  del *alcan-1-ol*, aumentando en este caso de forma proporcional a  $v$ .

En las **figuras (11-11a-c)** se recogen las gráficas con las curvas de correlación superpuestas de las  $\gamma_i$  y las de  $g^E/RT$  vs  $x_1$  para los sistemas binarios de un determinado *éster* y los tres *alcanoles* normales. Por la visualización de las mismas no resulta fácil plantear una regla de variación de las cantidades aludidas con el tamaño del *alcohol*. Destacar solo el caso de las mezclas con *metanoato de propilo*, con valores muy elevados de las cantidades que allí se reflejan y que disminuyen regularmente con el aumento de la cadena del *éster*. La representación de la **figura (11-11d)** aparece la variación de los valores equimolares de  $g^E/RT$  con el *número de carbonos* de la parte *ácida* del *éster de propilo*,  $u$ , que proporciona una variación análoga a la de las *entalpías* y *volúmenes*.

### 11. 3. *Análisis de los ELV isobáricos de los sistemas (ésteres de propilo+alcan-2-ol)*

La presentación de resultados de los sistemas binarios que contienen a los *ésteres de propilo* y a los *alcan-2-ol* (*propanol*, *butanol*), se llevará a cabo siguiendo el mismo planteamiento de los otros conjuntos de mezclas ya analizadas. Por eso, en la **figura (11-12a-d)** se presentan en coordenadas rectangulares las cantidades medidas directa-



**Figura (11-12a-d).** Curvas de correlación de las cantidades  $T$  vs  $x_1$  o  $y_1$  y de  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$  obtenidas experimentalmente para las mezclas binarias (ésteres de propilo+alcan-2-ol). (a) y (b), Curvas para las mezclas binarias  $\{x_1 C_{u-1} H_{2u-1} COOC_3 H_7 + x_2 CH_3 CH(OH) CH_3\}$ . (c) y (d), Curvas para las mezclas binarias  $\{x_1 C_{u-1} H_{2u-1} COOC_3 H_7 + x_2 CH_3 CH_2 CH(OH) CH_3\}$ .

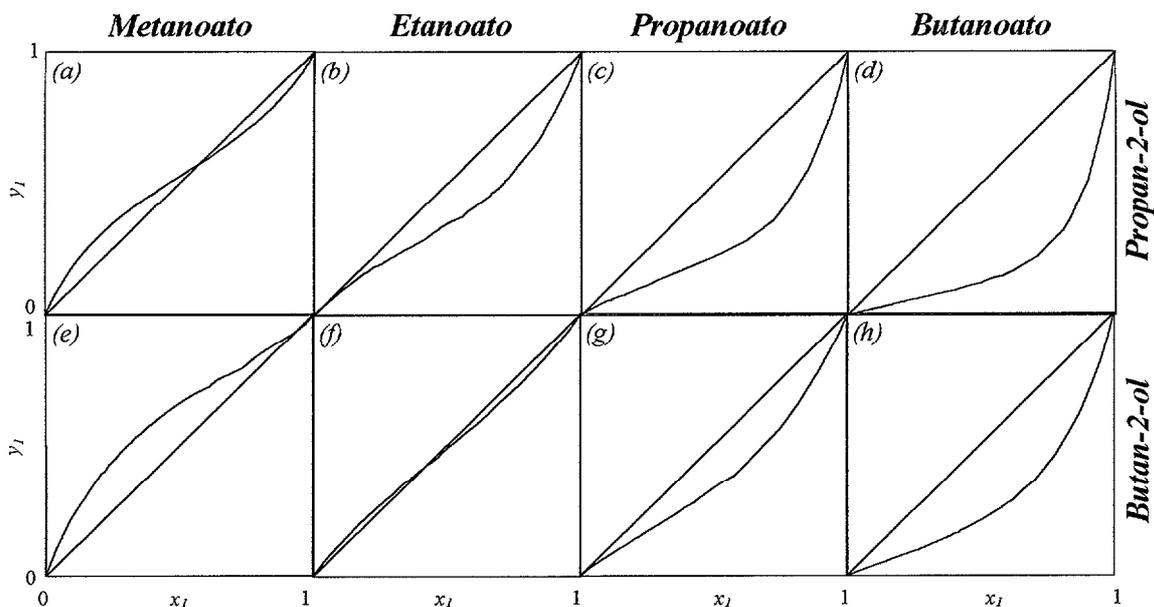


Figura (11-13). Representación "matricial" de las curvas de ajuste de  $y_1$  vs  $x_1$  obtenidas con la ecuación de las "zetas" para los *ELV* de ocho sistemas binarios ( $x_1$  ésteres de propilo +  $x_2$  alcan-2-ol).

mente de los equilibrios y agrupadas de acuerdo al tipo de *alcan-2-ol*. En este caso no existen datos de *ELV* en la literatura para comparación, apreciándose una secuencia de las curvas de ajuste muy regular en función del tamaño del éster. La representación ma-

tricial de  $y_1$  vs  $x_1$  de las *ocho* mezclas de la figura (11-13) también es clara, con una secuencia organizada de acuerdo a los dos *alcanoles* que integran las mezclas y a la cadena de los ésteres de propilo. En la figura (11-14) se muestra la disminución regular de las cantidades equimolares de  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$  con la cadena del éster, resultando también que los valores calculados de  $(y_1 - x_1)$  son inferiores en este caso a los de las mezclas con el correspon-

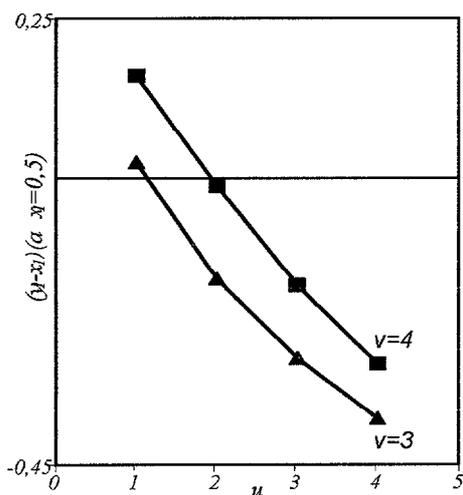
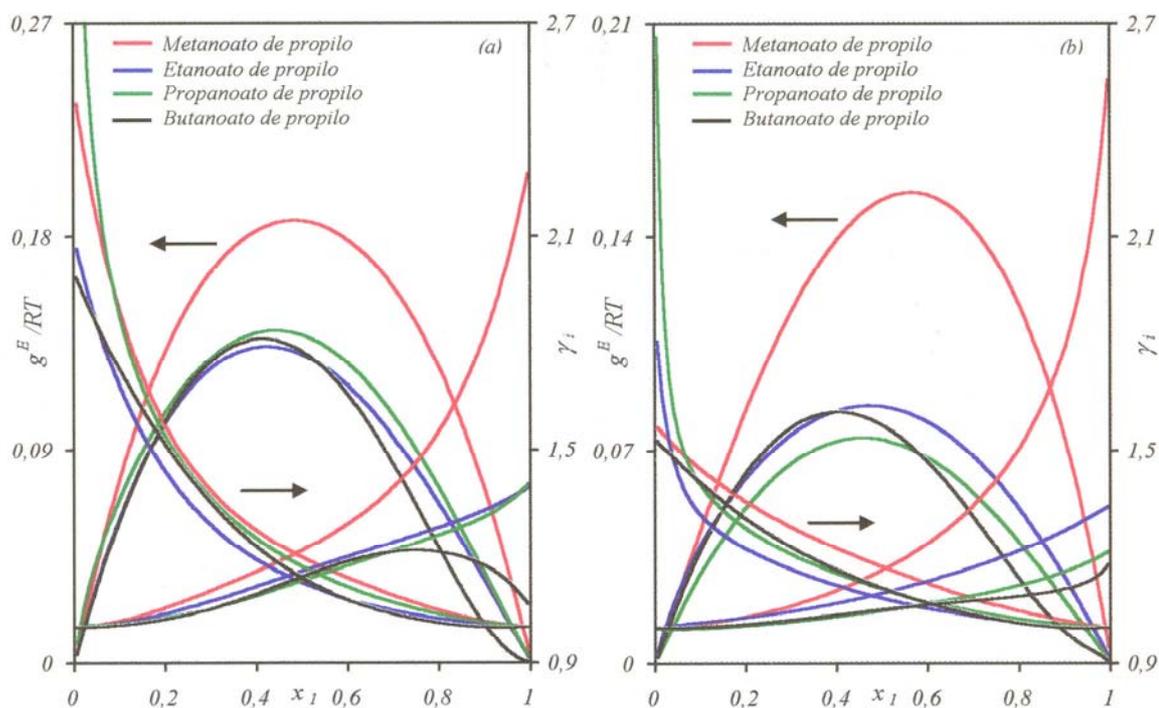


Figura (11-14). Representación de las cantidades equimolares de  $(y_1 - x_1)$  vs  $u$  para las mezclas binarias  $\{C_uH_{2u-1}COOC_3H_7+n-C_vH_{2v+1}(OH)\}$ .

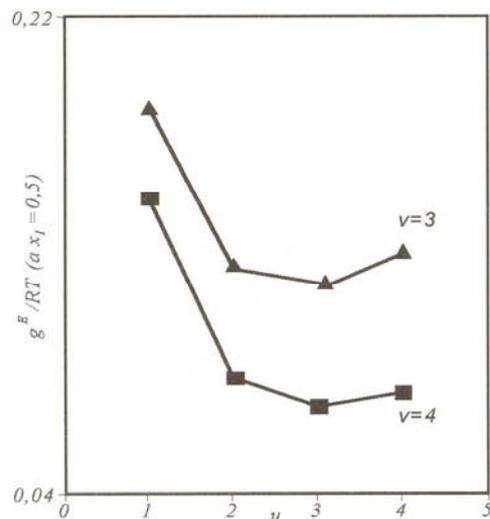




**Figura (11-15).** Representación de las curvas de ajuste con la ecuación modificada de las *zetas* de los coeficientes de actividad y función adimensional de Gibbs,  $g^E/RT$ , obtenidas de los equilibrios líquido-vapor de las mezclas binarias ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ alcan-2-ol). (a), ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ propan-2-ol); (b), ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ butan-2-ol).

diente *alcanol* normal de igual número de átomos de carbono, es decir, son más negativas.

La representación de la *función adimensional de Gibbs* y los coeficientes de actividad se lleva a cabo en la **Figura (11-15)**, destacando para los *alcan-2-ol* que las cantidades mencionadas son algo más inferiores en los *alcanoles* secundarios que en los *alcanoles* primarios; sin embargo, recordare-



**Figura (11-16).** Representación de los valores equimolares de la función de Gibbs en función del número de carbonos del éster de propilo,  $u$ ,  $C_{u-1}H_{2u-1}COOC_3H_7$  y del sec-alcanol  $v$ ,  $C_{v-1}H_{2v+1}(OH)$ .

mos que en el caso de otras cantidades de exceso como *volúmenes* y *entalpías*, ocurría lo contrario. La **figura (11-15)** recoge alguna anomalía que presentan las curvas de los coeficientes de actividad, con un máximo en la zona de alta concentración de éster, en la mezcla de (*butanoato de propilo+propan-2-ol*) lo que da lugar a la correspondiente inflexión de la *función de Gibbs*, si bien resulta menos acusada en el caso del *butan-2-ol*. La distribución de los valores equimolares de la cantidad adimensional de la *función de Gibbs*, expresando alguna anomalía en la distribución de los valores equimolares, sobre todo para ésteres de más alto peso molecular, con  $\nu > 2$ . Dicha situación es similar a la que se representa en la **figura (11-11d)** para los *alcanoles* primarios, pero pensamos que dicha distribución no obedece a causas o efectos especiales de esas mezclas sino a posibles errores experimentales en alguno de los valores, ya que al ser estos poco cuantificables, producen significativas diferencias. De estas figuras, quizás lo más destacado sea la variación también negativa de la función de energía como lo hacen las otras cantidades que caracterizan a estas mezclas (*ésteres+alcanoles*) y que no hacen sino confirmar la presencia de un efecto negativo de complejación y mejor acoplamiento de la estructura molecular resultante de productos finales en relación a los originarios o sustancias de partida.

————— 0 0 0 —————

1. *El mundo de los animales*  
2. *El mundo de las plantas*  
3. *El mundo de los seres vivos*  
4. *El mundo de los minerales*

## Capítulo 4:

### Modelos teóricos de contribución de grupos en el equilibrio líquido-vapor

#### *Contenidos:*

- 12. Estimación de los ELV isobáricos de los sistemas binarios de ésteres de propilo + n-alcanos, +alcan-1-ol, +alcan-2-ol*

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

## 12. ESTIMACIÓN DE LOS ELV ISOBÁRICOS DE SISTEMAS BINARIOS ÉSTERES DE PROPILO+n-ALCANOS, +ALCAN-1-OL, +ALCAN-2-OL

En esta sección se realiza una evaluación de los resultados obtenidos al aplicar los diferentes modelos de contribución de grupos, descritos en la **sección 6** de esta *Memo-ria*, el *ASOG* y las dos versiones de *UNIFAC*, a los datos experimentales de *equilibrio líquido-vapor isobárico* para un total de *veintiocho* mezclas binarias formadas por los *ésteres* (desde *metanoato* a *butanoato*) de *propilo* con *n-alcános*, *alcanoles normales* y *sec-alcanoles*. Para plantear la discusión de los resultados se ha considerado conveniente subdividir el apartado en otros tres, dedicados cada uno a los subconjuntos de las mezclas mencionadas anteriormente. Como paso previo a la aplicación de los modelos a cada uno de los grupos de mezclas, a continuación se dan unas indicaciones muy generales de las teorías que van a utilizarse y de los aspectos particulares que conlleva la utilización de cada modelo a este tipo de mezclas.

El modelo *ASOG*, para los casos de las mezclas binarias de (*ésteres+alcános*) y (*ésteres+alcanoles*) se caracterizan por tener como parejas principales de interacción a las correspondientes de los grupos funcionales *COO/CH<sub>2</sub>* y *COO/OH*. En este modelo, cuyo último conjunto de parámetros fue presentado por **Tochigi y col. (1990)**, no se hace distinción alguna para el grupo *carboxilato* como en los otros métodos, siendo independiente el que el éster de propilo considerado sea el *metanoato*, el *etanoato* o los otros *ésteres* de mayor cadena. Los valores empleados de las parejas de interacción se presentan en la **tabla (G-1)** del **apéndice G**. Como consideración especial del modelo, en su aplicación a las mezclas con *alcan-2-ol* es conveniente indicarr que el carbono situado en el grupo *-CH(HO)-* contabiliza como *0,8* en lugar de *1,0*, como los *metilos* del grupo principal, *-CH<sub>2</sub>-* y *-CH<sub>3</sub>*. Otros detalles del modelo se dan en la **sección 6.1**.

El modelo *UNIFAC* en su versión original, ver **Fredenslund y col. (1975)**, utiliza para los *metanoatos* un grupo funcional específico, *HCOO*, y para el resto de los *ésteres*, el grupo *COOC*. Los parámetros geométricos de los distintos grupos  $R_k$  y  $Q_k$ , se determinan, respectivamente, a partir de los *volúmenes* y de las *áreas* de grupo propuestos por **Bondi (1968)** y normalizados según las **ecuaciones (5-32)**. Los valores correspondientes a dichos parámetros geométricos de volumen y de área y los de interacción entre grupos se presentan también, en las **tablas (G-2a) y (G-2b)**, respectivamente, del **apéndice G**, siempre con referencia a la última versión del modelo realizada por miembros del grupo de Lyngby (Dinamarca), ver **Hansen y col. (1991)**.

Por último, una de las versiones del método *UNIFAC*, la propuesta por **Weidlich y Gmehling (1987)**, que se conoce en el área de trabajo de equilibrio de fases como *modified-UNIFAC*, toma en consideración el mismo tipo de interacción molecular que la versión anterior y por lo tanto establece los mismos grupos principales. Para este modelo, de forma algo diferente a como se plantea en el de *ASOG*, se hace la misma distinción entre los *metanoatos*, los *etanoatos* y los demás *ésteres*.

Como se expuso en la **sección 6** existen algunas diferencias en el fundamento teórico de las dos versiones del modelo *UNIFAC*; no obstante, en su aplicación práctica debe recordarse que la principal variante de esta versión fue la de considerar la dependencia de los parámetros de interacción con la temperatura, hecho que no se produce en la versión original del grupo de Lyngby, de **Fredenslund y col. (1975)**. La ventaja de esta dependencia térmica es que se permite la estimación de *las entalpías de mezcla* junto a los datos de *ELV* y utilizando el mismo juego de parámetros de interacción entre los grupos funcionales que intervienen. Con referencia a los parámetros geométricos

característicos de cada grupo funcional  $R_k$  y  $Q_k$ , existen también algunas diferencias entre las dos versiones del modelo *UNIFAC*. En la versión que aquí se describe, que corresponde a la modificación realizada por los miembros del antiguo grupo de Dortmund (Alemania), los parámetros de *superficie* y de *volumen* fueron determinados con el mismo proceso matemático de regresión utilizado en el cálculo de los parámetros de interacción, en lugar de aquellos que se proponen por el método de **Bondi (1968)**.

Un aspecto importante a considerar en la versión del grupo alemán, es que también establecen ciertas diferencias para el grupo *hidroxilo* característico de los *alcanoles*, según que éstos sean *primarios*, *secundarios* o *terciarios*, por lo cual, este aspecto específico puede resultar de interés en este trabajo sobre las mezclas con *propan-2-ol* y *butan-2-ol*. Los valores de los parámetros geométricos y de interacción de la versión modificada de *UNIFAC*, fueron propuestos por **Gmehling y col. (1993)** y se recogen en esta *Memoria* en las **tablas (G-3a) y (G-3b)**.

Teniendo en cuenta las indicaciones dadas para los diferentes modelos que van a utilizarse y al tipo de aplicación a la que se dirigen, se muestran en los apartados siguientes los resultados concretos y se analizan con detalle las predicciones, tanto cuantitativa como cualitativamente, realizadas para los *coeficientes de actividad* en la fase líquida y de la *función de energía de Gibbs*. Igualmente, con la **ecuación (3-30)**, se realiza la redeterminación de las concentraciones de la fase vapor y de las temperaturas que corresponden a cada etapa de equilibrio, evaluándose en todos los casos la bondad de la estimación de cada una de las cantidades. La predicción de las concentraciones en todo el intervalo permite evaluar por cada modelo las coordenadas de los *azeótropos* y verificar si el modelo predice o no la existencia del punto singular.

### 12.1. Resultados de la estimación de los ELV de (ésteres de propilo+n-alcenos)

En la **tabla (12-1)** se muestra un resumen con la cuantificación de los resultados obtenidos en la aplicación de los distintos modelos de predicción ya descritos a los *ELV* isobáricos de las mezclas (*ésteres de propilo+n-alcenos*). En dicha tabla se han presentado los errores medios de la predicción de los *coeficientes de actividad* y las desviaciones medias que se consiguen en las estimaciones de las *fracciones molares* de la fase vapor y de la correspondiente *temperatura* de equilibrio. Se presenta también cuando procede, el valor de la *fracción molar* de líquido para el punto *azeotrópico* que ha estimado el modelo para la mezcla en cuestión.

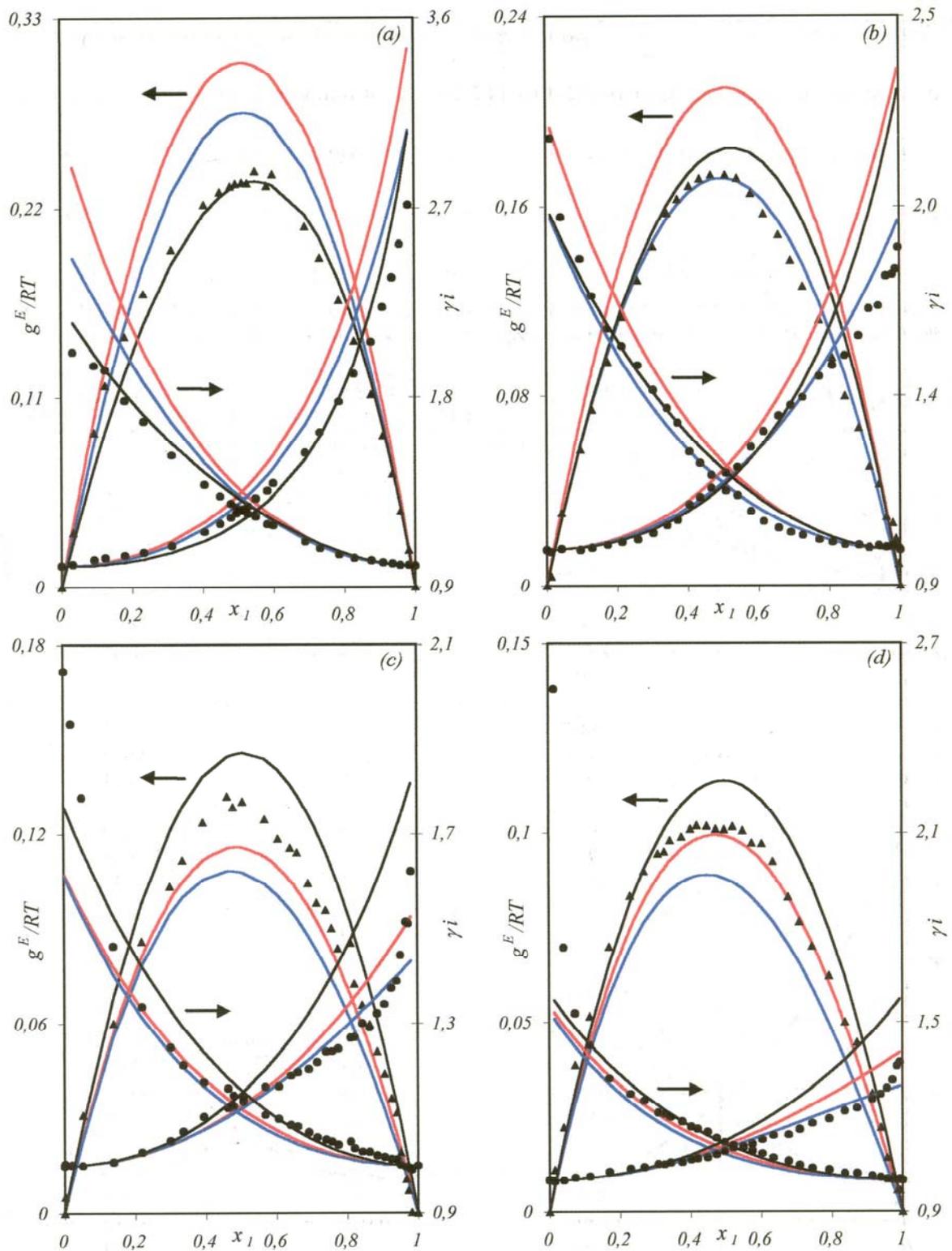
En las **figuras (12-1a-d)** y **(12-2a-d)** se presenta una comparación de las curvas de la *función adimensional de Gibbs* y los *coeficientes de actividad* estimados según los diferentes modelos y las correspondientes cantidades experimentales (●) encontradas; las curvas fueron conseguidas utilizando en todos los casos la ecuación de las *zetas modificada*, por ser la que proporcionó las mejores correlaciones de datos. Se ha considerado dar la suficiente información gráfica y estadística para que los resultados de los ajustes sean valorados de una manera simple. No obstante, es importante destacar, aunque brevemente, aquellos aspectos particulares que merecen un comentario algo más específico sobre la aplicación de cada uno de los modelos teóricos.

**Modelo ASOG.** La aplicación de este modelo es bastante aceptable en las mezclas que contienen al *metanoato de propilo*, con un error medio en los *coeficientes de actividad* en torno al 5 %; para el resto de los sistemas binarios con otros *ésteres*, el comportamiento del modelo es algo más deficiente, superior al 6 %. Un aspecto destacado es que el método *ASOG* presenta estimaciones muy aceptables para los sistemas con *metanoato*

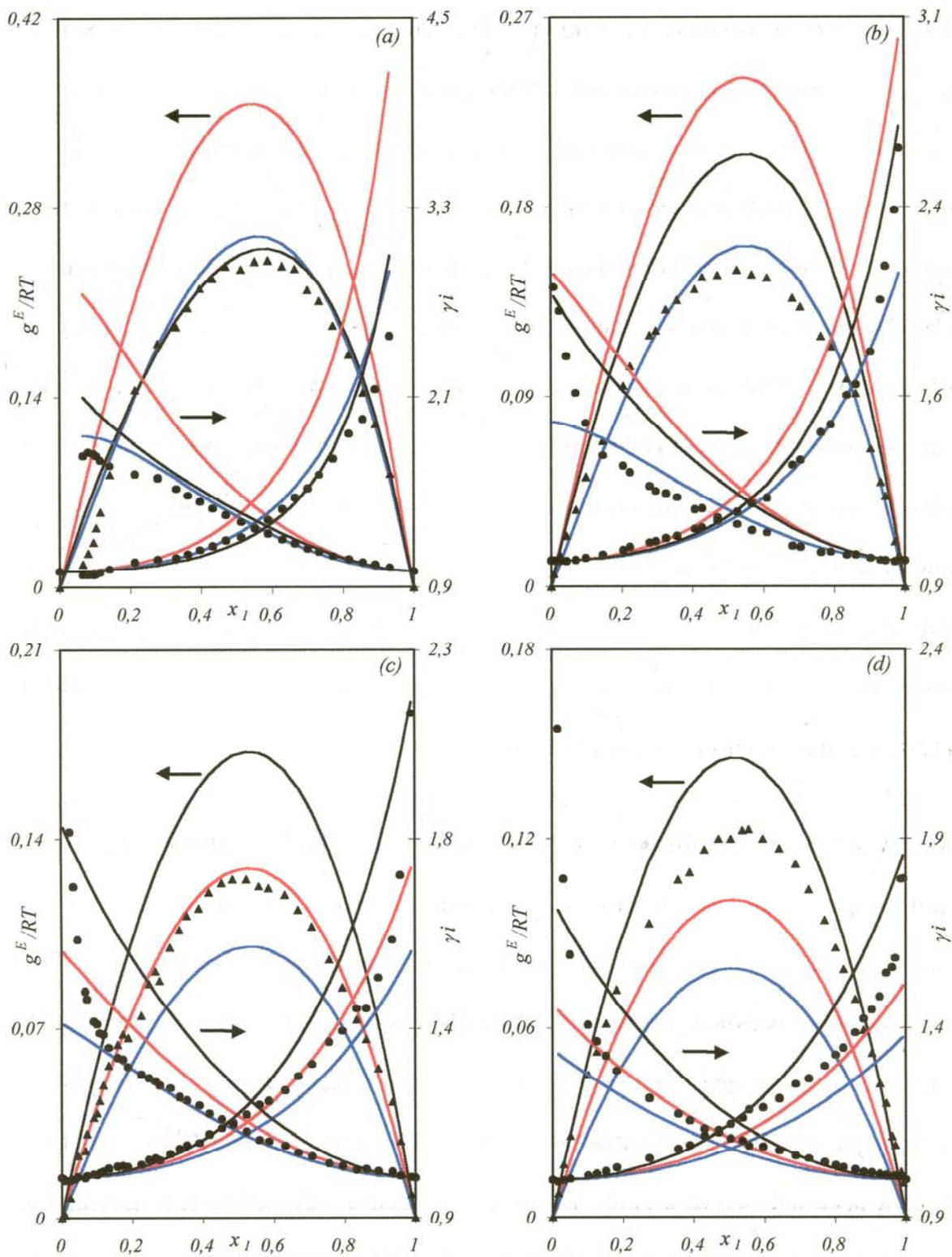
y *etanoato de propilo* y produce valores muy por encima de los experimentales para el resto de las mezclas, ver **figuras (12-1) y (12-2)**. La estimación de los puntos *azeotrópicos* son buenas excepto la de la mezcla (*butanoato de propilo+nonano*).

**Tabla (12-1).** Valoración de los resultados obtenidos al aplicar los distintos modelos de contribución de grupos para estimar los *ELV* isobáricos de las mezclas binarias ( $x_1$  *ésteres de propilo*+ $x_2$  *n-alcanos*).

Modelo de predicción	ASOG	UNIFAC-modificado	UNIFAC-original
	CH <sub>2</sub> /COO	CH <sub>2</sub> /HCOO;CH <sub>2</sub> /COOC	CH <sub>2</sub> /HCOO;CH <sub>2</sub> /COOC
	<i>x<sub>1</sub>metanoato de propilo+x<sub>2</sub>n-heptano</i>		
$e(\gamma_i)$	3,4	6,0	10,7
$\delta(y_i)$	0,013	0,017	0,026
$\delta(T/K)$	0,27	0,97	1,79
$x_{az\ predicho}$ ( $x_{az\ exp.}=0,787$ )	0,758	0,758	0,710
	<i>x<sub>1</sub>etanoato de propilo+x<sub>2</sub>n-heptano</i>		
$e(\gamma_i)$	4,3	2,1	6,4
$\delta(y_i)$	0,010	0,007	0,012
$\delta(T/K)$	0,41	0,14	0,99
$x_{az\ predicho}$ ( $x_{az\ exp.}=0,423$ )	0,450	0,420	0,450
	<i>x<sub>1</sub>propanoato de propilo+x<sub>2</sub>n-heptano</i>		
$e(\gamma_i)$	6,3	2,8	3,1
$\delta(y_i)$	0,026	0,012	0,015
$\delta(T/K)$	0,94	0,28	0,21
	<i>x<sub>1</sub>butanoato de propilo+x<sub>2</sub>n-heptano</i>		
$e(\gamma_i)$	4,4	2,6	2,9
$\delta(y_i)$	0,020	0,012	0,016
$\delta(T/K)$	0,84	0,13	0,39
	<i>x<sub>1</sub>metanoato de propilo+x<sub>2</sub>n-nonano</i>		
$e(\gamma_i)$	5,7	4,2	20,4
$\delta(y_i)$	0,033	0,024	0,051
$\delta(T/K)$	1,74	0,97	10,53
	<i>x<sub>1</sub>etanoato de propilo+x<sub>2</sub>n-nonano</i>		
$e(\gamma_i)$	7,0	3,8	11,4
$\delta(y_i)$	0,031	0,018	0,036
$\delta(T/K)$	2,11	0,66	2,90
	<i>x<sub>1</sub>propanoato de propilo+x<sub>2</sub>n-nonano</i>		
$e(\gamma_i)$	8,3	4,2	4,0
$\delta(y_i)$	0,030	0,011	0,016
$\delta(T/K)$	1,69	0,53	0,44
	<i>x<sub>1</sub>butanoato de propilo+x<sub>2</sub>n-nonano</i>		
$e(\gamma_i)$	5,0	6,2	3,4
$\delta(y_i)$	0,014	0,008	0,005
$\delta(T/K)$	0,57	1,07	0,57
$x_{az\ predicho}$ ( $x_{az\ exp.}=0,726$ )	0,665	0,786	0,707



**Figura (12-1a-d).** Representación de los valores experimentales (●) y de las curvas teóricas obtenidas con los diferentes modelos de contribución de grupos para las mezclas ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ n-heptano). (—), ASOG; (—), UNIFAC-modificado; (—), UNIFAC-original. (a), ( $x_1$ metanoato de propilo +  $x_2$ n-heptano), (b), ( $x_1$ e tanoato de propilo +  $x_2$ n-heptano); (c), ( $x_1$ propanoato de propilo +  $x_2$ n-heptano); (d), ( $x_1$ butanoato de propilo +  $x_2$ n-heptano).



**Figura (12-2a-d).** Representación de los valores experimentales ( $\bullet$ ) y de las curvas teóricas obtenidas con los diferentes modelos de contribución de grupos para las mezclas ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ n-nonano). (—), ASOG; (—), UNIFAC-modi-ficado; (—), UNIFAC-original. (a), ( $x_1$ metanoato de propilo +  $x_2$ n-nonano), (b), ( $x_1$ etanoato de propilo +  $x_2$ n-nonano); (c), ( $x_1$ propanoato de propilo +  $x_2$ n-nonano); (d), ( $x_1$ butanoato de propilo +  $x_2$ n-nonano).

**Modelo UNIFAC-original.** La aplicación de este modelo, con los parámetros de interacción revisados por **Hansen y col. (1991)**, proporciona las peores predicciones de los equilibrios para las mezclas con *n*-alcanos, a excepción de las de (*propanoato o butanoato de propilo*+*n*-heptano) y (*propanoato o butanoato de propilo*+*n*-nonano) tal y como se reflejan en la **tabla (12-1)** y en las gráficas **(12-1c,d)** y **(12-2c,d)**. Para las mezclas con *etanoato de propilo* el modelo suministra buenas estimaciones, dando lugar a un resultado un tanto sorprendente y cuya justificación únicamente puede ser la de utilizar, por parte los autores citados arriba, para determinar los parámetros de interacción un conjunto de mezclas que contenían *etanoatos* principalmente. Contrariamente a lo que ocurre con *ASOG*, aquí las mayores diferencias se producen en las mezclas que contienen *metanoato de propilo*, llegando a ser superiores al 20% en la estimación de los  $\gamma_i$  para la mezcla del (*metanoato de propilo*+*nonano*), como se refleja en la **tabla (12-1)** y gráficamente en la **figura (12-2a)**.

**Modelo UNIFAC-modificado.** Si se comparan los resultados de la **tabla (12-1)** y de las gráficas que se han obtenido para esta versión del modelo, con los de las otras dos teorías presentadas anteriormente, se observan las mejores estimaciones de entre los tres modelos de predicción de los datos de *ELV isobáricos*. La predicción es aceptable en las mezclas con *metanoato*, del 5 %, y del 4% para el resto de los *ésteres*, pero sobre todo con las que contienen *etanoato de propilo* perdiéndose precisión a medida que aumenta la parte ácida del *éster de propilo*, lo cual parece bastante lógico en base, al igual que en el caso anterior, fue realizado por **Hansen y col. (1991)**, a utilizar mayoritariamente por parte de **Gmehling y col. (1993)**, los datos de mezclas de *etanoatos de alquilo* para el cálculo de los parámetros de interacción. La estimación de las cantidades absolutas son

inferiores a las experimentales para los sistemas con *propanoato* y *butanoato* y algo superiores a las de *metanoato* y *etanoato*, lo que confirma un valor promedio para los parámetros de interacción. Con este modelo también la predicción de los *puntos azeotrópicos* puede considerarse acertada ya que, además de estimar los puntos más cercanos a los experimentales, con relación a los otros métodos las diferencias no son nada relevantes.

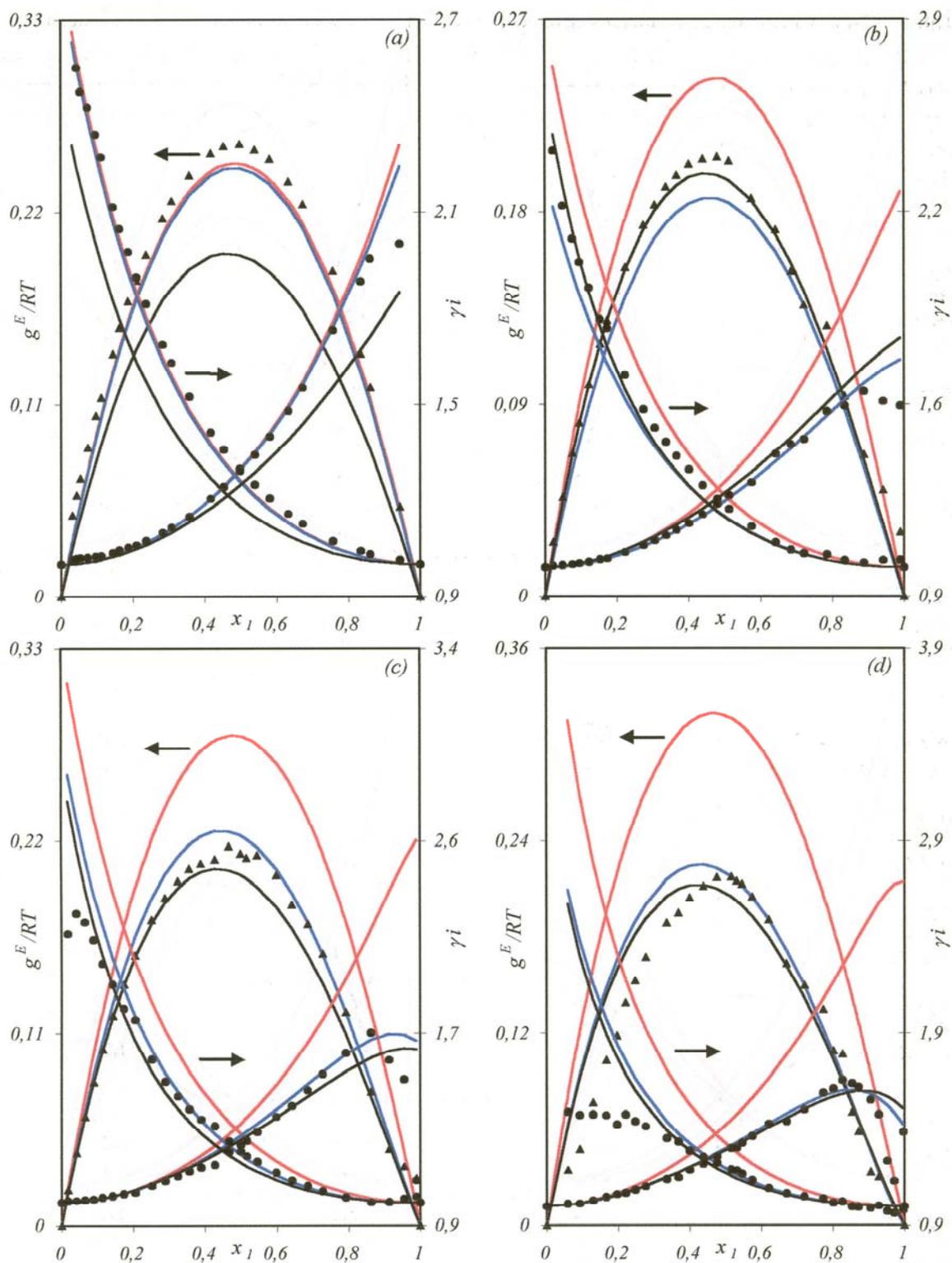
## 12.2. Resultados de la estimación de los ELV de (ésteres de propilo+alcan-1-ol)

Con el mismo esquema de la presentación anterior se muestran en esta sección los resultados de la modelización para el conjunto de las *doce* mezclas binarias de (ésteres de propilo+alcan-1-ol). La aplicación de los modelos teóricos de contribución de grupos a dichas mezclas dio lugar a una valoración cuantitativa que se resume en la **tabla (12-2)**. En las **figuras (12-3), (12-4) y (12-5)** se han situado los conjuntos de las doce gráficas que se corresponden, respectivamente, con los resultados de las mezclas con *etanol*, *propan-1-ol* y *butan-1-ol* y donde se reflejan las discrepancias de los diferentes métodos con relación a los puntos obtenidos para la *función de exceso Gibbs* y para los *coeficientes de actividad* en cada estado de equilibrio. Un comentario breve sobre las estimaciones obtenidas con cada uno de los métodos es el siguiente.

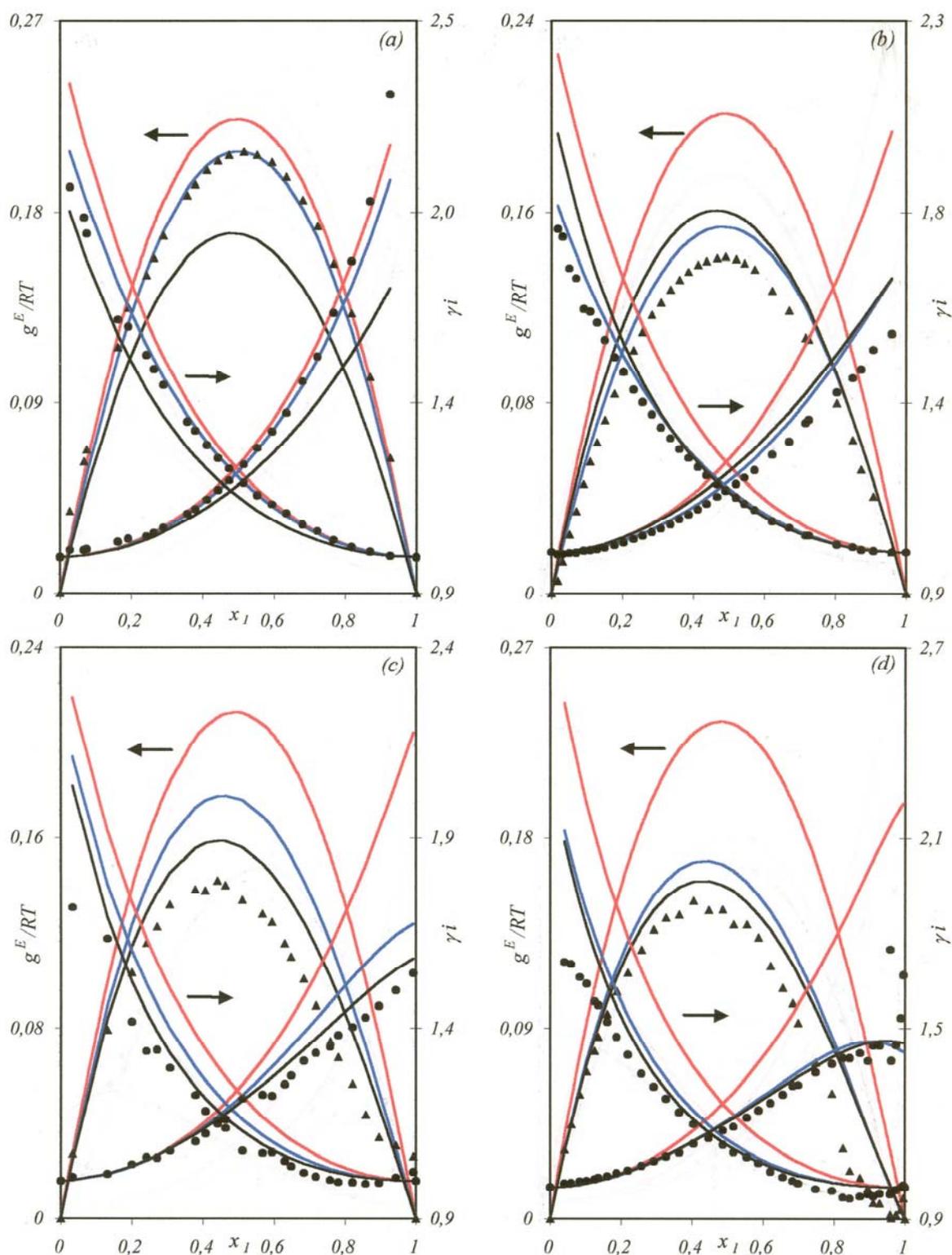
**Modelo ASOG.** La aplicación de este modelo puede calificarse de aceptable en las mezclas que contienen al *metanoato de propilo*, con un error medio en los *coeficientes de actividad* inferior al 6 %. Para el resto de los sistemas binarios que contienen a los otros *ésteres*, el comportamiento del modelo es algo más eficaz, siendo la mayor diferencia la

**Tabla (12-2).** Valoración de resultados obtenidos al aplicar los distintos modelos de contribución de grupos para estimar los *ELV* isobáricos de las mezclas binarias ( $x_1$ ésteres de propilo+ $x_2$ alcan-1-ol).

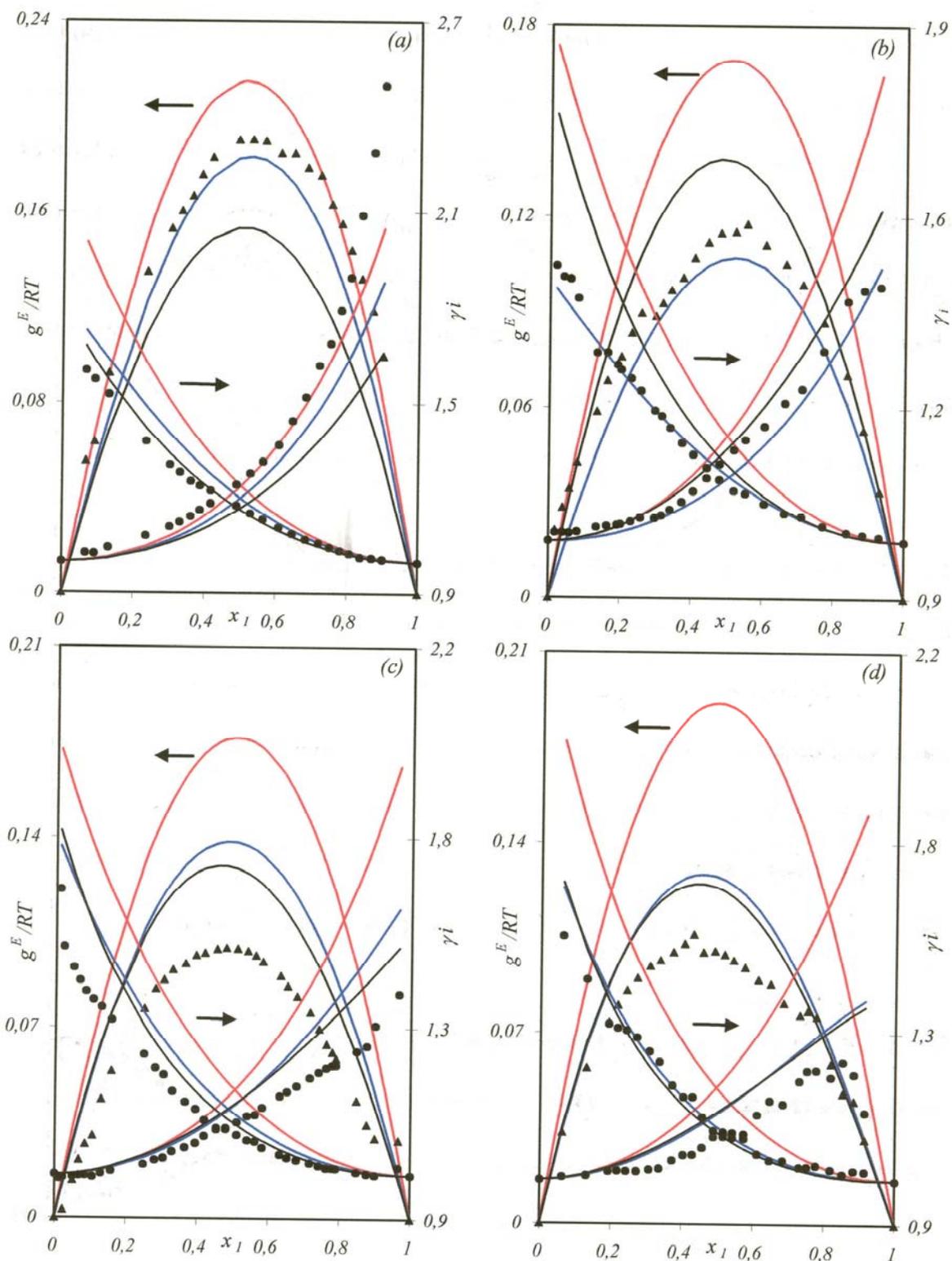
Modelo de predicción	ASOG	UNIFAC-modificado	UNIFAC-original
	OH/COO	CH <sub>2</sub> /HCOO;CH <sub>2</sub> /COOC	CH <sub>2</sub> /HCOO;CH <sub>2</sub> /COOC
		<i>x<sub>1</sub>metanoato de propilo+x<sub>2</sub>etanol</i>	
$e(\gamma_i)$	6,9	1,9	1,9
$\delta(\gamma_i)$	0,021	0,01	0,010
$\delta(T/K)$	1,34	0,33	0,27
$x_{az, predicho}$ ( $x_{az, exp.}=0,482$ )	0,43	0,435	0,435
		<i>x<sub>1</sub>etanoato de propilo+x<sub>2</sub>etanol</i>	
$e(\gamma_i)$	2,4	2,4	7,1
$\delta(\gamma_i)$	0,014	0,012	0,018
$\delta(T/K)$	0,118	0,27	1,01
$x_{az, predicho}$ ( $x_{az, exp.}=0,078$ )	0,09	0,035	0,109
		<i>x<sub>1</sub>propanoato de propilo+x<sub>2</sub>etanol</i>	
$e(\gamma_i)$	3,9	4,2	13,4
$\delta(\gamma_i)$	0,012	0,012	0,024
$\delta(T/K)$	0,25	0,35	1,75
		<i>x<sub>1</sub>butanoato de propilo+x<sub>2</sub>etanol</i>	
$e(\gamma_i)$	6,7	7,1	26,6
$\delta(\gamma_i)$	0,013	0,012	0,046
$\delta(T/K)$	0,58	0,57	4,28
		<i>x<sub>1</sub>metanoato de propilo+x<sub>2</sub>propan-1-ol</i>	
$e(\gamma_i)$	4,5	1,5	2,8
$\delta(\gamma_i)$	0,008	0,007	0,011
$\delta(T/K)$	0,95	0,15	0,44
$x_{az, predicho}$ ( $x_{az, exp.}=0,852$ )	-	0,898	0,844
		<i>x<sub>1</sub>etanoato de propilo+x<sub>2</sub>propan-1-ol</i>	
$e(\gamma_i)$	3,4	1,9	9,0
$\delta(\gamma_i)$	0,010	0,006	0,020
$\delta(T/K)$	0,552	0,36	1,43
$x_{az, predicho}$ ( $x_{az, exp.}=0,387$ )	0,37	0,374	0,425
		<i>x<sub>1</sub>propanoato de propilo+x<sub>2</sub>propan-1-ol</i>	
$e(\gamma_i)$	2,8	5,2	11,3
$\delta(\gamma_i)$	0,009	0,012	0,025
$\delta(T/K)$	0,55	0,99	1,99
		<i>x<sub>1</sub>butanoato de propilo+x<sub>2</sub>propan-1-ol</i>	
$e(\gamma_i)$	3,3	4,2	15,8
$\delta(\gamma_i)$	0,007	0,008	0,032
$\delta(T/K)$	0,44	0,53	2,56
		<i>x<sub>1</sub>metanoato de propilo+x<sub>2</sub>butan-1-ol</i>	
$e(\gamma_i)$	6,3	5,4	6,1
$\delta(\gamma_i)$	0,024	0,026	0,032
$\delta(T/K)$	0,46	0,45	1,24
		<i>x<sub>1</sub>etanoato de propilo+x<sub>2</sub>butan-1-ol</i>	
$e(\gamma_i)$	4,2	1,4	8,3
$\delta(\gamma_i)$	0,014	0,007	0,026
$\delta(T/K)$	0,62	0,20	1,40
		<i>x<sub>1</sub>propanoato de propilo+x<sub>2</sub>butan-1-ol</i>	
$e(\gamma_i)$	4,4	5,4	11,1
$\delta(\gamma_i)$	0,010	0,012	0,023
$\delta(T/K)$	0,80	0,99	1,90
$x_{az, predicho}$ ( $x_{az, exp.}=0,328$ )	0,347	0,347	0,407
		<i>x<sub>1</sub>butanoato de propilo+x<sub>2</sub>butan-1-ol</i>	
$e(\gamma_i)$	3,7	3,6	12,2
$\delta(\gamma_i)$	0,020	0,018	0,031
$\delta(T/K)$	0,78	0,83	2,66



**Figura (12-3a-d).** Representación de los valores experimentales ( $\bullet$ ) y de las curvas teóricas obtenidas con los diferentes modelos de contribución de grupos para las mezclas ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ alcan-1-ol). (—), ASOG; (—), UNIFAC-modificado; (—), UNIFAC-original. (a), ( $x_1$ metanoato de propilo +  $x_2$ etanol), (b), ( $x_1$ etanoato de propilo +  $x_2$ etanol); (c), ( $x_1$ propanoato de propilo +  $x_2$ etanol); (d), ( $x_1$ butanoato de propilo +  $x_2$ etanol).



**Figura (12-4a-d).** Representación de los valores experimentales (●) y de las curvas teóricas obtenidas con los diferentes modelos de contribución de grupos para las mezclas ( $x_1$ ésteres de propilo+ $x_2$ alcan-1-ol). (—), ASOG; (—), UNIFAC-modificado; (—), UNIFAC-original. (a), ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol), (b), ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol); (c), ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol); (d), ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol).



**Figura (12-5a-d).** Representación de los valores experimentales (●) y de las curvas teóricas obtenidas con los diferentes modelos de contribución de grupos para las mezclas ( $x_1$ ésteres de propilo+ $x_2$ alcan-1-ol). (—), ASOG; (—), UNIFAC-modificado; (—), UNIFAC-original. (a), ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol), (b), ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol); (c), ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol); (d), ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol).

que resulta en el sistema (*butanoato de propilo+etanol*), en torno al 7 %. En las figuras que corresponden al conjunto considerado se aprecia una falta de precisión del modelo para con las mezclas de *metanoato de propilo*; dando la teoría valores siempre inferiores a los experimentales. Como aspecto más destacado, la aplicación del método de **Kojima y Tochigi (1979)** con los últimos parámetros propuestos once años más tarde por **Tochigi y col. (1990)**, no predice la presencia de un *punto azeotrópico* en el sistema (*metanoato de propilo+propan-1-ol*) que sí se recoge experimentalmente, sin embargo, para las demás mezclas con *azeótropos* las estimaciones son acertadas.

**Modelo UNIFAC-original.** La aplicación de esta versión, por **Hansen y col. (1991)**, da las peores predicciones de los *equilibrios líquido-vapor* de las mezclas con *alcan-1-ol*, a excepción de las que contienen *metanoato de propilo*, en las **figuras (12-3) a (12-5)** puede verificarse claramente lo comentado. En este caso aparece un claro e importante incremento de las discrepancias con la cadena del *éster de propilo*, llegando los errores en algunos casos a acercarse al 30%. Lógicamente, las estimaciones de los puntos singulares son aceptables únicamente en las mezclas que contienen al *metanoato*.

**Modelo UNIFAC-modificado.** La versión del modelo, con los últimos parámetros propuestos por **Gmehling y col. (1993)**, proporciona las mejores estimaciones de los *ELV isobáricos*. De todos los sistemas sobresale la aplicación del método a las mezclas que contienen al *etanoato de propilo* con los distintos *alcan-1-ol*, dando un error medio porcentual inferior al 2%. Para las otras mezclas las diferencias aumentan ligeramente con la cadena del *éster de propilo* y también con la del *alcan-1-ol*; ver **figuras (12-4c,d) y (12-5c,d)**, calculándose un valor máximo para las diferencias del 7% para el sistema

(*butanoato de propilo+etanol*): Este método da predicciones de todos los *puntos azeotrópicos* experimentales, situándolos en lugares muy cercanos a los estimados por el método *ASOG*, si bien los mejora ligeramente al predecir un punto singular para la mezcla binaria (*etanoato de propilo+propan-1-ol*), que no fue estimado por el modelo del grupo japonés.

### 12.3. Resultados de la estimación de los *ELV* de (*ésteres de propilo+alcan-2-ol*)

Por último, se plantean en esta sección algunos comentarios sobre los resultados de la aplicación de los diferentes modelos de contribución de grupos al conjunto de las ocho mezclas binarias formadas por los *cuatro ésteres de propilo* con los *dos alcan-2-ol* ( $C_3$  y  $C_4$ ). La valoración se recoge en la **tabla (12-3)**. De manera análoga se han construido los conjuntos de figuras que corresponden a las mezclas de cada uno de los *alcan-2-ol*, de tal forma que las cuatro primeras (**12-6a-d**) corresponden a las mezclas con *propan-2-ol* y las otras cuatro (**12-7a-d**) al *butan-2-ol* y donde se aprecian claramente las discrepancias entre los modelos y la experimentalidad.

**Modelo ASOG.** La aplicación del modelo es bastante aceptable en las mezclas que contienen al *metanoato de propilo*, con un error medio en los coeficientes de actividad inferior al 3 %. Por el contrario, el modelo presenta mayores discrepancias en los otros sistemas binarios con errores porcentuales que llegan hasta el 9 %. Cualitativamente, en las **figuras (12-6a)** y **(12-7a)** se aprecian las mejores estimaciones del método para el primero de los conjuntos antes citados, mientras que en los demás casos se producen valores muy superiores a los experimentales. El modelo también falla al estimar el *azeó*

*tropo* que se observó experimentalmente en la mezcla (*metanoato de propilo+butan-2-ol*) y en la de (*etanoato de propilo+propan-2-ol*) (en este caso con un valor muy inferior en concentración al experimental); en los otros dos sistemas con *puntos azeotrópicos*, la estimación puede considerarse aceptable.

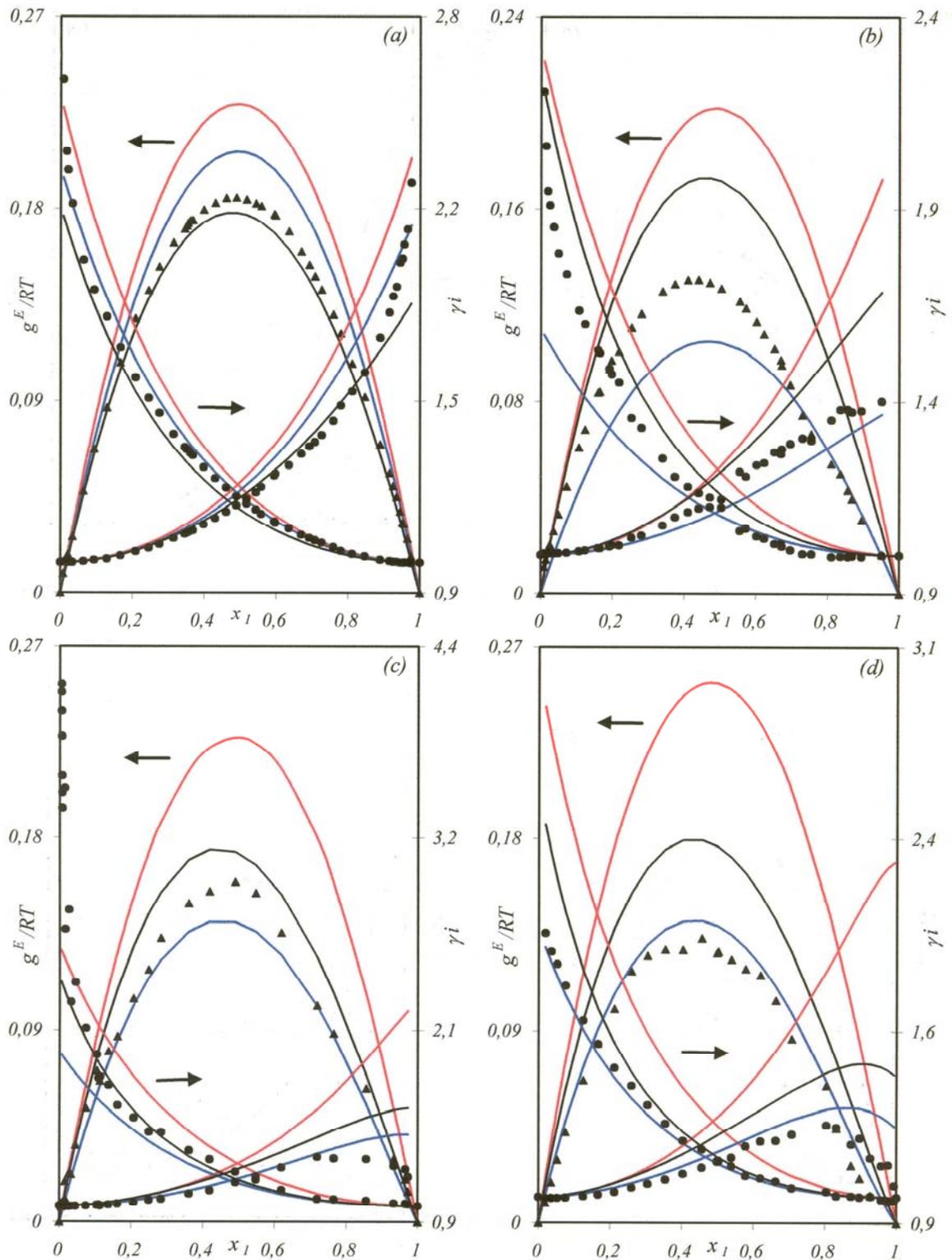
**Modelo UNIFAC-original.** No existe una variación significativa en la aplicación de esta versión del modelo *UNIFAC* a los datos de *ELV* de las mezclas con *alcan-2-ol* con relación a los del *alcan-1-ol*. Los parámetros de interacción recalculados por **Hansen y col. (1991)** continua ocasionando las peores estimaciones de los datos de equilibrio, observándose claramente un aumento de las diferencias a medida que aumenta la cadena de los compuestos que intervienen en las mezclas. En este caso, oscilan entre el 5% para el sistema (*metanoato de propilo+propan-2-ol*) y el 23% para el (*butanoato de propilo+propan-2-ol*), similares resultados se producen para las mezclas que contienen al *butan-2-ol*. Nada destacable puede indicarse en la predicción de las otras cantidades que se obtienen en la modelización, como son los *puntos azeotrópicos* o las *temperaturas*. En el caso de los *azeótropos* se consiguen unos valores muy similares a los de otros modelos aunque se estima un punto singular para la mezcla (*etanoato de propilo+propan-2-ol*) muy alejado del experimental. En la predicción de las temperaturas se llega a tener desviaciones medias de hasta 4 K.

**Modelo UNIFAC-modificado.** Prácticamente puede repetirse el comentario realizado en las secciones anteriores para referirnos a los resultados que se consiguen con la aplicación de este modelo. Los errores relativos que se han calculado para el conjunto de las ocho mezclas de (*ésteres de propilo + propan-2-ol*) son bastante similares, rondando un

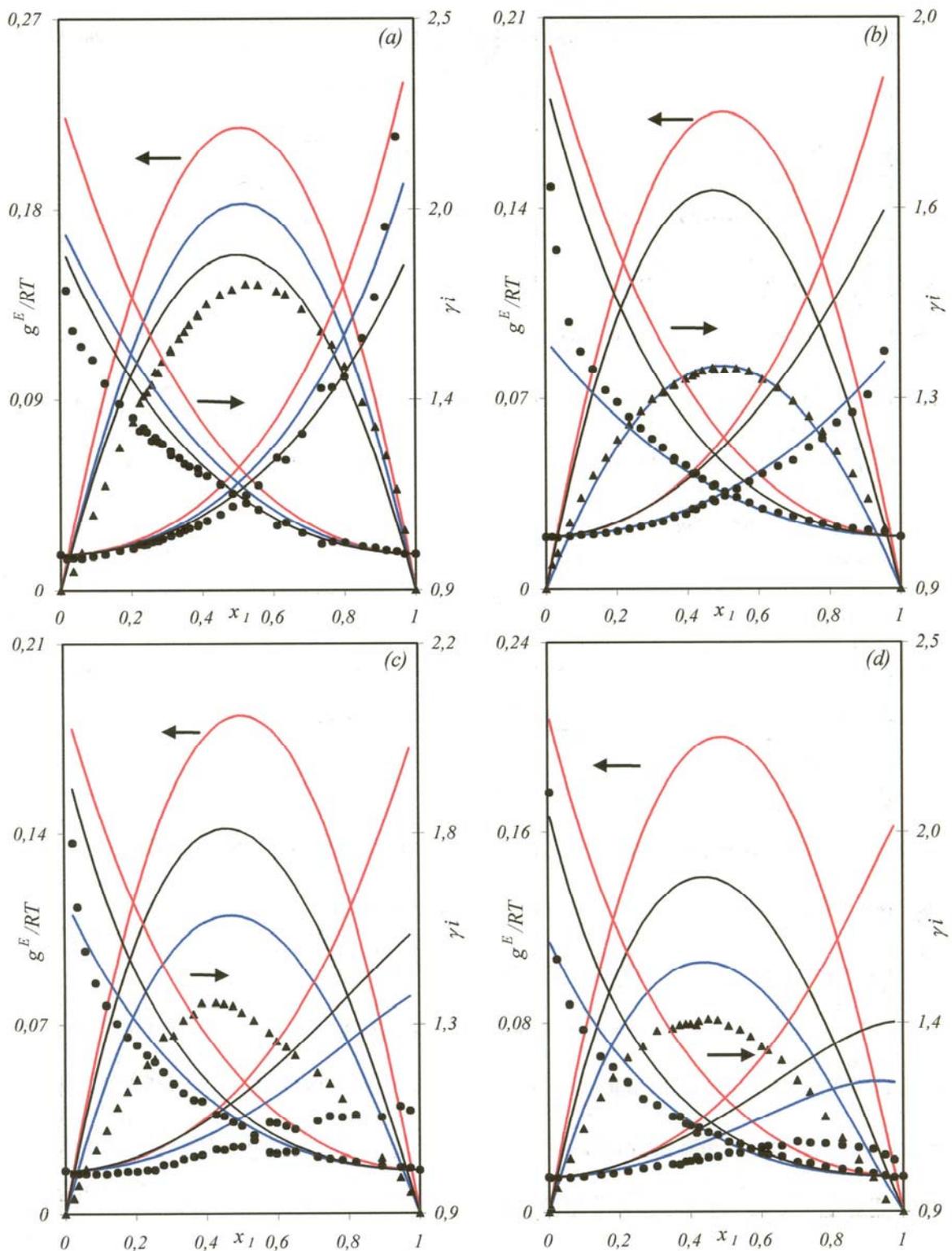
**Tabla (12-3).** Resultados obtenidos al aplicar los distintos modelos de contribución de grupos para estimar de los ELV isobáricos de las mezclas binarias ( $x_1$ ésteres de propilo+ $x_2$ alcan-2-ol).

Modelo de predicción	ASOG	UNIFAC-modificado	UNIFAC-original
	OH/COO	CH <sub>2</sub> /HCOO;CH <sub>2</sub> /COOC	CH <sub>2</sub> /HCOO;CH <sub>2</sub> /COOC
	<i>x<sub>1</sub>metanoato de propilo+x<sub>2</sub>propan-2-ol</i>		
$e(\gamma_i)$	2,7	2,5	5,4
$\delta(y_i)$	0,009	0,008	0,014
$\delta(T/K)$	0,18	0,42	0,89
$x_{az}$ predicho ( $x_{az, exp.} = 0,570$ )	0,531	0,531	0,531
	<i>x<sub>1</sub>etanoato de propilo+x<sub>2</sub>propan-2-ol</i>		
$e(\gamma_i)$	5,5	4,8	9,6
$\delta(y_i)$	0,012	0,009	0,019
$\delta(T/K)$	0,99	0,47	1,60
$x_{az}$ predicho ( $x_{az, exp.} = 0,037$ )	0,089	-	0,115
	<i>x<sub>1</sub>propanoato de propilo+x<sub>2</sub>propan-2-ol</i>		
$e(\gamma_i)$	9,3	11,2	13,3
$\delta(y_i)$	0,015	0,013	0,021
$\delta(T/K)$	0,65	0,18	1,35
	<i>x<sub>1</sub>butanoato de propilo+x<sub>2</sub>propan-2-ol</i>		
$e(\gamma_i)$	8,4	3,3	23,4
$\delta(y_i)$	0,025	0,016	0,046
$\delta(T/K)$	2,00	0,85	4,32
	<i>x<sub>1</sub>metanoato de propilo+x<sub>2</sub>butan-2-ol</i>		
$e(\gamma_i)$	3,4	5,1	9,9
$\delta(y_i)$	0,011	0,017	0,030
$\delta(T/K)$	0,62	1,10	2,06
$x_{az}$ predicho ( $x_{az, exp.} = 0,933$ )	-	0,958	0,901
	<i>x<sub>1</sub>etanoato de propilo+x<sub>2</sub>butan-2-ol</i>		
$e(\gamma_i)$	8,2	1,4	12,4
$\delta(y_i)$	0,018	0,006	0,026
$\delta(T/K)$	1,48	0,07	2,15
$x_{az}$ predicho ( $x_{az, exp.} = 0,423$ )	0,432	0,404	0,457
	<i>x<sub>1</sub>propanoato de propilo+x<sub>2</sub>butan-2-ol</i>		
$e(\gamma_i)$	8,9	4,5	15,4
$\delta(y_i)$	0,021	0,015	0,029
$\delta(T/K)$	1,78	1,00	2,67
	<i>x<sub>1</sub>butanoato de propilo+x<sub>2</sub>butan-2-ol</i>		
$e(\gamma_i)$	9,0	4,5	18,7
$\delta(y_i)$	0,027	0,020	0,039
$\delta(T/K)$	2,13	1,11	3,68

valor medio del 4%; sin embargo, destacan las excelentes estimaciones de los *coeficientes de actividad* para las dos mezclas de *metanoato de propilo*, con un error medio inferior al 2%, como también es de resaltar que la mayor diferencia aparece en el sistema (*propanoato de propilo+propan-2-ol*), con un error porcentual superior al 11 %. Tal co-



**Figura (12-6a-d).** Representación de los valores experimentales ( $\bullet$ ) y de las curvas teóricas obtenidas con los diferentes modelos de contribución de grupos para las mezclas ( $x_1$ ésteres de propilo+ $x_2$ alcan-2-ol). (—), ASOG; (—), UNIFAC-modificado; (—), UNIFAC-original. (a), ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol), (b), ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol); (c), ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol); (d), ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol).



**Figura (12-7a-d).** Representación de los valores experimentales (●) y de las curvas teóricas obtenidas con los diferentes modelos de contribución de grupos para las mezclas ( $x_1$ ésteres de propilo+ $x_2$ alcan-2-ol). (—), ASOG; (—), UNIFAC-modificado; (—), UNIFAC-original. (a), ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol), (b), ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol); (c), ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol); (d), ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol).

mo se refleja en la gráfica (12-6c) existe un grupo de valores de  $\gamma_2$  muy elevados para este sistema binario concentrados en la zona de pequeñas *fracciones molares* del *éster* que son los que originan las mayores diferencias.

Este método estima unos  $g^E/RT$  inferiores a los experimentales en todos los casos excepto en las mezclas con *metanoato de propilo*. Destaca la predicción realizada sobre la mezcla (*butanoato de propilo+propan-2-ol*) donde se reproduce bien el máximo de la curva de  $\gamma_1$  a alta concentración de *éster*. Como aspecto negativo el modelo no estima la presencia del *azeótropo* en la mezcla (*etanoato de propilo+propan-2-ol*), mientras que para los demás valores resulta aceptable.

#### **12.4. Valoración-resumen de la aplicación de modelos de contribución de grupos a la predicción de los ELV de los sistemas binarios con ésteres de propilo**

Debido a la densidad de este tratamiento, parece necesario un breve resumen-conclusión de todo lo planteado en el análisis de la modelización teórica de las *veintiocho* mezclas binarias de este trabajo de *Tesis Doctoral*, con unos comentarios sobre los resultados procedentes de la aplicación de cada teoría.

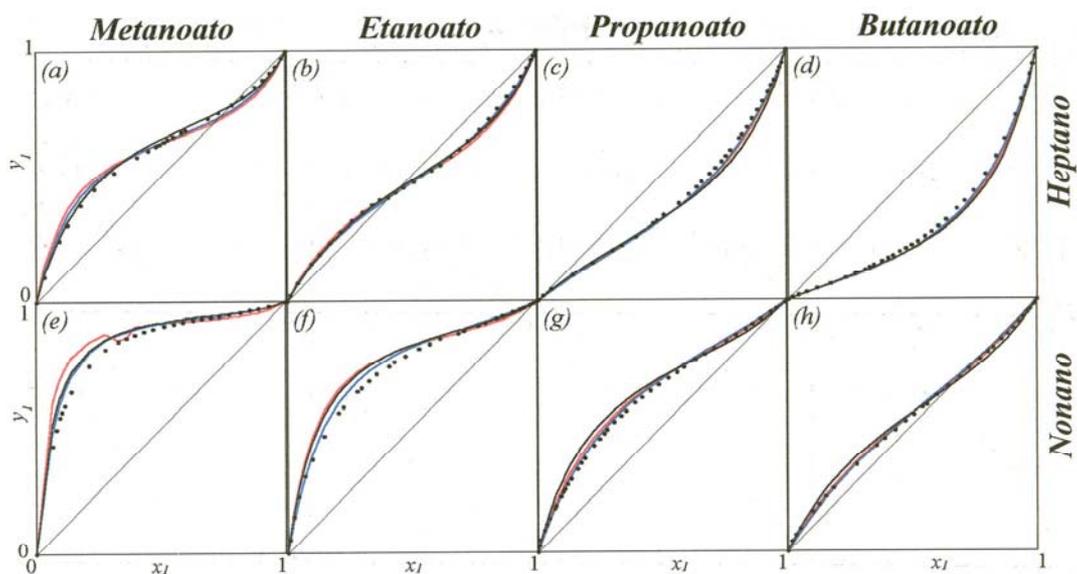
En conjunto, para todos los sistemas binarios cuyas medidas se realizaron en nuestro laboratorio, la utilización de los modelos predictivos *ASOG* y *UNIFAC-modificado* sería globalmente aceptable. Por el contrario, el modelo *UNIFAC-original*, con unas discrepancias medias sobre los *coeficientes de actividad* que superan el 10%, no puede ser de utilidad práctica para estimar el comportamiento de los *equilibrios líquido-vapor* de los sistemas (*ésteres de propilo+alcanoles*). Incluso este comentario puede extenderse a la totalidad de los sistemas (*ésteres de alquilo+alcanoles*) ya que el em-

peoramiento de las predicciones se confirman aún más con el aumento del tamaño o peso molecular de los compuestos que intervienen en este tipo de sistemas binarios. De lo comentado sobre la utilidad del método, existe alguna excepción para las mezclas estudiadas de (*ésteres de propilo+n-alcanos*). No obstante, como recomendación general el método *UNIFAC-original* necesita al menos tener nuevos valores para los parámetros de interacción  $CH_2/COOC$  que podrían ser recalculados utilizando una base de datos más amplia y actual.

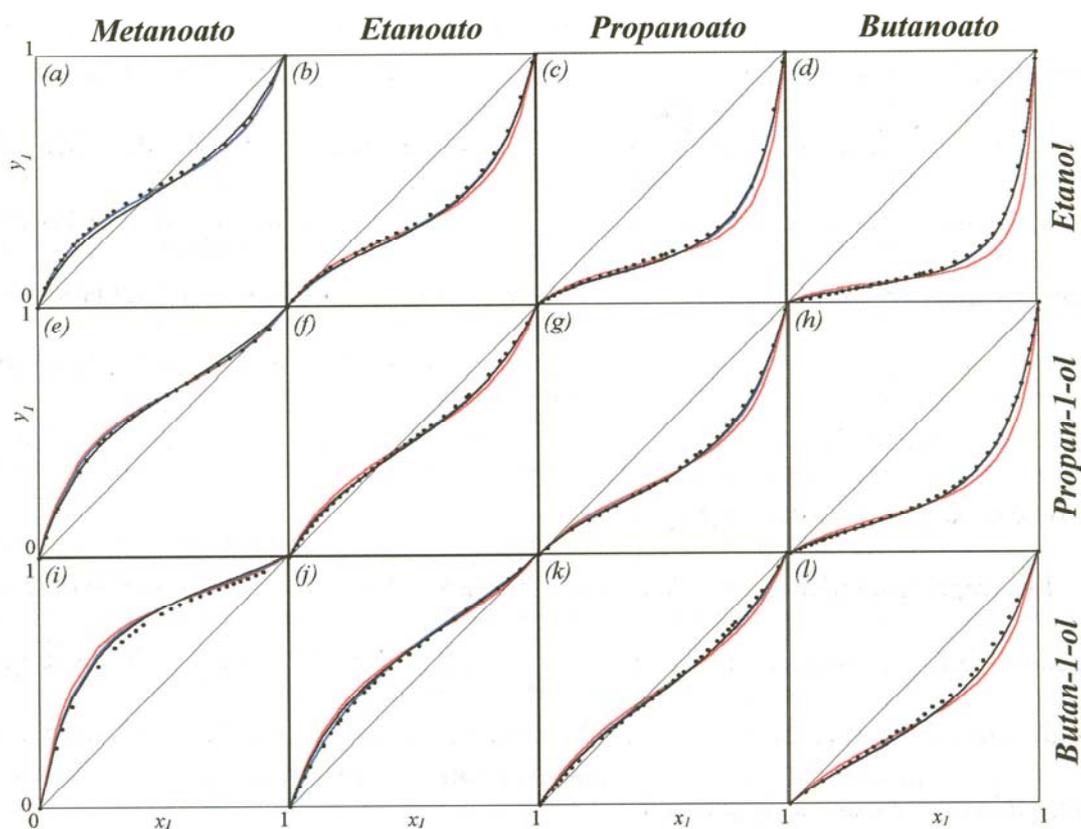
En cuanto al modelo *ASOG*, su comportamiento predictivo puede considerarse aceptable, estando los errores medios para la estimación de los *coeficientes de actividad* en torno al 5%, sólo superiores ligeramente a los del *UNIFAC-modificado*.

Sin lugar a dudas, el modelo predictivo que mejor reproduce los datos de *equilibrio líquido-vapor*, tanto para aquellos aportados en esta *Memoria de Tesis* como en los anteriores trabajos que fueron elaborados por miembros de nuestro grupo de investigación, es el *UNIFAC-modificado* cuando se utiliza la versión de **Weidlich y Gmehling (1987)** y la lista de parámetros publicados por **Gmehling y col. (1993)**, presentando unos errores medios en la estimación de los *coeficientes de actividad* cercanos al 5%. Pero, además de ser el modelo que da las mejores estimaciones de los datos de equilibrio, dicha teoría también predice las *entalpías de exceso* sin utilizar otros valores para las interacciones. Por ello, debido a su mayor capacidad predictiva resulta ser el más adecuado a pesar que pueda presentar por ello una ligera disminución de su eficacia.

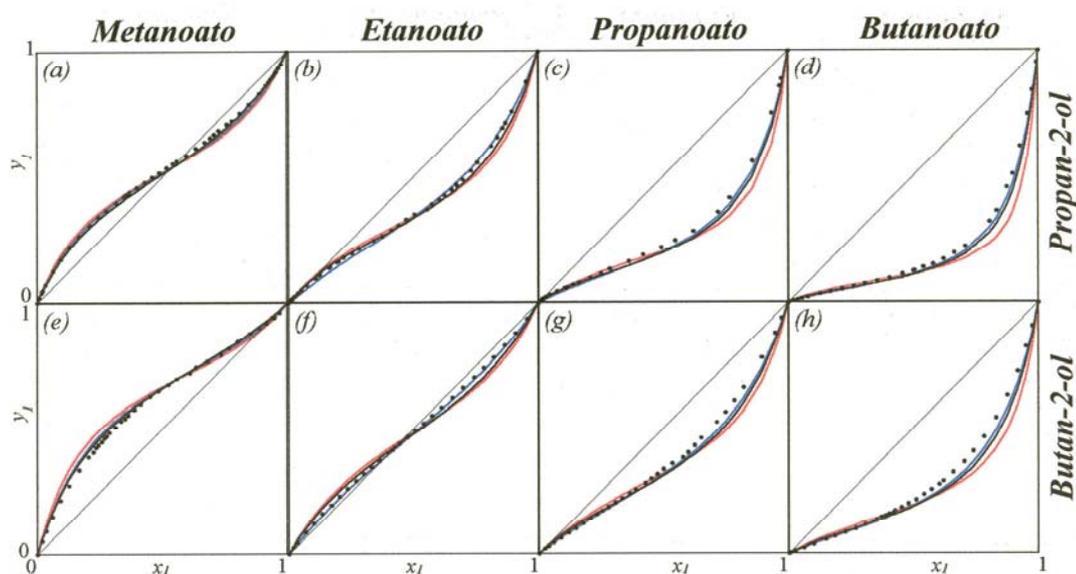
En las figuras de las páginas siguientes, (12-8) a la (12-10) se han representado de nuevo las “*matrices*” de datos experimentales de *ELV*,  $y_1$  vs.  $x_1$  para todas las mezclas binarias consideradas en este trabajo. Junto a los puntos individuales se representan en



**Figura (12-8).** Comparación de los valores experimentales ( $\bullet$ ) de  $ELV$ ,  $y_1$  vs  $x_1$ , para las mezclas ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ alcano) con las curvas de modelos teóricos de: (—), ASOG; (—), UNIFAC-modificado; (—), UNIFAC-original.



**Figura (12-9).** Comparación de los valores experimentales ( $\bullet$ ) de  $ELV$ ,  $y_1$  vs  $x_1$ , para las mezclas ( $x_1$ ésteres de propilo +  $x_2$ alcan-1-ol) con las curvas de modelos teóricos de: (—), ASOG; (—), UNIFAC-modificado; (—), UNIFAC-original.



**Figura (12-10).** Comparación de los valores experimentales (•) de *ELV*,  $y_1$  vs  $x_1$ , para las mezclas ( $x_1$  ésteres de propilo +  $x_2$  alcan-2-ol) con las curvas de modelos teóricos de: (—), *ASOG*; (—), *UNIFAC-modificado*; (—), *UNIFAC-original*.

diferentes colores las curvas estimadas por cada uno de los modelos teóricos que aquí se han aplicado. Destaca sobremanera las diferencias que marca la versión de *UNIFAC-original* y especialmente en las mezclas con los *alcanoles*; más destacadas son las discrepancias que presenta las estimaciones de dicho modelo en el sistema (*metanoato de propilo + nonano*) como ya se puso de manifiesto en la sección correspondiente. Para este modelo, y en esto coincide con los otros dos, las diferencias aumentan con el incremento de la cadena del *éster de propilo*.

Esta representación da una idea clara sobre la validez o no de los modelos de contribución de grupos para estimar las curvas  $y-x$  en los *ELV* isobáricos, cuando no se dispone de datos experimentales, y su posible empleo en el diseño o análisis de eficacia en un determinado proceso de separación.

———— 0 0 0 —————



## Capítulo 5:

# Conclusiones y bibliografía

### *Contenidos:*

**13. Conclusiones.**

**14. Bibliografía citada.**



### 13. CONCLUSIONES

- Con este trabajo se consigue una ampliación de la *Base de Datos* proyectada hace años, añadiendo a la misma un conjunto de *veintiocho* nuevos sistemas que contienen a los *cuatro* primeros *ésteres de propilo* con un segundo compuesto, como uno de los objetivos de la de investigación a desarrollar en el laboratorio de *Termodinámica y Fisicoquímica* de la *Escuela Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria*. Del conjunto presentado, *ocho* corresponden a sistemas de (*ésteres de propilo+alcanos, heptano y nonano*), para los que la bibliografía consultada no ofrece demasiados estudios, y *veinte* a (*ésteres de propilo+alcan-1-ol, etanol a butanol, +alcan-2-ol, propanol, butanol*).
- Antes de trabajo experimental se determinaron las características de las sustancias puras para verificar su calidad, comparándose con las de la literatura como se recoge en la **tabla (7-1)**. Utilizando el mismo ebulómetro del equilibrio liquido-vapor se determinaron experimentalmente las presiones de vapor de las *once* sustancias que intervienen en el estudio. Se consiguieron más de *700* nuevos valores de  $(T, p_i^o)$  que fueron aceptablemente correlacionados con la *ecuación de Antoine*. Las nuevas curvas dieron lugar a diferencias inferiores al *2%* con las expresiones aportadas por la literatura y en un mismo intervalo de temperaturas.
- Se determinaron experimentalmente las curvas *densidad-composición* para las *veintiocho* mezclas binarias de este trabajo y sus correlaciones fueron utilizadas de patrón en los *ELV*, verificándose la calidad de los datos al observar la distribución uniforme de los *volúmenes de exceso*,  $v^E$ . Los resultados finales de  $v^E$  vs *concentración de éster (unos 500)* ayudaron a interpretar el comportamiento molecular de los sistemas, permitiendo a explicar los *efectos de expansión* a que dan lugar los procesos de estas mezclas.
- Se determinaron también unos *500* valores de *entalpías de exceso*,  $h^E$ , para las *veintiocho* mezclas binarias, ocasionando todas ellas un proceso *endotérmico*

aunque su variación negativa con la cadena del *éster*, al igual que los  $v^E$ , hace pensar en la existencia de efectos asociativos intermoleculares (con una pequeña componente *exotérmica*) si bien el efecto resultante neto sea claramente *endotérmico*. Los resultados conjuntos de las cantidades de exceso proporcionaron un *modelo estructural* de comportamiento para los sistemas aquí considerados.

- Se determinaron los *equilibrios líquido-vapor* isobáricos, a la presión de  $(101,3 \pm 0,02)$  kPa, de las *veintiocho* mezclas binarias de (*ésteres de propilo+alcanos, alcan-1-ol, alcan-2-ol*) aportando unos 900 nuevos valores experimentales  $(T, x, y)$  a la bibliografía. La comparación de estos con los existentes en la literatura ofreció ciertas discrepancias con alguno de ellos pero confirmaron una excelente calidad de los presentados en este trabajo. Concretamente, el sistema (*etanoato de propilo+propan-1-ol*), muy estudiado por otros autores, presentó buena concordancia con tres de los cinco encontrados. La verificación termodinámica de los datos de *ELV*, realizada con dos de los métodos más extendidos en la temática del equilibrio líquido-vapor, el de **Fredenslund y col. (1977b)** y el de **Wisniak (1993)**, dio lugar a una consistencia positiva en todos los casos.
- *Doce* de los *veintiocho* sistemas estudiados presentaron *azeótropos*. La relación de los que presentan un *punto singular* y la situación del mismo con respecto a la *concentración de éster y temperatura*  $(x_{az}; T_{az})$  es la siguiente: (*metanoato de propilo+heptano*) a  $(0,787; 352,20)$ ; (*etanoato de propilo+heptano*) a  $(0,423; 366,95)$ ; (*butanoato de propilo+nonano*) a  $(0,726; 414,40)$ ; (*metanoato de propilo+etanol*) a  $(0,482; 345,12)$ ; (*etanoato de propilo+etanol*) a  $(0,078; 351,02)$ ; (*metanoato de propilo+propan-1-ol*) a  $(0,852; 353,20)$ ; (*etanoato de propilo+propan-1-ol*) a  $(0,387; 367,63)$ ; (*propanoato de propilo+butan-1-ol*) a  $(0,328; 389,26)$ ; (*metanoato de propilo+propan-2-ol*) a  $(0,570; 349,42)$ ; (*etanoato de propilo+propan-2-ol*) a  $(0,037; 355,20)$ ; (*metanoato de propilo+butan-2-ol*) a  $(0,933; 353,60)$ ; y (*etanoato de propilo+butan-2-ol*) a  $(0,423; 370,77)$ .
- *Los coeficientes de actividad* y los valores de la *función adimensional de Gibbs*

se calcularon considerando la no-idealidad de la fase vapor y todas las mezclas presentaron una desviación positiva de la *idealidad*. Se apreciaron ciertas anomalías en la distribución de los *coeficientes de actividad* de algunos sistemas (*ésteres+alcohol*) a concentraciones bajas en *alcohol*, con valores *máximos* en  $\gamma_i$ , y por consiguiente *mínimos* en la *función de Gibbs*. Este hecho ya fue observado en otras mezclas de idéntica naturaleza, siendo este tema objeto particular de estudio por nuestro grupo. Las anomalías para este tipo de soluciones se justifican porque, además de los *efectos dispersivos* y de *auto-asociación*, se incorpora un efecto químico de complejación *éster-alcohol*. También se destacan los problemas de interacción debidos a la forma y tamaño de las moléculas ya que, en la mayoría de los casos donde aparece un comportamiento anómalo de los *coeficientes de actividad* de (*ésteres+alcoholes*), se corresponde con la presencia de un *éster* de alto peso molecular por la influencia de la diferencia estructural de las moléculas presentes.

- Se correlacionaron las cantidades de los *equilibrios líquido-vapor* isobáricos y las *entalpías de mezcla* con las ecuaciones derivadas de los modelos de composición local, *Wilson*, *NRTL* y *UNIQUAC* y con una expresión modificada para este trabajo de la *ecuación de las zetas*, introduciéndole unos coeficientes variables con la temperatura. El análisis global realizado para todas las mezclas permitió valorar positivamente el empleo de la *ecuación propuesta*, ya que ofreció las mejores correlaciones que con los otros tres modelos. Una de las conclusiones más claras es la aceptable reproducción de las *entalpías de exceso* de cada mezcla, con errores que, con la excepción de tres de los sistemas, no superaron el 5%.
- Tanto para las mezclas (*ésteres de propilo+alcoholes*) como para las de (*ésteres de propilo+n-alcoholes y sec-alcoholes*), se confirma lo ya observado para otros casos del mismo grupo, se proporcionan unas acertadas representaciones de  $(\gamma_i-x_i)$  vs  $x_i$ , con un ordenamiento regular en función de la cadena de los compuestos que intervienen. La variación de otras cantidades de mezcla con la cadena de las sustancias, como son las  $h^E$ , los  $v^E$  y las  $g^E$  o las  $g^E/RT$ , no son tan regulares en

los sistemas (*ésteres+alcanoles*) por la existencia de las interacciones específicas ya mencionadas y que son de diferente naturaleza en el proceso de mezclado, e influyen de manera diferente en las cantidades termodinámicas.

- Los *coeficientes de actividad* y las concentraciones de la fase vapor para cada una de las mezclas en estudio se estimaron teóricamente por los métodos de contribución de grupos *ASOG* y *UNIFAC*, este último en dos de sus versiones. La mejor predicción la ocasionó el método *UNIFAC-modificado* con los parámetros de **Gmehling y col. (1993)**, con una diferencia media global inferior al 5% para los *coeficientes de actividad*; sin embargo, no es tan buena la estimación de *entalpías*. El modelo *ASOG* predice el *ELV* aceptablemente mientras que no es adecuado el método original de *UNIFAC*, con los valores actuales de los parámetros de interacción de grupos funcionales, dando errores medios del 11% para las  $\gamma_i$ .
- Una última conclusión de este trabajo se dirige hacia un mejor enfoque de las futuras investigaciones de nuestro grupo de *Termodinámica y Fisicoquímica de Fluidos*. En primer lugar, es importante continuar con la labor, siempre tediosa y larga en el tiempo, de conseguir nuevos valores experimentales de *propiedades* y de *equilibrios líquido-vapor* de sistemas no realizados, para continuar con la línea experimentalista que ha caracterizado nuestra labor durante años. Sería interesante centrarnos en medidas en sistemas donde intervengan los *alcanos* por su escasez en la literatura y abordar estudios de sistemas con compuestos de cadena larga, donde la modelización no es adecuada. Precisamente en la aplicación de modelos, parece una necesidad plantear una redeterminación de nuevos valores para las interacciones del modelo *UNIFAC-original*, introduciendo la interacción del *éster* con el grupo funcional de la forma *COO* más simple que el planteado originalmente, y lo que parece más importante, más acorde con la estructura química de los *ésteres de alquilo*. Este hecho reafirma también la necesidad apuntada de conseguir nuevos datos para iniciar el cálculo con la interacción *éster/alcano*.

## 14. BIBLIOGRAFÍA CITADA

- **ABRAMS, D. S. y PRAUSNITZ, J. M., (1975).** *Statistical Thermodynamics of liquid mixtures: A new Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or completely miscible systems.* *AIChE J.*, 21: 116.
- **AMBROSE, D.; ELLENDER, J. H.; GUNDRY, H. A.; LEE, D. A. y TOWNSEND, R., (1981).** *Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. L.I. The vapour pressures of some esters and fatty acids.* *J. Chem. Thermodynamics*, 13: 795.
- **BELOUSOV, V.P.; BALYAKINE, T.D. y ORLOVA, T.V., (1975).** *Excess Thermodynamic Functions of Binary Mixtures, I. Propanol-Normal Hydrocarbons (C<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>, and C<sub>15</sub>), Propyl Acetate-Chloroform, Propyl Acetate-Propanol.* *Russian J. Phys. Chem.*, 49(2): 305.
- **BELOUSOV, V.P.; ZHIGUNOV, I.S. y MORACHEVSKII, A.G., (1961).** *Vestn. Leningr. Univ. Fiz. Khim.*, 16: 111.
- **BLANCO, A. M., (1997).** *Tesis Doctoral: "Análisis del equilibrio líquido-vapor a 141,3 kPa de mezclas binarias que contienen metanol con n-alcanos (C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>) y con ésteres alquílicos"* Facultad. Ciencias Químicas, Universidad de La Laguna.
- **BLANCO, A. M. y ORTEGA, J., (1996a).** *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Methanol + Methyl ethanoate, + Methyl Propanoate, and + Methyl Butanoate at 141,3 kPa.* *J. Chem. Eng. Data*, 41: 566.
- **BLANCO, A. M. y ORTEGA, J., (1998).** *Densities and Vapor-Liquid Equilibrium values for Binary Mixtures composed of Methanol+an Ethyl Ester at 141,3 kPa with application of an Extended Correlation Equation for Isobaric VLE Data.* *J. Chem. Eng. Data*, 43: 638.
- **BONDI, A. (1968).** *"Physical Properties of Crystal, Liquids and Glasses"*, Wiley Interscience, New York.
- **BOUBLIK, T.; FRIED, V. y HÁLA, E., (1973).** *The Vapour Pressures of Pure Substances.* Elsevier: Amsterdam
- **CHAAR, M., (1998).** *Tesis Doctoral: "Empleo del modelo UNIFAC en la descripción termodinámica de las mezclas (alcanos de metilo+alcan-1-ol).* Escuela Superior Ingenieros Industriales, Universidad Las Palmas de Gran Canaria.
- **CHRISTENSEN, C.; GEMHLING, J.; RASMUSSEN, P. y WEIDLICH, U. (1984).** *"Heats of Mixing Data Collection"*, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, Vol. III/1.
- **DAUBERT, T. E. y DANNER, R. P. (1984).** *"Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds"*, *AIChE/D.I.P.P.R.*, New York.
- **DERR, E. L. y DEAL, C. H. (1969).** *I. Chem. E. Symposium Series*, nº 32, 3: 40.

- **FALCÓN, J.; ORTEGA, J. y GONZÁLEZ, E., (1996).** *Densities and Vapor-Liquid Equilibria in Binary Mixtures formed by Propyl Methanoate+Ethanol, +Propan-1-ol and +Butan-1-ol at 160,0 kPa.* *J. Chem. Eng. Data*, 41: 859.
- **FÀRKOVÁ, J. y WICHTERLE, I., (1993).** *Vapour pressures of some ethyl and propyl esters of fatty acids.* *Fluid Phase Equilibria*, 90: 143.
- **FERNANDEZ, J.; PINTOS, M.; BALUJA M.C.; JIMENEZ, E. y PAZ-ANDRADE, M.I., (1985).** *Excess Enthalpies of some Ester+Alcohol Binary Mixtures.* *J. Chem. Eng. Data*, 30, 318.
- **FREDENSLUND, Aa.; JONES, R. L. y PRAUSNITZ, J. M., (1975).** *Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures.* *AIChE J.*, 21: 1086.
- **FREDENSLUND, Aa.; GMEHLING, J.; MICHELSEN, M. L. y RASMUSSEN, P. (1977a).** *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 16: 450.
- **FREDENSLUND, Aa.; GMEHLING, J. y RASMUSSEN, P. (1977b).** *“Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC. A Group Contribution Model”*, Elsevier, Amsterdam, Holland.
- **GALVÁN, S.; ORTEGA, J.; SUSIAL, P. y PEÑA, J. A., (1994).** *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Propyl Methanoate+(n-Alkanes C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) or (n-Alcanols C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>).* *J. Chem. Eng. Japan*, 27: 529.
- **GMEHLING, J. y BÖLTS, R., (1996).** *Azeotropic Data for Binary and Ternary Systems at Moderate Pressures.* *J. Chem. Eng. Data* 41: 202.
- **GMEHLING, J. y MEENT, B. (1992).** *Excess enthalpies of Propyl Ethanoate+2-Butanone or +1-Butanol and of Methyl Dodecanoate+Toluene or +Methanol Mixtures.* *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixture, Ser. A.3:* 186.
- **GMEHLING, J.; MENKE, J.; KRAFCZYK, J. y FISHER, K., (1994).** *“Azeotropic Data”* VCH: Weinheim.
- **GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, P.; GRENZHEUSER, P.; RAREY, J. R.; WELDLICH, U., (1977).** *“Vapor Liquid Equilibrium Data Collection”*, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, Volúmenes 1 a 8.
- **GMEHLING, J.; LI, J. y SCHILLER, M., (1993).** *A modified UNIFAC Model 2. Present parameter matrix and results for different Thermodynamic Properties.* *Ind. Chem. Eng. Res.*, 32: 178.
- **GONZÁLEZ, E., (1996).** *Tesis Doctoral: “Equilibrio líquido-vapor de las mezclas (ésteres de butilo+1-alcanol/+2-alcanol) a 101,32 kPa. Datos experimentales, correlación y predicción”.* Facultad Ciencias Químicas, Universidad. de La Laguna.
- **GONZÁLEZ, E. y ORTEGA, J., (1995a)** *Densities and Isobarics VLE of Buthyl Esters (Methanoate to Buthanoate) with ethanol at 101,32 kPa.* *J. Chem. Eng. Data*, 40: 1178.

- **GONZÁLEZ, E. y ORTEGA, J., (1995b).** *Vapor-Liquid Equilibria for mixtures of several Butyl esters ( Methanoate to Buthanoate) and 1-propanol at 101,32 KPa.* *J. Chem. Eng. Japan*, 28: 765.
- **GONZÁLEZ, E. y ORTEGA, J., (1996a).** *Densities and Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the mixtures formed by four Butyl Esters and 1-Butanol.* *J. Chem. Eng. Data*, 41: 53.
- **GONZÁLEZ, E. y ORTEGA, J., (1996b).** *Vapor-Liquid Equilibria at 101,32 kPa. Mixtures of Butyl Esters and Propan-2-ol .* *J. Chem. Eng. Japan*, 29: 294.
- **GONZÁLEZ, E. y ORTEGA, J., (1996c).** *Vapor-Liquid Equilibria at 101,32 kPa in mixtures formed by the first four Butyl Alkanoates and Butan-2-ol.* *Fluid Phase Equilibria*, 124: 161.
- **GONZÁLEZ, E.; PEÑA, J. A. y ORTEGA, J., (1996).** *Excess volumes of 12 Binary Liquid Mixtures of Propyl n-Alkanoates (C<sub>4</sub>- C<sub>7</sub>)+Propan-2-ol, +Butan-2-ol, or +2-Methylpropan-1-ol at 298,15 K.* *ELDATA: Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data*, 2: 5.
- **GUGGENHEIM, E. A. (1952).** "Mixtures", Claredon Press, Oxford.
- **HANSEN, H. K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa; SCHILLER, M. y GMEHLING, J., (1991).** *Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group-Contribution. 5 Revision and Extension.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30: 2355.
- **HAYDEN, J. G. y O'CONNELL, J.P., (1975).** *A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients.* *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 14(3): 209.
- **HERINGTON, E. F. G. (1951).** *Test for the consistency of experimental isobaric vapour-liquid equilibrium data.* *J. Inst. Petrol.*, 37: 457.
- **HERNÁNDEZ, P. y ORTEGA, J., (1997).** *Vapor-Liquid Equilibria and densities for Ethyl Esters (Ethanoate to Buthanoate ) and Alkan-2-ol (C<sub>5</sub>-C<sub>4</sub>) at 101,32 kPa.* *J. Chem. Eng. Data*, 42: 1090.
- **HORSLEY, L.H., (1952).** "Azeotropic Data". American Chemical Society, Washigton, D.C.
- **KOJIMA, K.; MOON, H.M. y OCHI, K., (1990).** *Thermodynamic Consistency Test of Vapor-Liquid Equilibrium Data.* *Fluid Phase Equilibria* 56: 269.
- **KOJIMA, K. y TOCHIGI, K., (1979).** "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method", Kondasha Ltd., Tokyo.
- **KRUMIS, A.E.; RASTOGI, A.K.; RUSAK, M.E.; TASSIOS, D., (1980).** *Prediction of Binary Vapor-Liquid Equilibrium from one-Parameter Equations.* *Can. J. Chem. Eng.*, 58: 663.
- **LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P. y FREDENSLUND, Aa. (1986).** "Phase Equilibria and Separation Process. A Modified UNIFAC-Group-Contribution Model for Prediction of Phase

*Equilibria and Heats of Mixing*", Inst. Kem., Lyngby.

- **LECAT, M.**, (1949). "*Tables Azeotropiques*", Monograph l' Author, Bruxelles.
- **LEWIS, G.N. y RANDALL, M.** (1961). "*Thermodynamics*", 2ª ed. revisada por Pitzer, K. S. y Brewer, L., McGraw-Hill: New York.
- **LOPEZ, M.; PAZ-ANDRADE, M.I.; FERNANDEZ, J.; RODRIGUEZ-NUÑEZ, E. y ORTEGA J.**, (1987). *Excess molar enthalpies at 298,15 K of an n-alkyl formate+an n-alkanol*  $\{x\text{HCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3+(1-x)\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}\}$   $n=3$  to 10. *J. Chem. Thermodynamics*, 19: 147.
- **LORENZANA, M.T.; LEGIDO, J.L.; JIMENEZ, E.; FERNANDEZ, J.; PIAS, L.; ORTEGA, J. y PAZ-ANDRADE, M.I.**, (1989). *Thermodynamic properties of (a propyl ester+an n-alkane) at 298,15 K*  $(x\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7+(1-x)\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$  ( $n = 6$  to 10). *J. Chem. Thermodynamics*, 21: 1017.
- **LORENZANA, M.T.; LEGIDO, J.L.; JIMENEZ, E.; FERNANDEZ, J.; PIAS, L.; ORTEGA, J. y PAZ-ANDRADE, M.I.**, (1990). *Thermodynamic properties of (a propyl ester+an n-alkane) at 298,15 K*  $(x\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7+(1-x)\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$  ( $n=6$  to 10). *J. Chem. Thermodynamics*, 22: 263.
- **MARGULES, M.** (1895). *Sitzber Akad. Wiss. Wien. Math Naturen.* Kl., II, 104: 1243.
- **MATO, F. y CEPEDA E.**, (1984). *Equilibrio Liquido-Vapor de Mezclas Binarias formadas por alcoholes y sus ésteres del ácido acético.* *An. Quím. Esp. Serie A*, 80: 342.
- **MATOS, S.; ORTEGA, J.; TARDAJOS, G.; GARCIA, M.V. y LEGIDO, J.L.**, (1990). *Analysis of volumes of mixing for Propyl and Butyl Formate with n-Alkanes in Terms of the Nitta Model.* *J. Solution Chem.* 19: 1063.
- **NAVARRO, J.M.; PINTOS, M.; BRAVO, R.; PAZ-ANDRADE, M.I.**, (1984). *Excess Enthalpies of (Propyl Ethanoate or Ethyl Propanoate+an n-Alkane) at 298,15 K.* *J. Chem. Thermodynamics*, 16: 105.
- **NELDER, J.A. y MEAD, R.** (1965). *A simplex method for function minimization.* *Computer Journal*, 7: 308.
- **ORTEGA, J.**, (1995). *Excess Enthalpies of acohols+esters.* *Int. Data Ser., Selec. Data Mixtures, Ser. A*, 23(3): 167-168.
- **ORTEGA, J.**, (1989). *Excess Enthalpies of Alkyl Formates+(n-Alkanes or 1-Chloroalkanes).* *Experimental Data and their Analysis in Terms of the UNIFAC Model.* *Ber. Bunsenges. Phys.-Chem.* 93: 730.
- **ORTEGA, J. y ALCALDE, R.**, (1992). *Determination and Algebraic Representation of Volumes of Mixing at 298,15 K of Methyl n-Alkanoates from Ethanoate to n-Pentadecanoate.* *Fluid Phase Equilibria*, 71: 49.

- **ORTEGA, J. y GALVÁN, S., (1994).** *Vapor-Liquid Equilibria of Propyl Propanoate with 1-Alkanols at 101,32 kPa of Pressure.* *J. Chem. Eng. Data*, 39: 907.
- **ORTEGA, J. y GALVÁN, S., (1995).** *Vapor-Liquid Equilibria and Densities for Propyl Butanoate+Normal Alcohols at 101,32 kPa .* *J. Chem. Eng. Data*, 40: 699.
- **ORTEGA, J. y HERNÁNDEZ, P., (1996).** *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Methyl esters + Butan-2-ol at different pressures.* *Fluid Phase Equilibria*, 118: 249.
- **ORTEGA, J. y HERNANDEZ, P., (1999).** *Thermodynamic Study of Binary Mixtures Containing an Isobutylalkanol and an Alkyl (Ethyl to Butyl) Alkanoate (Methanoate to Butanoate), Contributiva with Experimental Values of Excess Molar Enthalpies and Volumes, and Isobaric Vapor-Liquid Equilibria.* *J. Chem.. Eng. Data*, 44: 757.
- **ORTEGA, J.; MATOS, J. S.; PAZ-ANDRADE, M. I. y JIMÉNEZ, E., (1995).** *Excess molar volumes of (ethyl formate or ethyl acetate+an isomer of hexanol) at 298,15 K.* *J. Chem. Thermodynamics*, 17: 1127.
- **ORTEGA, J.; OCÓN, J.; PEÑA, J. A.; DE ALFONSO, C.; PAZ-ANDRADE, M. I. y FERNÁNDEZ, J., (1987a).** *Vapor-Liquid Equilibrium of the Binary Mixtures  $C_nH_{2n+1}OH$  ( $n=2, 3, 4$ )+Propyl Ethanoate and Ethyl Propanoate.* *Can. J. Chem. Eng.*, 65: 982.
- **ORTEGA, J.; PEÑA, J. A. y DE ALFONSO, C. (1986a).** *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the Ethyl Acetate+n-Propanol and +n-Butanol.* *Rev. Latinoam. Ing. Quim. Quim. Apl.*, 16: 317.
- **ORTEGA, J.; PEÑA, J. A. y DE ALFONSO, C., (1986b).** *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Ethyl Acetate+Ethanol Mixtures at  $760\pm 0,5$  mmHg.* *J. Chem. Eng. Data*, 31: 339.
- **ORTEGA, J.; PEÑA, J. A. y DE ALFONSO, C. (1987b).** *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 + $H_7C_3CO_2C_2H_5$*  *Rev. Latinoam. Ing. Quim. Quim. Apl.*, 17: 195.
- **ORTEGA, J.; PEÑA, J.A. y PAZ-ANDRADE, M.I., (1986c).** *Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Ethyl Acetate and Propyl Acetate with Normal Alkanols.* *Aust. J. Chem.*, 39: 1685.
- **ORTEGA, J.; PLACIDO, J.; TOLEDO, F.J.; VIDAL, M.; SIIMER, E.; LEGIDO, J.L., (1999a).** *Behaviour of binary mixtures of an alkyl methanoate+an n-alkane. New experimental values and an interpretation using the UNIFAC model.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1: 2967.
- **ORTEGA, J. y SUSIAL, P., (1990a).** *Measurements and Prediction of VLE of Methyl Propanoate/Ethanol/Propan-1-ol at 114,66 y 127,99 kPa.* *J. Chem. Eng. Japan*, 23: 349.
- **ORTEGA, J. y SUSIAL, P., (1990b).** *VLE at 114,66 y 127,99 kPa for the Systems Methyl Acetate+Ethanol and Methyl Acetate+Propan-1-ol. Measurements and Prediction.* *J. Chem. Eng. Japan*, 23: 621.

- **ORTEGA, J. y SUSIAL, P., (1991a).** *Vapor-Liquid Equilibria of mixtures of Methyl Butanoate+Propan-2-ol at 74,66, 101,32 and 127,99 kPa. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 95: 1214.*
- **ORTEGA, J. y SUSIAL, P., (1991b).** *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for binary Systems composed of Methyl Butanoate with Ethanol and with Propan-1-ol at 114,66 and 127,99 kPa. Can. J. Chem. Eng., 69: 394.*
- **ORTEGA, J. y SUSIAL, P., (1993).** *Vapor-Liquid Equilibria Behavior of Methyl Esters and Propan-2-ol at 74,66, 101,32 and 127,99 kPa. J. Chem. Eng. Japan, 26: 259.*
- **ORTEGA, J. y SUSIAL, P., (1995).** *Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of Methyl Alkanoates+Isomeric Butanols. ELDATA: Int. Electron. J.Phys-Chem.Data,1: 1.*
- **ORTEGA, J.; SUSIAL, P. y DE ALFONSO, C., (1990).** *Vapor-Liquid Equilibrium Measurements at 101,32 kPa for Binary Mixtures of Methyl Acetate+Ethanol or 1-Propanol. J. Chem. Eng. Data, 35: 350.*
- **ORTEGA, J.; VIDAL, M.; TOLEDO-MARANTE F.J. y PLACIDO, J., (1999b).** *Thermodynamic properties of (a Propyl ester+an n-Alkane). XII. Excess molar enthalpies and Excess molar volumes for  $\{x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{u-1}\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3+(1-x)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2v+1}\text{CH}_3\}$  with  $u=1$  to 3 and  $v=1$  to 7. J. Chem. Thermodynamics. 31: 1025.*
- **PAZ-ANDRADE, M.I.; PINTOS, M. y BRAVO, R., (1984).** *Excess enthalpies of Propyl Ethanoate+1-Alkanol(C3-C5) Mixtures. Int. Data Ser., Selec. Data Mixtures, Ser. A, 2: 115.*
- **PEÑA, J. A., (1985).** *Tesis Doctoral: "Equilibrio isobáricos líquido-vapor de mezclas binarias: Aplicación a mezclas ésteres-alcoholes. Escuela Superior Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Las Palmas.*
- **PERELYGIN, V.M. Y SUNTSOV, Y., (1974).** Documento en depósito, VINITI 2149.
- **PINTOS, M.; BRAVO, R.; BALUJA, M.C.; PAZ-ANDRADE, M.I.; ROUX-DESGRANGES, G.; GROLIER, J.-P.E., (1988).** *Thermodynamics of alkanoate+alkane binary mixtures. Concentration dependence of excess heat capacities and volumes. Can. J. Chem., 66: 1179.*
- **PITZER, K. S. y CURL Jr., R. F., (1957).** *The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. III. Empirical Equation for the Second Virial Coefficient. J. Am. Chem. Soc., 79: 2369.*
- **PITZER, K.S.; LIPPMANN, D.Z.; CURL, Jr. R.F.; HUGGINS, C.M. y PETERSEN, D.E., (1955).** *The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization. J. Am. Chem. Soc., 77:3433.*
- **QIN, A.; HOFFMAN, D.E. y MUNK, P., (1993).** *Collect. Czech. Chem. Commun., 58: 2625*
- **REDLICH, O. y KISTER, A. T., (1948).** *Algebraic representation of thermodynamics properties and the classification of Solutions, Ind. Eng. Chem., 40: 345.*

- **REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M. y POLING, B. E., (1988).** *"The Properties of Gases and Liquids"*, 4ª ed., McGraw-Hill: New York.
- **RENON, H. y PRAUSNITZ, J. M., (1968).** *Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. AIChE J.*, 14: 135.
- **RIDDICK, J.A.; BUNGER, W.B. y SAKANO, T.K., (1986).** *"Organic Solvents"*, Chemistry Techniques, vol. 2, 4th. ed., Wiley-Interscience: New York.
- **SKJOLD-JORGENSEN, S.; RASMUSSEN, P. y FREDENSLUND, Aa., (1980).** *On the Temperature Dependence of the UNIQUAC/UNIFAC Models. Chem. Eng. Sci.*, 35: 2389.
- **SOTO, A.; HERNÁNDEZ, P. y ORTEGA, J., (1998).** *Experimental VLE at 101,32 kPa in binary systems composed of ethyl methanoate and Alkan-1-ols and treatment of data using a correlation with temperature dependent parameters. Fluid Phase Equilibria*, 146: 351.
- **SPENCER, C. F. y DANNER, R. P., (1972).** *Improved Equation for prediction of Saturated Liquid Density. J. Chem. Eng. Data*, 17: 236.
- **SUSIAL, P., (1990).** *Tesis Doctoral: "Determinación y Predicción del ELV de sistemas binarios ésteres de metilo+n-alcanoles a diferentes presiones"* Facultad Ciencias Químicas, Universidad de La Laguna.
- **SUSIAL, P. ; ORTEGA, J.; DE ALFONSO, C. y ALONSO, C., (1989).** *Vapor-Liquid Equilibrium Measurements for Methyl Propanoate-Ethanol and Methyl Propanoate- Propan-1-ol at 101,32 kPa. J. Chem. Eng. Data*, 34: 247.
- **SUSIAL, P. y ORTEGA, J., (1993a).** *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Methyl Propanoate+Isobutyl Alcohol. J. Chem. Eng. Data*, 38: 434.
- **SUSIAL, P. y ORTEGA, J., (1993b).** *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria in the System Methyl Propanoate+n-Butyl Alcohol. J. Chem. Eng. Data*, 38: 647.
- **SUSIAL, P. y ORTEGA, J., (1995).** *Vapor-Liquid Equilibria of Methyl Etanoate with n-Butyl and iso-Butyl Alcohol at 74,66 and 127,99 kPa. J. Chem. Eng. Japan*, 28: 66.
- **TIMMERMANS, J. (1965).** *"Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds"*. Elsevier: Amsterdam, Holland.
- **TOCHIGI, K.; TIEGS, D.; GMEHLING J. y KOJIMA, K., (1990).** *Determination of new ASOG Parameters. J. Chem. Eng. Japan*, 23: 453.
- **T. R. C. Thermodynamic Tables Hydrocarbon (1993a).** Thermodynamics Research Center. The Texas A&M University, College Station: TX.
- **T. R. C. Thermodynamic Tables non-Hydrocarbon (1993b).** Thermodynamics Research Center. The Texas A&M University, College Station: TX.

- **TSONOPOULOS, C., (1974).** *An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients. AIChE J.*, 20: 263.
- **VAN LAAR, J. J. (1910).** *Z. Phys. Chem.*, 72: 723.
- **VAN NESS, H. C. y ABBOTT, M. M. (1982).** “*Classic Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions with Application to Phase Equilibria*”. McGraw-Hill: New York.
- **VAN NESS, H.C.; BYERS, S.M. y GIBBS, R.E. (1973).** *Vapor-Liquid Equilibrium: Part I. An Appraisal of Data Reduction Methods. AIChE J.*, 19: 238.
- **WEIDLICH, U. y GMEHLING, J. (1987).** *A Modified UNIFAC Model 1. Prediction of VLE,  $h^E$ , and  $\gamma^E$ . Ind. Eng. Chem. Res.*, 26: 1372.
- **WILSON, G. M. (1964).** *Vapor-Liquid Equilibrium XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. J. Am. Chem. Soc.*, 86: 127.
- **WILSON, G. M. y DEAL, C. H. (1962).** *Activity Coefficients and Molecular Structure. Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1: 20.
- **WISNIAK, J. (1993).** *A New Test for the Thermodynamic Consistency of Vapor-Liquid Equilibrium. Ind. Eng. Chem. Res.*, 32: 1531.
- **WISNIAK, J. (1994).** *The Herington Test for Thermodynamic Consistency. Ind. Eng. Chem. Res.*, 33: 177.
- **WOHL, K. (1946).** *Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems. Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 42: 215.

————— 0 0 0 —————

## Capítulo 6:

# Apéndices

### *Contenidos:*

- 15.** *Apéndice A. Lista de símbolos*
- 16.** *Apéndice B. Datos de presión de vapor de sustancias puras.*
- 17.** *Apéndice C. Datos de Volúmenes de exceso.*
- 18.** *Apéndice D. Datos de Entalpías de exceso.*
- 19.** *Apéndice E. Datos de equilibrio líquido-vapor isobárico.*
- 20.** *Apéndice F. Parámetros físicos de los productos puros.*
- 21.** *Apéndice G. Parámetros de modelos teóricos.*



# ***Apéndice A.***

## ***Lista de Símbolos***

## 15. APÉNDICE A. LISTA DE SÍMBOLOS

$A, B, C$	.....	constantes de la ecuación de Antoine
$\alpha, b$	.....	parámetros para las expresiones de Tsonopoulos
$\hat{a}_i$	.....	actividad de un componente $i$
$\alpha_{mn}$	.....	parámetros energéticos de interacción modelo UNIFAC entre grupos $m$ y $n$ , $K$
$\alpha_{mn,i}$	.....	parámetros energéticos de interacción modelo UNIFAC-modificado entre grupos $m$ y $n$ , $K$
$B_{ij}$	.....	coeficientes del virial cruzado de los componentes $i, j$ , $m^3 \text{mol}^{-1}$
$f_i$	.....	fugacidad del componente $i$
$g^E/RT$	.....	función adimensional de Gibbs
$h^E$	.....	entalpía molar de exceso, $\text{Jmol}^{-1}$
$k, A_i (i=0, 1, 2, 3)$	.....	coeficientes de ajuste de la ecuación $P_k$
$M_i$	.....	peso molecular del componente $i$ , u.m.a.
$m_{kl}, n_{kl}$	.....	parámetros energéticos de interacción modelo ASOG entre grupos $m$ y $n$
$N$	.....	número de datos experimentales
$n$	.....	número de coeficientes
$n(D)$	.....	índice de refracción en la línea-D del sodio
$p$	.....	presión absoluta, $\text{kPa}$
$p_c$	.....	presión crítica, $\text{kPa}$
$p_i^\circ$	.....	presión de vapor del componente $i$ , $\text{kPa}$
$R$	.....	constante universal de los gases, $8,314, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$R_k$	.....	parámetro de volumen del grupo funcional $k$

$Q_k$	.....	<i>parámetro de superficie del grupo funcional k</i>
$s(F_k)$	.....	<i>desviación estándar de <math>F_k</math></i> $s(F_k) = [\sum(F_{k,exp} - F_{k,calc})^2 / (N-n)]^{1/2}$
$T$	.....	<i>temperatura, K</i>
$T_c$	.....	<i>temperatura crítica, K</i>
$T_{b,i}^0$	.....	<i>temperatura de ebullición normal del componente i, K</i>
$v_i^0$	.....	<i>volumen molar del componente i puro, <math>m^3 mol^{-1}</math></i>
$v_c$	.....	<i>volumen crítico, <math>m^3 mol^{-1}</math></i>
$v^E$	.....	<i>volumen molar de exceso, <math>m^3 mol^{-1}</math></i>
$x_i$	.....	<i>fracción molar del componente i en fase líquida</i>
$y_i$	.....	<i>fracción molar del componente i en fase vapor</i>
$Z_{RA}$	.....	<i>parámetro de la ecuación de Rackett</i>

**letras griegas**

$\Delta$	.....	<i>diferencia entre dos valores</i>
$\phi_i$	.....	<i>coeficiente de fugacidad componente i en disolución</i>
$\phi_i^0$	.....	<i>coeficiente de fugacidad componente i puro</i>
$\gamma_i$	.....	<i>coeficiente de actividad del componente i</i>
$\mu$	.....	<i>momento dipolar, Cm</i>
$\rho_i$	.....	<i>densidad componente i, <math>kgm^{-3}</math></i>
$\rho$	.....	<i>densidad de la mezcla, <math>kgm^{-3}</math></i>
$\omega$	.....	<i>factor acéntrico</i>
$\Sigma$	.....	<i>sumatoria</i>



***Apéndice B.***  
***Datos de Presión de***  
***Vapor de Sustancias Puras***

## 16. APÉNDICE B. DATOS DE PRESION DE VAPOR DE SUSTANCIAS PURAS.

Tabla (B-1). Resultados experimentales de presión de vapor vs. temperatura para metanoato de propilo.

T/K	$p_i^o$ / kPa										
327,99	40,48	338,47	59,99	346,23	78,65	352,67	97,31	359,04	119,17	365,86	146,62
328,87	41,86	339,09	61,33	346,72	79,99	353,09	98,63	359,44	120,64	366,45	149,30
329,69	43,20	339,68	62,65	347,17	81,20	353,90	101,32	359,96	122,58	367,05	151,95
330,53	44,64	340,28	63,99	347,65	82,52	354,49	103,21	360,31	123,98	367,64	154,62
331,27	45,92	340,92	65,44	348,13	83,86	354,94	104,68	360,66	125,31	368,21	157,20
332,08	47,33	341,44	66,66	348,65	85,32	355,39	106,18	360,99	126,64	368,80	159,91
332,87	48,78	341,99	67,99	349,12	86,65	355,81	107,63	361,33	127,96	369,35	162,55
333,82	50,51	342,55	69,32	349,51	87,81	356,29	109,35	361,67	129,31	369,90	165,15
334,52	51,83	343,10	70,65	350,04	89,30	356,70	110,73	362,01	130,64	370,61	168,53
335,11	53,03	343,64	71,99	350,48	90,66	357,25	112,63	362,35	131,96		
335,97	54,79	344,16	73,32	350,92	91,96	357,64	114,02	362,65	133,24		
336,58	55,99	344,70	74,65	351,38	93,32	357,97	115,23	363,95	138,52		
337,23	57,32	345,22	75,98	351,80	94,66	358,31	116,49	364,60	141,29		
337,86	58,65	345,73	77,32	352,25	95,97	358,64	117,70	365,24	143,99		

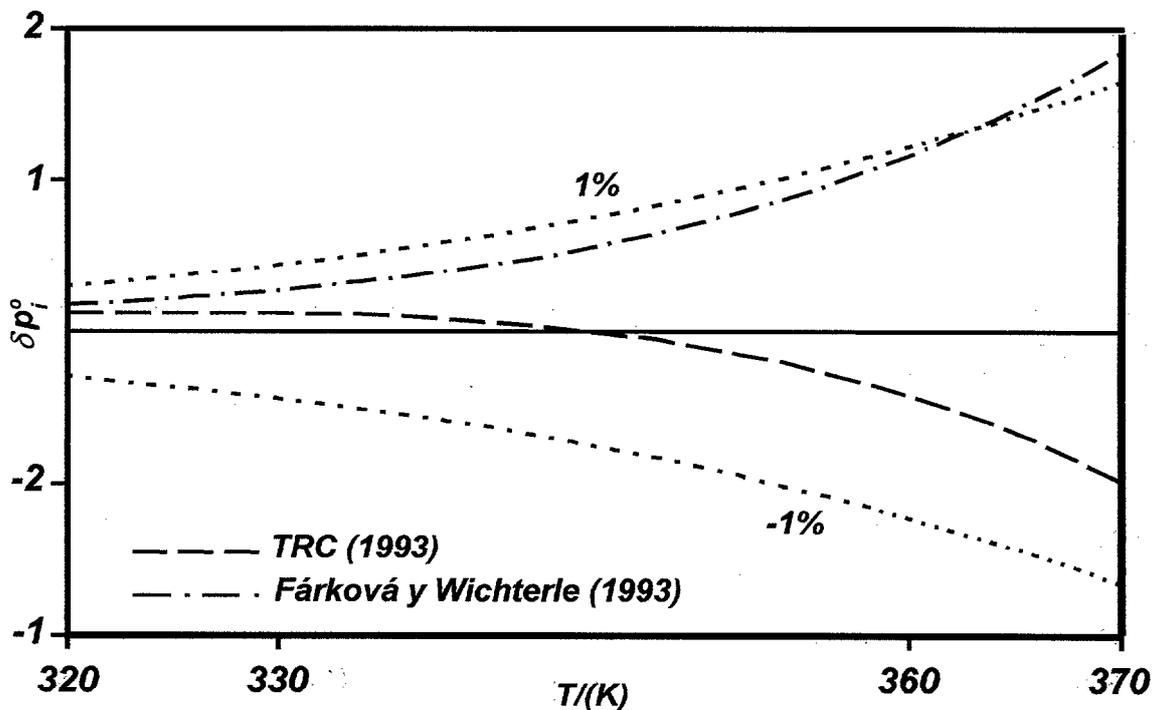


Figura (B-1). Desviación absoluta,  $\delta p_i^o / (kPa) = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$ , que presenta para el metanoato de propilo las curvas de Antoine con los valores de la tabla (10-1) de la literatura y los experimentales de este trabajo.

Tabla (B-2). Resultados experimentales de presión de vapor vs. temperatura para etanoato de propilo.

T/K	$p_i^o$ /kPa										
354.86	53.33	367.51	81.34	373.29	97.42	376.22	106.73	380.52	121.33	385.13	138.78
356.27	55.98	368.02	82.67	373.68	98.60	376.61	107.99	380.87	122.57	385.77	141.32
357.63	58.68	369.03	85.36	374.22	100.28	377.02	109.36	381.28	124.09	386.44	144.05
358.94	61.36	369.52	86.69	374.31	101.32	377.45	110.75	381.64	125.38	387.08	146.71
360.19	64.01	370.02	88.04	374.57	101.41	377.85	112.09	381.98	126.67	387.84	149.92
361.37	66.59	370.49	89.36	374.60	101.44	378.25	113.41	382.35	128.09	388.65	153.48
362.59	69.35	370.98	90.69	374.61	101.64	378.59	114.61	382.67	129.28	389.41	156.88
363.72	71.97	371.46	92.07	374.96	102.68	379.03	116.10	383.07	130.79	390.13	160.13
364.85	74.66	371.90	93.36	375.39	103.96	379.44	117.52	383.41	132.14	391.06	164.38
365.93	77.33	372.38	94.72	375.39	104.06	379.75	118.61	383.75	133.30		
367.00	80.02	372.88	96.16	375.78	105.33	380.15	120.00	384.40	135.86		

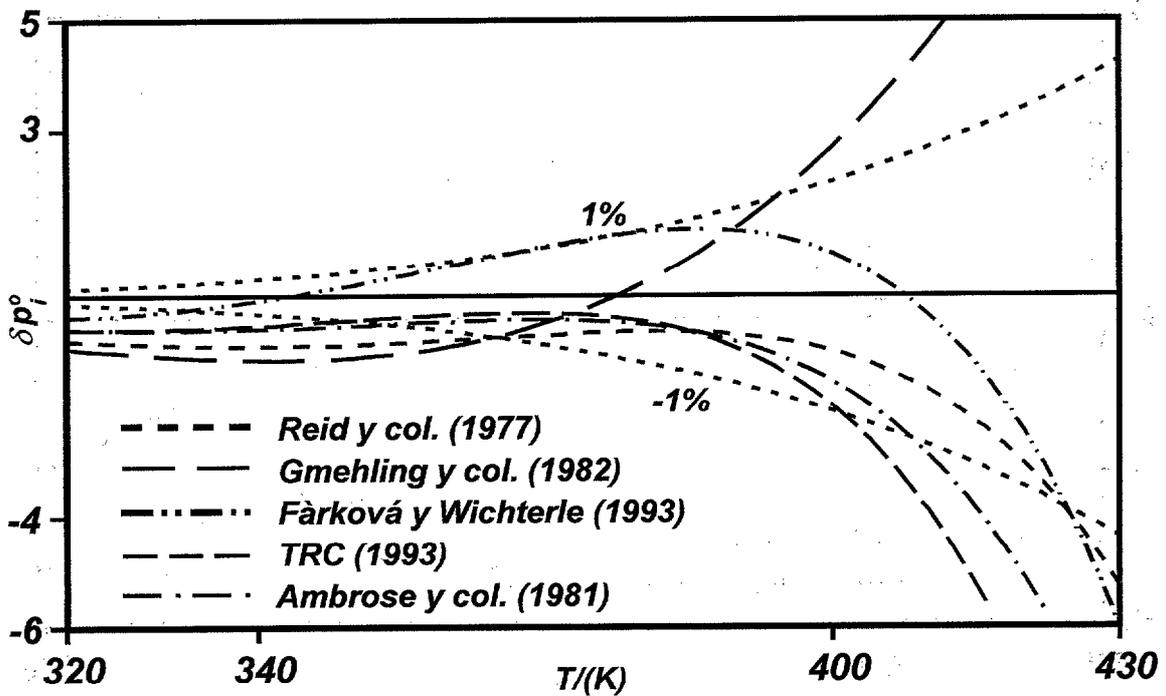
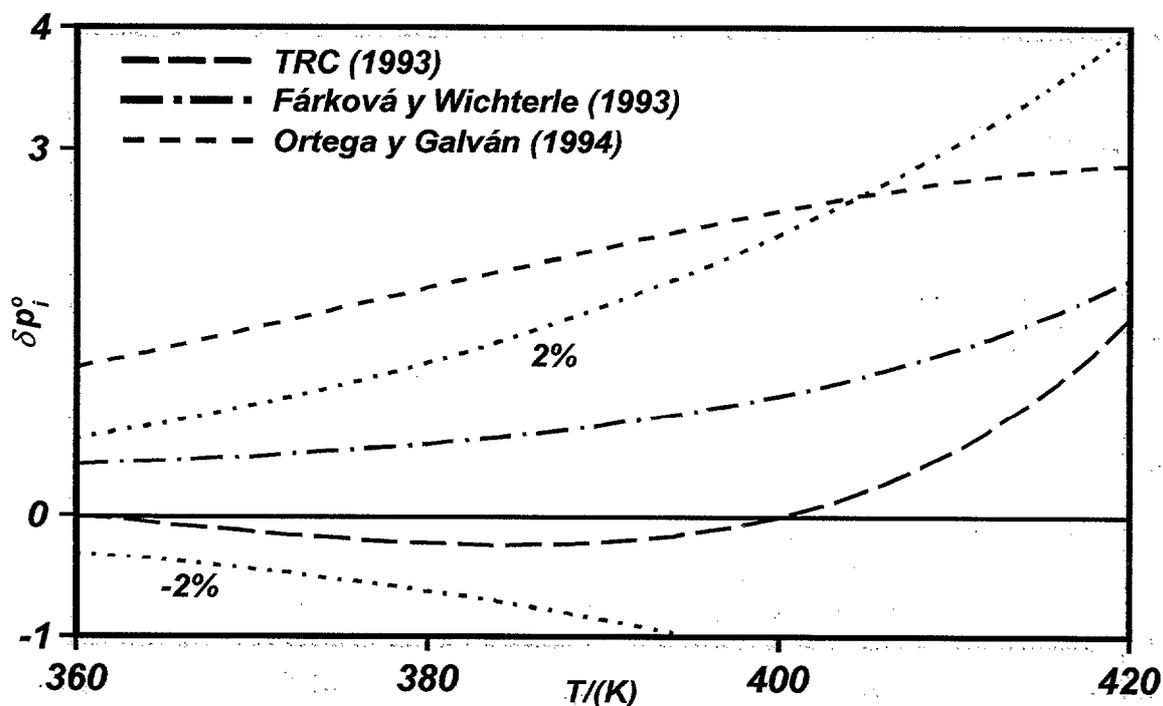


Figura (B-2). Desviación absoluta,  $\delta p_i^o / (kPa) = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$ , que presenta para el etanoato de propilo las curvas de Antoine con los valores de la tabla (10-1) de la literatura y los experimentales de este trabajo.

**Tabla (B-3).** Resultados experimentales de *presión de vapor vs: temperatura para propanoato de propilo.*

T/K	$p_i^o$ /kPa										
366.55	39.98	381.23	65.35	389.80	85.35	397.35	106.60	403.07	125.43	408.48	145.43
368.24	42.42	381.85	66.66	390.32	86.67	397.78	107.90	403.46	126.75	408.80	146.75
369.34	43.99	382.50	68.03	390.81	88.00	398.21	109.23	403.83	128.08	409.06	147.70
370.45	45.73	383.10	69.35	391.32	89.31	398.67	110.65	404.23	129.42	409.48	149.41
371.78	47.85	383.72	70.75	391.82	90.68	399.04	111.89	404.58	130.77	409.83	150.76
372.99	49.85	384.32	72.02	392.31	92.00	399.10	112.11	404.95	132.08	410.14	152.04
374.96	53.27	384.87	73.31	392.79	93.33	399.49	113.39	405.31	133.41	410.48	153.43
375.91	54.87	385.45	74.66	393.75	96.01	399.95	114.76	405.68	134.76	410.76	154.67
376.57	56.12	386.02	75.99	394.21	97.33	400.32	116.08	406.03	136.08	411.13	156.12
377.39	57.66	386.59	77.35	394.70	98.64	400.73	117.42	406.36	137.30	411.46	157.43
377.92	58.68	387.13	78.65	395.17	99.94	401.13	118.75	406.75	138.76	411.77	158.77
378.60	60.00	387.69	80.00	395.55	101.32	401.52	120.09	407.11	140.09	412.05	159.89
379.29	61.37	388.23	81.33	396.06	102.67	401.93	121.43	407.45	141.43		
379.96	62.66	388.75	82.67	396.46	103.91	402.32	122.76	407.79	142.70		
380.63	64.02	389.29	84.01	396.90	105.26	402.69	124.06	408.15	144.08		



**Figura (B-3).** Desviación absoluta,  $\delta p_i^o / (kPa) = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$ , que presenta para el *propanoato de propilo* las curvas de Antoine con los valores de la **tabla (10-1)** de la literatura y los experimentales de este trabajo.

Tabla (B-4). Resultados experimentales de presión de vapor vs. temperatura para butanoato de propilo.

T/K	$p_i^o$ /kPa										
388.10	42.68	399.41	61.34	408.28	80.01	415.43	98.65	422.00	118.65	429.20	143.98
390.05	45.39	400.78	63.98	409.39	82.64	415.94	99.99	423.24	122.65	429.90	146.65
391.67	48.02	402.14	66.64	410.42	85.39	416.41	101.32	424.41	126.65		
393.38	50.69	403.43	69.31	411.44	87.93	416.85	102.65	425.57	130.65		
394.98	53.34	404.67	71.97	412.48	90.59	418.17	106.65	426.68	134.65		
396.50	56.01	405.90	74.66	413.58	93.35	419.48	110.65	427.78	138.65		
398.01	58.73	407.10	77.31	414.45	95.95	420.82	114.65	428.50	141.32		

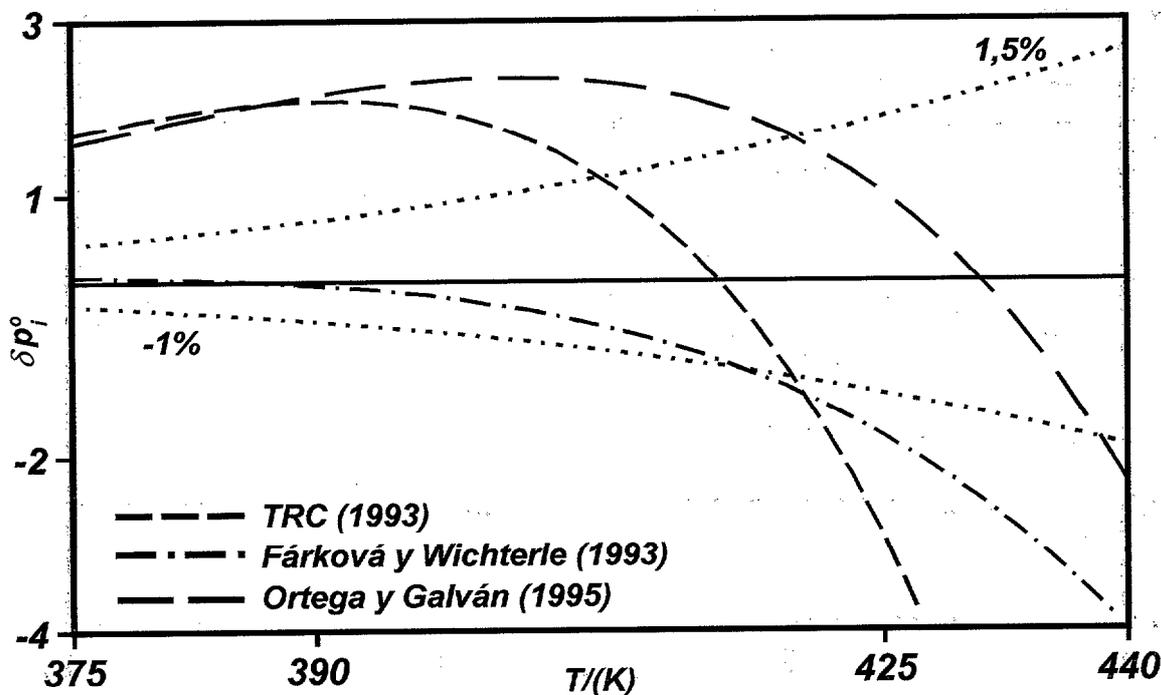
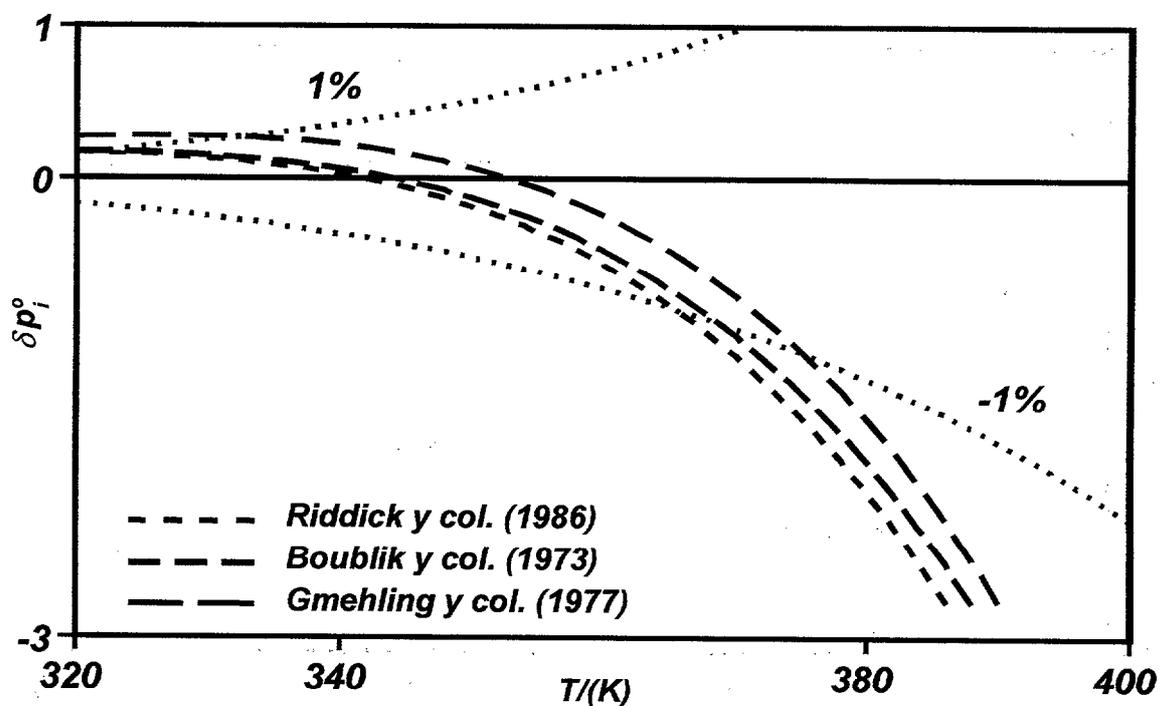


Figura (B-4). Desviación absoluta,  $\delta p_i^o / (kPa) = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$ , que presenta para el butanoato de propilo las curvas de Antoine con los valores de la tabla (10-1) de la literatura y los experimentales de este trabajo.

**Tabla (B-5).** Resultados experimentales de presión de vapor vs. temperatura para el *n*-heptano.

$T/K$	$p_i^o/kPa$	$T/K$	$p_i^o/kPa$								
328.27	22.93	349.55	50.69	363.40	80.01	373.72	109.24	382.04	138.66		
329.40	24.21	351.02	53.45	364.45	82.61	374.58	112.01	382.74	141.32		
332.05	26.68	352.54	55.98	365.50	85.29	375.38	114.64	383.42	143.96		
334.44	29.27	353.96	58.75	366.44	87.98	376.19	117.33	384.05	146.65		
336.77	31.99	355.13	61.42	367.49	90.63	376.94	119.96	384.71	149.32		
338.90	34.74	356.40	64.02	368.43	93.36	377.68	122.57	385.36	152.03		
340.84	37.30	357.69	66.65	369.36	95.98	378.47	125.32				
342.85	40.02	358.85	69.32	370.28	98.64	379.21	127.98				
344.59	42.67	360.11	72.05	371.17	101.32	379.94	130.64				
346.24	45.34	361.23	74.63	372.02	103.91	380.66	133.31				
347.94	48.09	362.34	77.28	372.90	106.59	381.33	135.99				



**Figura (B-5).** Desviación absoluta,  $\delta p_i^o/(kPa) = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$ , que presenta para el *n*-heptano las curvas de Antoine con los valores de la tabla (10-1) de la literatura y las experimentales de este trabajo.

Tabla (B-6). Resultados experimentales de presión de vapor vs. temperatura para el *n*-nonano.

$T/K$	$p_i^o/kPa$										
403,02	56,66	415,08	80,47	422,95	99,79	424,43	103,74	428,67	115,84	435,83	138,85
404,08	58,47	416,25	83,29	423,10	100,16	424,51	103,88	429,60	118,64	436,59	141,43
405,99	61,91	417,68	86,76	423,24	100,50	424,60	104,31	430,49	121,43	437,27	143,81
406,77	63,39	419,18	90,06	423,35	100,82	424,98	105,32	431,33	123,97	437,98	146,36
408,72	67,03	420,58	93,54	423,47	101,12	425,50	106,67	431,87	125,99	438,67	148,77
410,40	70,43	421,63	96,31	423,51	101,30	425,85	107,76	433,35	130,81	439,18	150,76
412,03	73,78	422,40	98,28	423,53	101,32	426,89	110,71	434,18	133,49		
413,52	76,99	422,77	99,35	424,37	103,46	427,79	113,26	435,05	136,17		

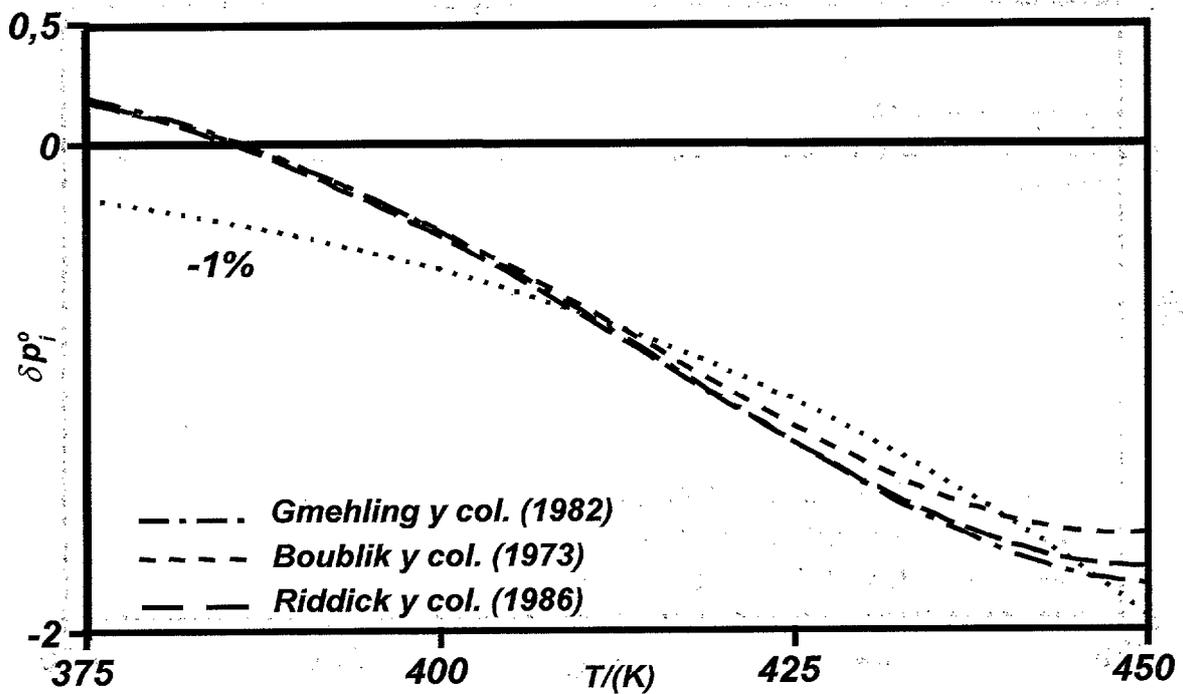
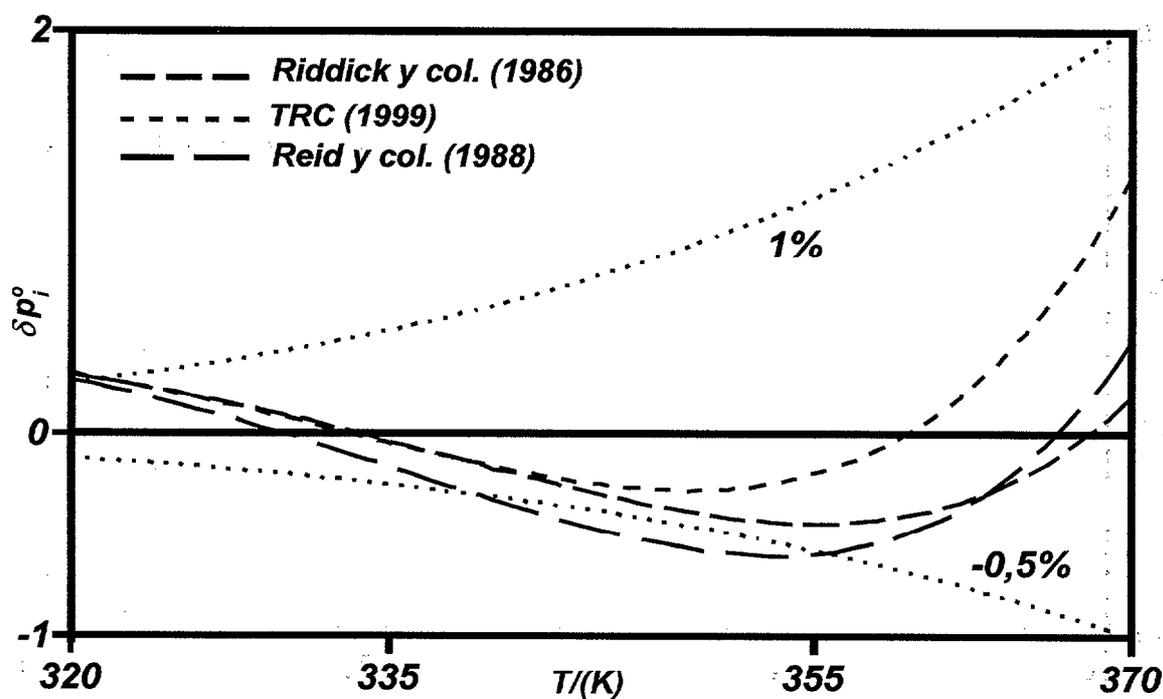


Figura (B-6). Desviación absoluta,  $\delta p_i^o/(kPa) = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$ , que presenta para el *n*-nonano las curvas de Antoine con los valores de la tabla (10-1) de la literatura y las experimentales de este trabajo:

**Tabla (B-7).** Resultados experimentales de presión de vapor vs. temperatura para el etanol.

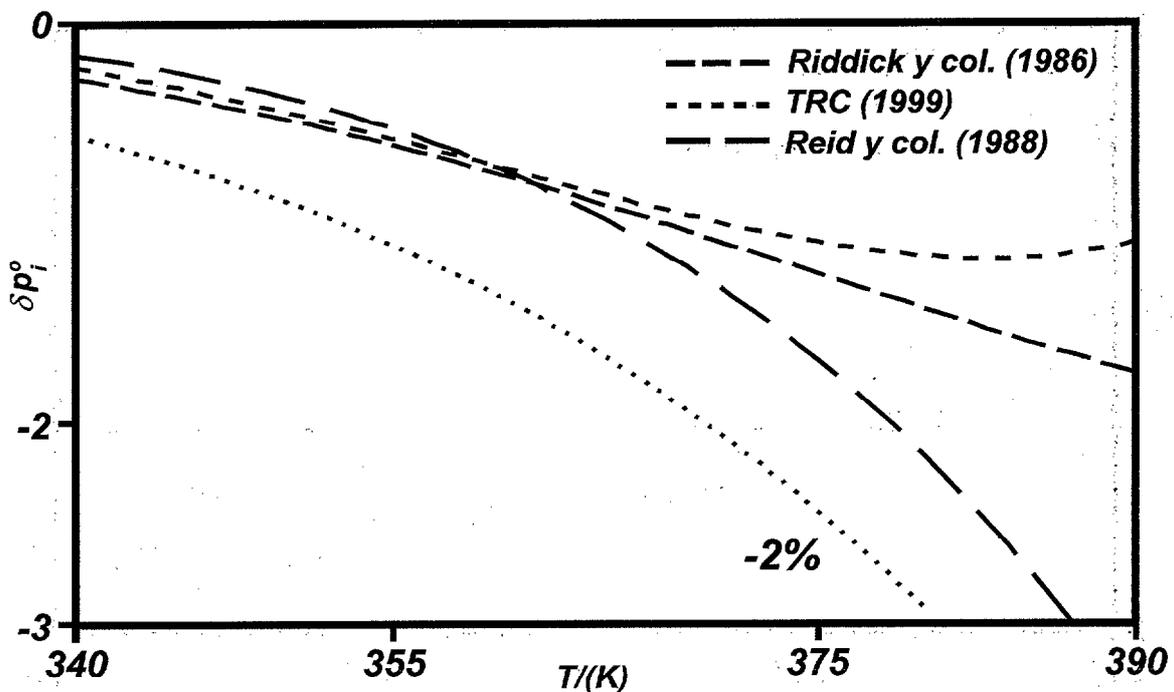
T/K	$p_i^o$ /kPa										
329,68	39,98	339,20	61,33	346,30	82,65	351,46	101,32	357,94	130,71	364,35	165,43
332,37	45,33	340,19	63,99	347,06	85,33	352,01	103,99	358,98	135,99	364,75	167,98
333,63	48,01	342,07	69,33	347,80	87,99	353,27	109,32	359,50	138,78	366,53	178,83
334,85	50,66	342,96	71,96	348,54	90,57	354,51	114,68	359,99	141,20	366,91	181,40
336,00	53,30	343,83	74,66	349,29	93,33	356,26	122,66	360,50	143,88	367,35	184,10
337,12	55,96	344,67	77,35	349,97	95,98	356,82	125,31	361,48	149,20	367,71	186,62
338,17	58,60	345,49	79,97	350,66	98,66	357,37	128,11	363,35	160,00		



**Figura (B-7).** Desviación absoluta,  $\delta p_i^o$ /(kPa) =  $p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$ , que presenta para el etanol las curvas de Antoine con los valores de la tabla (10-1) de la literatura y las experimentales de este trabajo.

**Tabla (B-8).** Resultados experimentales de presión de vapor vs. temperatura para *propan-1-ol*.

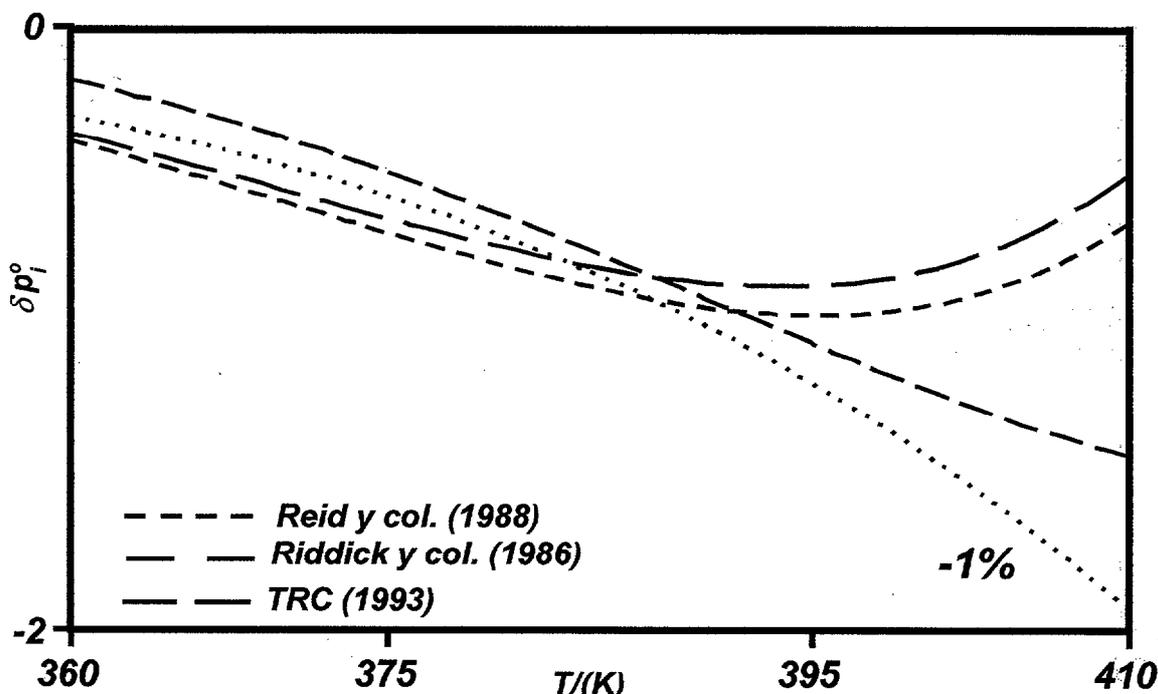
T/K	$p_i^o$ /kPa										
346,72	38,77	360,10	68,63	367,53	92,06	373,02	113,38	378,02	136,05	382,11	157,28
347,26	39,74	360,82	70,67	367,88	93,33	373,35	114,71	378,31	137,37	382,13	157,36
348,02	41,10	361,27	71,99	368,23	94,64	373,66	116,02	378,49	138,36	382,39	158,73
349,21	43,28	361,75	73,33	368,60	95,99	373,97	117,39	378,82	140,00	382,59	159,87
350,28	45,36	362,20	74,70	368,95	97,28	374,25	118,69	379,11	141,38	382,59	159,93
351,24	47,32	362,64	75,99	369,33	98,67	374,57	119,96	379,36	142,65	382,60	160,00
352,54	50,04	363,06	77,32	369,67	100,02	374,88	121,35	379,61	143,97	382,85	161,36
353,56	52,25	363,50	78,65	370,02	101,30	375,17	122,71	380,13	146,60	383,08	162,63
354,74	54,95	363,90	79,96	370,03	101,32	375,46	124,01	380,40	147,98	383,31	163,97
355,47	56,70	364,34	81,31	370,38	102,72	375,74	125,28	380,65	149,30	383,54	165,31
356,82	59,98	364,74	82,65	370,73	104,07	376,04	126,65	380,91	150,69	383,79	166,75
357,34	61,30	365,16	83,99	371,07	105,37	376,35	128,06	381,14	151,95	383,99	167,86
357,89	62,68	365,55	85,32	371,38	106,64	376,63	129,31	381,17	152,08		
358,40	64,01	365,95	86,64	371,78	108,25	376,90	130,70	381,41	153,37		
358,88	65,29	366,35	88,01	372,05	109,35	377,20	132,06	381,64	154,61		
359,39	66,68	366,74	89,35	372,39	110,76	377,46	133,37	381,66	154,75		
359,74	67,62	367,13	90,68	372,70	112,07	377,76	134,66	381,90	156,02		



**Figura (B-8).** Desviación absoluta,  $\delta p_i^o / (kPa) = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$ , que presenta para el *propan-1-ol* las curvas de Antoine con los valores de la tabla (10-1) de la literatura y las experimentales de este trabajo.

**Tabla (B-9).** Resultados experimentales de *presión de vapor vs. temperatura* para *butan-1-ol*.

T/K	$p_i^o$ /kPa										
368,90	44,00	377,69	62,66	385,23	83,31	392,32	107,65	397,82	130,09	403,75	158,24
369,75	45,54	378,23	63,98	385,80	85,03	392,77	109,34	398,15	131,42	404,01	159,56
370,36	46,72	378,78	65,32	386,16	86,25	393,10	110,58	398,55	133,28	404,09	159,99
371,01	48,01	379,30	66,64	386,56	87,55	393,79	113,28	398,99	135,29	404,22	160,62
371,68	49,32	379,81	67,98	386,99	88,78	394,11	114,60	399,42	137,21	404,48	161,96
372,34	50,65	380,33	69,30	387,39	90,12	394,80	117,31	399,85	139,19	404,72	163,29
372,93	51,88	380,82	70,67	387,79	91,46	395,13	118,65	400,29	141,21	404,98	164,61
373,63	53,34	381,30	71,97	388,22	92,92	395,44	119,97	400,72	143,21	405,21	165,82
374,25	54,67	382,09	74,12	388,61	94,22	395,74	121,23	401,12	145,21	405,47	167,20
374,84	55,99	382,59	75,57	389,13	95,94	396,05	122,49	401,47	146,87	405,80	169,01
375,44	57,35	383,02	76,77	390,81	101,32	396,41	123,94	401,82	148,55		
376,03	58,66	383,58	78,38	391,00	102,82	396,79	125,55	402,23	150,56		
376,61	60,07	384,12	79,97	391,51	104,69	397,16	127,16	402,65	152,62		
377,15	61,33	384,72	81,84	391,88	106,00	397,56	128,90	403,05	154,64		



**Figura (B-9).** Desviación absoluta,  $\delta p_i^o / (kPa) = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$ , que presenta para el *butan-1-ol* las curvas de Antoine con los valores de la *tabla (10-1)* de la literatura y las experimentales de este trabajo.

Tabla (B-10). Resultados experimentales de presión de vapor vs. temperatura para propan-2-ol.

T/K	$p_i^o$ /kPa										
339.01	50.62	347.89	74.66	352.23	89.41	355.98	104.00	359.93	121.32	363.41	138.62
340.42	53.92	348.31	75.97	352.58	90.66	356.30	105.32	360.22	122.66	363.94	141.40
341.80	57.37	348.73	77.36	352.94	92.06	356.62	106.66	360.50	124.00	364.42	144.01
343.32	61.31	349.13	78.66	353.31	93.42	357.55	110.65	360.75	125.22	364.89	146.53
344.29	63.97	349.54	79.99	353.67	94.73	357.86	111.99	361.04	126.62	365.38	149.25
345.23	66.62	349.92	81.30	354.03	96.06	358.19	113.29	361.29	127.85	365.89	152.12
345.69	67.97	350.32	82.62	354.36	97.34	358.49	114.66	361.58	129.27	366.34	154.65
346.16	69.32	350.74	84.08	354.70	98.69	358.78	115.99	361.88	130.78	366.80	157.32
346.60	70.64	351.13	85.43	355.02	99.98	359.07	117.32	362.10	131.88	367.18	159.53
347.04	71.99	351.49	86.74	355.39	101.32	359.37	118.65	362.37	133.26	367.52	161.54
347.47	73.33	351.86	88.05	355.66	102.66	359.65	119.99	362.91	136.00		

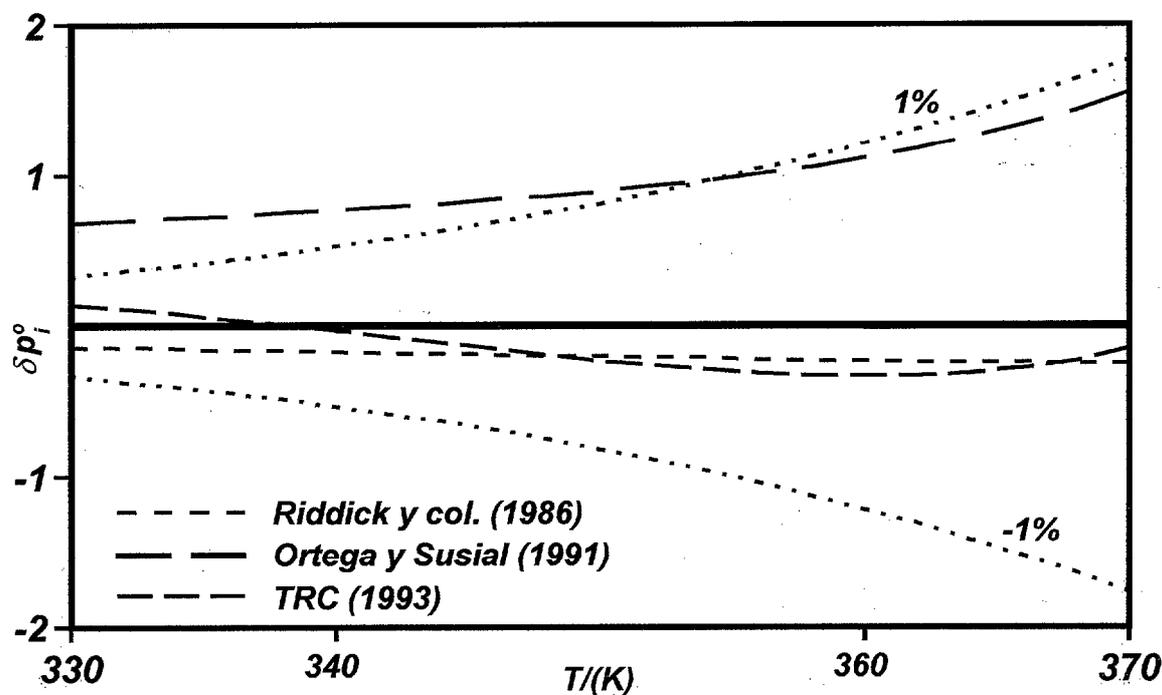
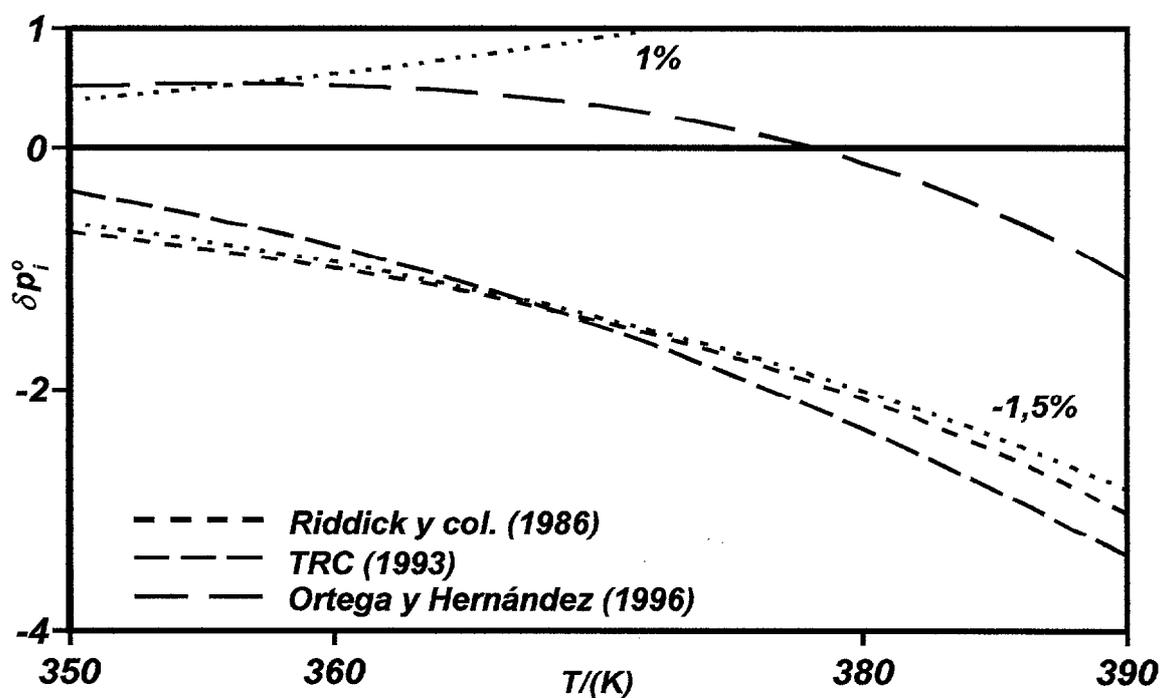


Figura (B-10). Desviación absoluta,  $\delta p_i^o/(kPa) = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$ , que presenta para el propan-2-ol las curvas de Antoine con los valores de la tabla (10-12) de la literatura y las experimentales de este trabajo.

**Tabla (B-11).** Resultados experimentales de *presión de vapor vs. temperatura* para *butan-2-ol*.

<i>T/K</i>	$p_i^o/kPa$										
353.35	47.60	367.34	83.97	371.56	98.66	374.33	109.33	376.55	118.70	380.43	136.24
354.96	51.00	367.74	85.31	371.92	99.95	374.63	110.55	376.87	120.02	380.92	138.55
357.17	56.02	368.14	86.66	372.39	101.32	374.98	112.09	377.14	121.29	381.48	141.28
359.59	61.86	368.55	88.00	372.65	102.92	374.99	111.99	377.48	122.68	382.01	143.92
361.59	67.04	368.95	89.38	372.94	104.05	375.28	113.42	378.10	125.48	382.59	146.79
362.17	68.69	369.27	90.49	372.99	104.00	375.29	113.20	378.37	126.63	383.10	149.33
364.13	74.01	369.72	92.05	373.32	105.28	375.61	114.70	378.66	128.01	383.60	151.95
365.11	77.07	370.08	93.33	373.61	106.64	375.62	114.61	378.96	129.33	384.10	154.71
366.11	80.07	370.45	94.64	373.67	106.65	375.91	115.96	379.25	130.77	384.60	157.31
366.53	81.40	370.83	96.00	373.99	107.94	375.94	115.91	379.52	131.88	384.86	158.75
366.94	82.68	371.19	97.32	374.32	109.43	376.21	117.28	379.81	133.33	385.35	161.48



**Figura (B-11).** Desviación absoluta,  $\delta p_i^o/(kPa) = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$ , que presenta para el *butan-2-ol* las curvas de Antoine con los valores de la **tabla (10-1)** de la literatura y las experimentales de este trabajo.

**Apéndice C.**  
**Datos de Volúmenes**  
**de Exceso de Mezclas**

## 17. APÉNDICE C. DATOS DE VOLÚMENES DE EXCESO.

**Tabla (C-1).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$  metanoato de propilo +  $x_2$  n-heptano) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	679,27	0	0,6188	787,54	877			
0,0431	684,82	178	0,6507	795,21	836			
0,1728	702,92	626	0,6963	806,60	772			
0,2061	707,94	716	0,7083	809,71	751			
0,2520	715,23	807	0,7567	822,57	668			
0,3257	727,68	911	0,7973	833,97	577			
0,3685	735,37	944	0,8378	845,80	486			
0,4136	743,80	969	0,8644	853,94	413			
0,4427	749,51	966	0,8905	862,11	344			
0,5073	762,67	959	0,9272	874,07	235			
0,5407	769,84	941	0,9508	882,01	164			
0,5741	777,27	913	1,0000	899,36	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			0,43	4895	-1481			6

**Tabla (C-2).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$  metanoato de propilo +  $x_2$  n-nonano) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	713,85	0	0,6526	801,06	1050			
0,1021	722,77	452	0,6974	810,68	980			
0,1747	729,93	707	0,7351	819,27	916			
0,2007	732,74	768	0,7636	826,20	849			
0,3112	745,64	1008	0,7809	830,51	813			
0,3475	750,37	1054	0,8278	842,92	692			
0,4188	760,34	1117	0,8646	853,49	572			
0,4552	765,82	1133	0,8778	857,45	526			
0,4960	772,29	1143	0,9151	869,19	386			
0,5426	780,18	1134	0,9543	882,47	220			
0,5478	781,07	1135	1,0000	899,36	0			
0,6250	795,51	1077						
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			1,09	5197	-2501	2505		3

**Tabla (C-3).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$  metanoato de propilo +  $x_2$  etanol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	785,12	0	0,5699	862,96	73			
0,0584	795,51	16	0,7131	876,47	65			
0,1300	807,42	31	0,8179	885,36	52			
0,1914	816,86	42	0,9077	892,44	34			
0,3144	833,88	59	0,9540	895,93	19			
0,4041	844,94	67	1,0000	899,36	0			
0,5124	857,02	73						
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			3,51	268	51	172		1

**Tabla (C-4).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$  metanoato de propilo +  $x_2$  propan-1-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	799,43	0	0,5032	854,65	166			
0,0104	800,85	8	0,5702	861,14	162			
0,0435	804,89	27	0,6104	864,96	157			
0,0598	806,82	38	0,6956	872,85	139			
0,1026	811,87	62	0,7785	880,30	113			
0,1669	819,26	93	0,9073	891,40	62			
0,2108	824,19	111	0,9355	893,85	39			
0,2323	826,50	124	0,9598	895,88	26			
0,3127	835,23	144	0,9800	897,59	11			
0,3674	840,98	153	1,0000	899,36	0			
0,4025	844,56	161						
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			0.27	686	-27			2

**Tabla (C-5).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$  metanoato de propilo +  $x_2$  butan-1-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	805,80	0	0,5704	858,55	212			
0,0156	807,11	13	0,6016	861,49	207			
0,0536	810,52	53	0,6375	864,82	202			
0,0751	812,54	66	0,7466	875,12	164			
0,1252	817,15	102	0,7772	878,05	145			
0,1991	823,98	143	0,8326	883,23	124			
0,2385	827,55	172	0,9183	891,39	67			
0,2648	830,01	180	0,9331	892,76	60			
0,3588	838,76	207	0,9514	894,59	38			
0,4502	847,26	221	0,9828	897,56	16			
0,5264	854,38	221	1,0000	899,36	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			0.25	1003	-149			3

**Tabla (C-6).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$  metanoato de propilo +  $x_2$  propan-2-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	780,77	0	0,4075	833,24	355			
0,1076	796,04	141	0,4749	841,21	363			
0,1104	796,42	143	0,5398	848,78	357			
0,1635	803,26	197	0,6123	857,02	345			
0,2236	810,76	261	0,7057	867,41	310			
0,2250	810,99	257	0,7693	874,37	273			
0,2857	818,51	301	0,8324	881,31	212			
0,3448	825,73	331	0,9147	890,19	121			
0,3489	826,29	326	1,0000	899,36	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			1.65	1502	-291	444		4

**Tabla (C-7).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$  metanoato de propilo +  $x_2$  butan-2-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	802,34	0	0,5203	849,48	536			
0,0324	805,27	61	0,5890	856,20	520			
0,0648	807,91	138	0,6527	862,57	485			
0,1274	813,12	268	0,7197	869,44	424			
0,1927	818,94	353	0,7857	876,15	366			
0,2629	825,18	439	0,8638	884,37	259			
0,3214	830,56	485	0,9246	890,91	157			
0,3884	836,87	515	0,9513	893,82	107			
0,4483	842,52	536	1,0000	899,36	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			0,20	2447	-332			8

**Tabla (C-8).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$  etanoato de propilo +  $x_2$  n-heptano) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{Kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	679,27	0	0,6075	786,86	741			
0,0375	684,36	168	0,6473	795,53	709			
0,1199	696,92	395	0,6507	796,27	708			
0,1334	699,08	419	0,6914	805,52	647			
0,1892	708,06	537	0,7813	826,66	512			
0,2610	720,06	665	0,8047	832,40	468			
0,2827	723,81	692	0,8547	845,07	352			
0,3533	736,26	784	0,8824	852,13	301			
0,4186	748,45	813	0,9082	858,87	250			
0,4554	755,55	819	0,9408	867,71	155			
0,5053	765,50	803	0,9892	881,06	33			
0,5214	768,79	795	1,0000	882,60	0			
0,5697	778,79	772						
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			0,61	3869	-1038			10

**Tabla (C-9).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$  etanoato de propilo +  $x_2$  nonano) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	713,85	0	0,5797	787,76	991			
0,0216	715,88	83	0,6429	799,09	931			
0,0607	719,70	219	0,6933	808,76	860			
0,1119	724,73	424	0,7526	820,84	759			
0,1735	731,39	590	0,8189	835,60	589			
0,2985	746,20	850	0,8548	844,05	492			
0,3407	751,55	934	0,8924	853,25	395			
0,4296	763,96	997	0,9673	873,17	138			
0,5097	776,15	1018	1,0000	882,60	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			1,04	4145	-140			9

**Tabla (C-10).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$  etanol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	785,12	0	0,4847	846,75	115			
0,0714	797,31	35	0,5054	848,56	115			
0,0985	801,59	47	0,5762	854,41	114			
0,1273	805,95	56	0,6240	858,10	110			
0,1769	812,96	73	0,7186	864,86	99			
0,1981	815,82	78	0,7983	870,05	84			
0,2290	819,78	86	0,8975	875,99	56			
0,3046	828,78	99	0,9424	878,53	38			
0,3567	834,44	106	1,0000	882,60	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			2,09	532	-448	680		1

**Tabla (C-11).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$  propan-1-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	799,43	0	0,4897	847,52	160			
0,0387	804,08	25	0,5565	852,72	162			
0,0750	808,27	43	0,6258	857,88	156			
0,1467	816,16	69	0,7004	863,18	144			
0,2434	825,88	112	0,7871	869,03	121			
0,2983	831,07	130	0,9238	877,82	47			
0,3597	836,64	141	1,0000	882,60	0			
0,4269	842,38	155						
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			1,30	566	184			3

**Tabla (C-12).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$  butan-1-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	805,80	0	0,5391	849,80	196			
0,0247	807,83	17	0,6080	854,99	179			
0,0610	810,98	49	0,7408	864,55	149			
0,0890	813,40	71	0,8141	869,62	123			
0,1345	817,31	100	0,8202	870,11	117			
0,2316	825,65	139	0,8751	873,83	93			
0,2642	828,14	161	0,9111	876,35	64			
0,3592	835,96	179	0,9606	879,74	27			
0,4199	840,70	193	1,0000	882,60	0			
0,4755	845,00	195						
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			0,07	939	-164			4

**Tabla (C-13).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	780,77	0	0,5061	839,19	422			
0,0952	793,86	141	0,5728	845,61	414			
0,1485	800,42	210	0,5796	846,25	412			
0,1949	805,93	265	0,6437	852,22	388			
0,2479	812,13	304	0,7358	860,47	334			
0,3079	818,85	344	0,8108	866,98	267			
0,3728	825,82	378	0,8879	873,56	168			
0,4341	832,05	409	1,0000	882,60	0			
0,4947	838,10	418						
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			1,69	1614	157			5

**Tabla (C-14).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	802,34	0	0,5236	844,28	564			
0,0631	807,38	170	0,5769	848,50	554			
0,1005	810,34	244	0,6462	854,02	517			
0,1473	814,09	322	0,6740	856,21	500			
0,2120	819,27	412	0,7104	859,07	473			
0,2292	820,66	431	0,7906	865,43	388			
0,2819	824,92	480	0,8127	867,20	357			
0,3210	828,01	517	0,8544	870,52	297			
0,3918	833,72	552	0,9060	874,64	212			
0,4467	838,14	564	1,0000	882,60	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			0,73	2943	-2194	1764		3

**Tabla (C-15).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	678,62	0	0,5702	783,83	491			
0,0156	681,20	46	0,7177	814,45	392			
0,0475	686,51	132	0,7531	822,08	346			
0,1368	701,82	317	0,8269	838,12	264			
0,2142	715,61	413	0,8809	850,10	195			
0,2978	730,89	487	0,9313	861,53	116			
0,3625	743,09	506	0,9591	867,89	73			
0,4298	755,98	524	0,9867	874,25	31			
0,4814	766,05	525	1,0000	877,39	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			0,25	3199	-1412			4

**Tabla (C-16).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ : n-nonano) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	713,85	0	0,5985	794,59	762			
0,0189	715,96	38	0,6645	806,12	697			
0,0627	720,70	186	0,7125	814,91	633			
0,0828	722,85	268	0,8014	832,05	494			
0,1964	736,34	517	0,8207	835,94	458			
0,2600	744,36	632	0,9012	853,06	260			
0,3197	752,29	706	0,9058	854,06	252			
0,4005	763,58	781	0,9381	861,31	161			
0,4805	775,55	798	0,9626	866,84	104			
0,5187	781,50	800	1,0000	875,59	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			4,06	3309	-505			9

**Tabla (C-17).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ : etanol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	785,12	0	0,3383	832,81	75			
0,0945	801,94	25	0,4404	842,16	90			
0,1184	805,67	32	0,5354	849,57	99			
0,1375	808,52	38	0,6653	858,38	96			
0,1737	813,64	44	0,7670	864,24	85			
0,2075	818,09	51	0,9061	871,31	48			
0,2234	820,07	56	1,0000	875,59	0			
0,2799	826,65	67						
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			2,67	286	348			1

**Tabla (C-18).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ : propan-1-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	799,43	0	0,4988	846,96	112			
0,0260	802,80	11	0,5866	852,94	113			
0,0634	807,35	25	0,7012	860,00	99			
0,2023	822,38	72	0,8096	866,06	72			
0,2723	828,84	87	0,8385	867,52	64			
0,3477	835,45	102	1,0000	875,59	0			
0,4195	841,18	109						
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			1,11	428	57			1

**Tabla (C-19).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$  butan-1-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	805,80	0	0,5669	850,19	167			
0,0870	813,75	52	0,5965	852,09	166			
0,1192	816,57	70	0,7388	860,85	144			
0,1407	818,46	76	0,7526	861,68	138			
0,1777	821,57	94	0,8311	866,25	108			
0,2114	824,36	106	0,8937	869,76	79			
0,2776	829,61	131	0,9460	872,66	47			
0,3481	834,97	149	0,9802	874,55	16			
0,4724	843,88	164	1,0000	875,59	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			1,90	648	-62	351		2

**Tabla (C-20).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$  propan-2-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	780,77	0	0,5353	841,21	354			
0,0278	785,38	29	0,5430	841,67	354			
0,0423	787,45	47	0,6212	848,29	349			
0,0831	793,07	95	0,7015	854,55	322			
0,0874	793,31	98	0,7022	854,46	321			
0,1123	796,83	137	0,7826	860,54	275			
0,1774	804,93	203	0,8722	866,94	183			
0,2334	811,50	246	0,8798	867,34	177			
0,2849	817,22	278	0,9276	870,70	119			
0,3379	822,80	304	0,9399	871,46	99			
0,3942	828,36	331	1,0000	875,59	0			
0,4685	835,32	349						
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			3,77	1301	584			5

**Tabla (C-21).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$  butan-2-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	802,34	0	0,3825	833,28	481			
0,0601	807,65	132	0,4171	835,84	495			
0,0612	807,74	134	0,4490	838,21	499			
0,0734	808,78	154	0,5151	842,96	505			
0,1299	813,47	246	0,5721	847,00	494			
0,1600	815,91	291	0,6077	849,45	487			
0,1714	816,81	309	0,7152	856,77	426			
0,2186	820,62	361	0,8590	866,28	272			
0,2667	824,42	407	0,9352	871,33	139			
0,3057	827,43	440	1,0000	875,59	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			1,02	2364	-1435	1489		2

**Tabla (C-22).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$  n-heptano) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{Kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	679,27	0	0,5511	782,02	376			
0,0386	686,29	79	0,5932	789,99	364			
0,0723	692,45	141	0,6088	792,97	352			
0,1249	702,15	214	0,6833	807,11	319			
0,1735	711,12	274	0,7336	816,73	280			
0,2043	716,85	298	0,7856	826,64	244			
0,2442	724,30	328	0,7966	828,79	228			
0,3159	737,72	362	0,8684	842,59	155			
0,4034	754,14	385	0,9169	851,91	102			
0,4827	769,05	393	0,9787	863,85	24			
0,5161	775,38	386	1,0000	867,95	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			0,24	2335	-973			3

**Tabla (C-23).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$  n-nonano) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	713,85	0	0,5791	793,30	592			
0,0223	716,40	80	0,6455	804,07	539			
0,1616	733,62	376	0,7123	815,32	459			
0,2297	742,49	477	0,7706	825,36	392			
0,2802	749,30	532	0,8149	833,21	327			
0,3866	764,22	599	0,8818	845,42	217			
0,4310	770,68	614	0,9402	856,23	141			
0,5030	781,46	617	1,0000	867,95	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			0,73	2960	-880			10

**Tabla (C-24).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$  etanol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	785,12	0	0,5825	848,88	114			
0,0702	798,08	20	0,6541	852,89	113			
0,1426	809,26	38	0,7335	856,87	106			
0,1795	814,17	48	0,7844	859,24	94			
0,2991	827,50	75	0,8792	863,29	64			
0,4010	836,47	96	0,9467	865,93	34			
0,4850	842,67	109	1,0000	867,95	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			1,44	271	405			1

**Tabla (C-25).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	799,43	0	0,5906	849,30	140			
0,1214	813,90	44	0,6886	854,34	141			
0,1654	817,47	62	0,7499	857,27	132			
0,1962	821,28	72	0,8358	861,13	106			
0,2302	824,39	79	0,8990	863,81	77			
0,2712	827,89	91	0,9126	864,40	65			
0,2979	830,06	98	0,9698	866,72	25			
0,3858	836,65	115	1,0000	867,95	0			
0,4636	841,85	127						
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			3,03	393	597			2

**Tabla (C-26).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	805,80	0	0,5964	848,58	165			
0,0663	811,85	41	0,7016	854,07	154			
0,1285	817,21	72	0,7416	856,06	144			
0,2059	823,44	99	0,8232	859,97	116			
0,2313	825,34	111	0,8734	862,27	95			
0,2793	828,88	123	0,9159	864,16	75			
0,3143	831,33	134	0,9504	865,68	53			
0,4599	840,75	161	1,0000	867,95	0			
0,5107	843,77	165						
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			14,27	602	853			2

**Tabla (C-27).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	780,77	0	0,4374	831,07	341			
0,0359	786,83	39	0,4934	835,63	352			
0,0760	792,56	81	0,5843	842,49	353			
0,1203	798,40	132	0,6910	849,87	318			
0,1609	803,38	176	0,7662	854,63	282			
0,2065	808,68	216	0,8630	860,47	194			
0,2614	814,62	258	0,9453	865,15	92			
0,3097	819,47	291	1,0000	867,95	0			
0,3682	825,00	319						
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			2,47	1260	532			4

**Tabla (C-28).** Densidades,  $\rho$ , y volúmenes de exceso,  $v^E$ , del sistema binario ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol) a 298,15 K vs  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	$x_1$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$			
0,0000	802,34	0	0,5743	844,13	485			
0,0795	809,33	158	0,5423	842,18	492			
0,1100	811,86	204	0,6813	850,37	445			
0,1623	816,04	273	0,7141	852,26	419			
0,2058	819,30	336	0,7835	856,11	359			
0,2565	823,11	381	0,8358	859,00	292			
0,3633	830,58	465	0,8811	861,42	232			
0,3850	832,06	473	0,9679	866,08	75			
0,5161	840,53	498	1,0000	867,95	0			
Ecuación (10-2)			$k_v$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(v^E)$
$10^9 v^E / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$			1,53	2126	-765	1046		4

**Tabla (C-29).** Coeficientes obtenidos en la correlación densidad-composición para las mezclas ( $x_1$ ésteres propilo+ $x_2$ n-alcanos, + $x_2$ alcan-1-ol, + $x_2$ alcan-2-ol) empleando la relación  $\rho = \sum_{i=1}^n a_i x_i^{i-1}$ .

Sistema binario	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$s(\rho)$
+ $x_2$ n-heptano						
$x_1$ metanoato de propilo	0,679477	0,120764	0,086574	-0,018277	0,030775	2,63E-05
$x_1$ etanoato de propilo	0,678875	0,145116	0,044625	0,013785	0,001670	4,47E-05
$x_1$ propanoato de propilo	0,678593	0,165045	0,037947	-0,009447	0,005223	2,77E-05
$x_1$ butanoato de propilo	0,679231	0,182190	0,011522	-0,008857	0,003918	1,85E-05
+ $x_2$ n-nonano						
$x_1$ metanoato de propilo	0,714535	0,070567	0,110185	-0,074113	0,077885	4,59E-05
$x_1$ etanoato de propilo	0,713912	0,091063	0,054077	0,002994	0,020382	4,79E-05
$x_1$ propanoato de propilo	0,713937	0,104834	0,045608	0,001673	0,009635	3,87E-05
$x_1$ butanoato de propilo	0,713736	0,118625	0,025899	0,014260	-0,004784	3,84E-05
+ $x_2$ etano						
$x_1$ metanoato de propilo	0,785019	0,186178	-0,113830	0,055045	-0,013170	1,39E-05
$x_1$ etanoato de propilo	0,785159	0,180327	-0,145077	0,083465	-0,022309	1,45E-05
$x_1$ propanoato de propilo	0,785294	0,194008	-0,201090	0,141583	-0,044521	2,78E-05
$x_1$ butanoato de propilo	0,785405	0,196897	-0,235302	0,177932	-0,057263	6,19E-05
+ $x_2$ propan-1-ol						
$x_1$ metanoato de propilo	0,799604	0,122336	-0,028913	0,006581	-0,000383	2,53E-05
$x_1$ etanoato de propilo	0,799475	0,121645	-0,060009	0,027201	-0,005865	2,68E-05
$x_1$ propanoato de propilo	0,799497	0,129576	-0,093928	0,060340	-0,020526	4,88E-05
$x_1$ butanoato de propilo	0,799333	0,129296	-0,102930	0,052012	-0,009741	2,54E-04
+ $x_2$ butan-1-ol						
$x_1$ metanoato de propilo	0,805674	0,091028	0,004113	-0,002890	0,001271	3,16E-05
$x_1$ etanoato de propilo	0,805631	0,088430	-0,009372	-0,007549	0,005274	5,55E-05
$x_1$ propanoato de propilo	0,805779	0,094546	-0,033645	0,008843	0,000093	1,44E-05
$x_1$ butanoato de propilo	0,805708	0,096039	-0,053470	0,025000	-0,005479	9,51E-06
+ $x_2$ propan-2-ol						
$x_1$ metanoato de propilo	0,782057	0,131372	-0,010188	-0,012848	0,009040	3,59E-05
$x_1$ etanoato de propilo	0,781375	0,135510	-0,050763	0,018272	-0,001453	3,99E-05
$x_1$ propanoato de propilo	0,781345	0,146476	-0,081798	0,033985	-0,004437	9,05E-05
$x_1$ butanoato de propilo	0,781528	0,153275	-0,119728	0,073417	-0,020429	3,53E-05
+ $x_2$ butan-2-ol						
$x_1$ metanoato de propilo	0,802648	0,079350	0,029577	-0,022862	0,010506	4,15E-05
$x_1$ etanoato de propilo	0,802420	0,078021	0,010162	-0,016986	0,008647	1,54E-05
$x_1$ propanoato de propilo	0,802589	0,084970	-0,009532	-0,010477	0,008072	1,50E-05
$x_1$ butanoato de propilo	0,802610	0,087319	-0,031362	0,008498	0,000707	2,90E-05



***Apéndice D.***  
***Datos de Entalpías***  
***de Exceso de Mezclas***

## 18. APÉNDICE D. DATOS DE ENTALPÍAS DE EXCESO.

**Tabla (D-1).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,6497	1256,8			
0,0863	514,0	0,6984	1163,0			
0,1797	875,0	0,7401	1061,5			
0,2526	1104,6	0,7839	936,6			
0,3241	1263,8	0,8285	788,2			
0,3817	1348,0	0,8702	627,0			
0,4372	1394,6	0,9167	423,3			
0,4823	1407,4	0,9615	208,0			
0,5261	1405,1	1,0000	0,0			
0,5659	1367,2					
<i>Ecuación (10-2)</i>	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	0,04	8586,1	-3096,7			5,5

**Tabla (D-2).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,6256	1505,5			
0,1044	598,8	0,6627	1432,9			
0,1955	990,9	0,7025	1333,3			
0,2808	1271,3	0,7483	1204,4			
0,3444	1440,0	0,8022	1015,0			
0,4044	1535,4	0,8439	847,1			
0,4549	1583,0	0,8863	650,3			
0,4949	1598,3	0,9247	452,3			
0,5305	1595,9	0,9673	205,1			
0,5899	1553,2	1,0000	0,0			
<i>Ecuación (10-2)</i>	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	0,44	6265,7	176,8			5,2

**Tabla (D-3).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ etanol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,3993	1142,6			
0,0413	179,2	0,4473	1196,7			
0,0858	345,1	0,5045	1231,8			
0,1353	516,6	0,5696	1235,9			
0,1895	680,3	0,6441	1188,9			
0,2433	835,4	0,7231	1076,1			
0,2939	945,9	0,8109	856,8			
0,3213	1014,5	0,9045	540,8			
0,3430	1054,3	1,0000	0,0			
0,3574	1081,7					
<i>Ecuación (10-2)</i>	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	2,98	4326,0	2295,4			7,6

**Tabla (D-4).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,5025	1424,4			
0,0481	265,4	0,5227	1439,2			
0,0997	496,6	0,5793	1424,8			
0,1549	723,3	0,6419	1368,9			
0,2110	917,1	0,7096	1256,7			
0,2670	1078,6	0,7825	1066,6			
0,3207	1202,8	0,8580	783,6			
0,3717	1295,2	0,9301	452,1			
0,4195	1358,6	1,0000	0,0			
0,4630	1401,5					
Ecuación (10-2)	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	5,09	5364,5	2141,9			9,6

**Tabla (D-5).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,5315	1612,1			
0,0537	318,0	0,5824	1604,9			
0,1121	606,5	0,6380	1560,5			
0,1760	893,4	0,6996	1468,4			
0,2391	1119,6	0,7651	1318,4			
0,2989	1292,9	0,8313	1083,6			
0,3575	1432,1	0,8883	790,2			
0,4112	1515,9	0,9501	415,9			
0,4596	1580,1	1,0000	0,0			
0,4849	1602,1					
Ecuación (10-2)	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	1,67	6180,2	-749,1	3703,9		5,6

**Tabla (D-6).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,5001	1730,6			
0,0432	304,7	0,5553	1723,2			
0,0946	608,1	0,6171	1646,2			
0,1481	885,9	0,6461	1605,8			
0,2022	1117,8	0,7136	1453,5			
0,2591	1326,2	0,7840	1217,2			
0,3117	1473,2	0,8600	880,9			
0,3626	1588,7	0,9359	476,5			
0,4104	1664,8	1,0000	0,0			
0,4520	1707,3					
Ecuación (10-2)	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	1,14	7189,1	-1671,7	2273,4		8,1

**Tabla (D-7).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$				
0,0000	0,0	0,5309	1916,6				
0,0540	435,5	0,5818	1855,4				
0,1138	806,9	0,6371	1752,5				
0,1766	1154,2	0,6962	1592,2				
0,2381	1428,7	0,7596	1364,9				
0,2978	1637,3	0,8254	1089,4				
0,3555	1789,4	0,8785	783,9				
0,4092	1885,8	0,9415	416,5				
0,4450	1920,0	1,0000	0,0				
0,4861	1936,5						
Ecuación (10-2)		$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$		0,86	8124,7	-779,0			9,4

**Tabla (D-8).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$				
0,0000	0,0	0,6010	1096,4				
0,0701	361,1	0,6476	1040,5				
0,1428	629,5	0,6899	972,7				
0,2186	862,6	0,7430	870,2				
0,2886	1018,8	0,7983	737,4				
0,3592	1120,3	0,8536	576,8				
0,4215	1166,4	0,9065	391,8				
0,4786	1177,4	0,9548	203,6				
0,5280	1158,4	1,0000	0,0				
0,5742	1123,3						
Ecuación (10-2)		$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$		0,19	5897,3	-1440,5			9,0

**Tabla (D-9).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$				
0,0000	0,0	0,6447	1208,4				
0,0894	472,4	0,6875	1121,3				
0,1782	801,4	0,7358	1015,1				
0,2672	1055,0	0,7834	894,8				
0,3462	1221,0	0,8321	747,0				
0,4208	1316,9	0,8796	565,8				
0,4860	1339,0	0,9243	376,0				
0,5436	1328,1	0,9629	195,6				
0,5920	1288,6	1,0000	0,0				
0,6003	1280,4						
Ecuación (10-2)		$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$		0,02	8419,1	-3140,7			9,0

**Tabla (D-10).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ etanoato de propilo +  $x_2$ etanol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,3611	1189,9			
0,0295	138,1	0,4095	1258,1			
0,0649	284,4	0,4651	1310,4			
0,1023	430,4	0,5307	1329,6			
0,1430	573,0	0,6063	1292,7			
0,1849	715,6	0,6926	1166,9			
0,2267	852,6	0,7877	924,7			
0,2679	964,3	0,8946	549,7			
0,3092	1074,1	1,0000	0,0			
0,3208	1111,2					
Ecuación (10-2)	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	0,41	4318,4	1382,4			7,4

**Tabla (D-11).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ etanoato de propilo +  $x_2$ propan-1-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,4323	1425,8			
0,0377	206,4	0,4715	1460,4			
0,0807	408,8	0,4831	1469,8			
0,1322	628,9	0,5425	1481,7			
0,1863	829,7	0,6086	1446,7			
0,2391	996,9	0,6827	1342,8			
0,2911	1140,4	0,7633	1154,2			
0,3413	1262,6	0,8336	905,0			
0,3884	1359,3	0,9208	515,8			
0,4320	1421,0	1,0000	0,0			
Ecuación (10-2)	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	2,21	5301,9	1864,7			8,7

**Tabla (D-12).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ etanoato de propilo +  $x_2$ butan-1-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,4646	1549,6			
0,0459	273,4	0,5134	1565,8			
0,0991	529,3	0,5684	1555,0			
0,1468	751,5	0,6318	1493,5			
0,2052	979,8	0,7001	1368,2			
0,2625	1171,7	0,7736	1160,2			
0,3176	1319,1	0,8506	851,2			
0,3704	1428,6	0,9302	465,6			
0,4192	1503,2	1,0000	0,0			
Ecuación (10-2)	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	2,83	5910,2	1317,9			6,0

**Tabla (D-13).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ etanoato de propilo +  $x_2$ propan-2-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,4509	1724,9			
0,0385	280,0	0,5055	1727,7			
0,0828	552,9	0,5668	1694,3			
0,1294	815,4	0,6002	1644,8			
0,1791	1051,5	0,6711	1498,8			
0,2284	1252,0	0,7491	1267,8			
0,2774	1416,2	0,8317	933,9			
0,3244	1544,3	0,9174	539,4			
0,4033	1675,6	1,0000	0,0			
<i>Ecuación (10-2)</i>	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	0,41	7426,4	-726,4			9,7

**Tabla (D-14).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ etanoato de propilo +  $x_2$ butan-2-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,4948	1882,9			
0,0463	353,4	0,5038	1878,9			
0,0977	682,5	0,5598	1842,2			
0,1513	985,5	0,6229	1743,5			
0,2063	1241,2	0,6906	1571,7			
0,2604	1454,3	0,7679	1300,8			
0,3140	1624,8	0,8431	942,3			
0,3631	1733,3	0,9214	536,1			
0,4102	1812,3	1,0000	0,0			
0,4542	1854,6					
<i>Ecuación (10-2)</i>	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	2,13	7666,0	-583,1			10,0

**Tabla (D-15).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ propanoato de propilo +  $x_2$ n-heptano) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,5533	883,3			
0,0604	239,9	0,6030	848,7			
0,1228	426,1	0,6568	794,1			
0,1914	600,1	0,7138	716,9			
0,2582	729,2	0,7709	618,1			
0,3213	817,6	0,8328	486,9			
0,3796	867,7	0,8916	330,3			
0,4256	882,0	0,9488	165,8			
0,4651	890,9	1,0000	0,0			
0,5065	897,1					
<i>Ecuación (10-2)</i>	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	0,19	4432,1	-999,7			4,2

**Tabla (D-16).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$				
0,0000	0,0	0,5972	971,7				
0,0775	318,8	0,6584	895,8				
0,1531	546,8	0,7065	830,6				
0,2286	737,2	0,7559	744,4				
0,2979	868,7	0,8089	627,4				
0,3586	950,0	0,8618	488,1				
0,4140	998,6	0,9117	327,6				
0,4637	1020,7	0,9584	166,1				
0,5100	1023,1	1,0000	0,0				
0,5511	1008,2						
Ecuación (10-2)		$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$		0,10	4727,5	-715,1			6,2

**Tabla (D-17).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ etanol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$X_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$				
0,0000	0,0	0,3905	1218,3				
0,0375	180,7	0,4260	1279,8				
0,0836	346,5	0,4831	1339,0				
0,1300	515,6	0,5498	1369,2				
0,1775	689,2	0,6282	1340,8				
0,2225	819,9	0,7159	1219,6				
0,2668	943,1	0,8098	977,9				
0,3092	1047,5	0,9070	591,7				
0,3512	1136,0	1,0000	0,0				
Ecuación (10-2)		$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$		2,04	4398,8	2967,4			9,0

**Tabla (D-18).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$				
0,0000	0,0	0,4171	1336,4				
0,0306	154,9	0,4620	1386,2				
0,0743	351,7	0,5130	1420,8				
0,1193	541,2	0,5747	1415,2				
0,1627	721,0	0,6385	1370,2				
0,2112	880,6	0,7094	1259,7				
0,2588	1015,3	0,7846	1069,1				
0,3051	1128,4	0,8609	791,0				
0,3504	1228,5	0,9318	456,6				
0,3960	1307,6	1,0000	0,0				
Ecuación (10-2)		$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$		3,39	5078,1	2456,7			5,5

**Tabla (D-19).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$				
0,0000	0,0	0,4431	1444,0				
0,0417	224,3	0,4973	1474,3				
0,0890	443,4	0,5554	1472,1				
0,1383	655,6	0,6178	1428,4				
0,1913	849,2	0,6878	1318,9				
0,2452	1025,0	0,7653	1133,4				
0,2965	1174,6	0,8462	846,5				
0,3464	1283,8	0,9255	493,9				
0,3928	1373,7	1,0000	0,0				
0,4371	1426,4						
Ecuación (10-2)		$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$		2,89	5413,4	1777,7			9,0

**Tabla (D-20).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$				
0,0000	0,0	0,3822	1595,9				
0,0342	298,1	0,4379	1667,3				
0,0744	503,7	0,4938	1681,8				
0,1166	725,1	0,5587	1666,2				
0,1613	928,2	0,6328	1567,0				
0,2078	1131,1	0,7156	1376,4				
0,2533	1291,8	0,8045	1062,5				
0,2980	1423,9	0,8986	624,7				
0,3409	1517,5	1,0000	0,0				
Ecuación (10-2)		$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$		0,10	8761,3	-4343,1	2350,1		12,3

**Tabla (D-21).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$				
0,0000	0,0	0,4642	1816,9				
0,0413	291,9	0,5013	1825,4				
0,0862	573,0	0,5572	1799,2				
0,1346	851,8	0,6202	1717,6				
0,1851	1102,2	0,6894	1559,5				
0,2347	1310,8	0,7628	1315,7				
0,2855	1486,3	0,8415	968,4				
0,3334	1620,2	0,9209	548,1				
0,3791	1717,9	1,0000	0,0				
0,4229	1782,4						
Ecuación (10-2)		$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$		0,22	7309,2	-16,9			4,7

**Tabla (D-22).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,5218	745,6			
0,0516	180,8	0,5720	727,5			
0,1155	347,9	0,6282	688,5			
0,1783	486,1	0,6866	627,4			
0,2317	574,7	0,7503	539,2			
0,2936	646,7	0,8128	430,6			
0,3509	703,9	0,8801	294,8			
0,4071	733,7	0,9413	159,1			
0,4755	748,7	1,0000	0,0			
<i>Ecuación (10-2)</i>	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	0,18	3866,3	-1037,9			3,7

**Tabla (D-23).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,5803	809,0			
0,0668	253,7	0,6243	779,8			
0,1389	447,3	0,6783	724,9			
0,2111	611,1	0,7294	657,3			
0,2789	725,3	0,7871	565,3			
0,3455	802,1	0,8392	453,1			
0,4056	843,9	0,8953	311,3			
0,4623	862,5	0,9498	163,6			
0,5108	856,0	1,0000	0,0			
0,5585	836,0					
<i>Ecuación (10-2)</i>	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	1,39	3967,9	-1926,8	1442,7		6,0

**Tabla (D-24).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ etanol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,3544	1099,4			
0,0229	100,5	0,3845	1177,5			
0,0552	226,9	0,4344	1243,4			
0,0946	370,5	0,4919	1298,1			
0,1347	503,5	0,5620	1320,2			
0,1758	635,6	0,6480	1270,3			
0,2167	772,7	0,7490	1098,1			
0,2568	877,5	0,8652	761,7			
0,2965	978,7	1,0000	0,0			
0,3347	1067,5					
<i>Ecuación (10-2)</i>	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	1,65	4139,2	2795,2			10,1

**Tabla (D-25).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,4168	1350,3			
0,0309	154,6	0,4593	1382,4			
0,0745	388,2	0,5014	1405,5			
0,1281	614,8	0,5503	1408,8			
0,1812	819,3	0,6042	1394,3			
0,2328	983,7	0,6652	1327,8			
0,2830	1105,6	0,7446	1182,1			
0,3303	1213,3	0,8315	923,1			
0,3751	1294,2	0,9310	525,7			
0,4158	1344,6	1,0000	0,0			
<i>Ecuación (10-2)</i>	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	5,83	5413,7	905,7	4188,2		9,3

**Tabla (D-26).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,4572	1425,1			
0,0375	205,1	0,5025	1440,6			
0,0878	456,1	0,5492	1447,3			
0,1397	676,6	0,5985	1428,6			
0,1921	868,6	0,6493	1384,4			
0,2458	1026,4	0,7062	1294,6			
0,2965	1160,3	0,7649	1155,3			
0,3457	1266,4	0,8300	929,8			
0,3914	1355,6	0,9067	602,7			
0,4264	1392,9	1,0000	0,0			
<i>Ecuación (10-2)</i>	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	7,08	5430,1	2987,5			9,4

**Tabla (D-27).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,3648	1530,8			
0,0302	202,9	0,4122	1600,8			
0,0647	402,7	0,4674	1644,8			
0,1010	600,2	0,5317	1648,8			
0,1413	793,6	0,6078	1582,3			
0,1832	970,0	0,6959	1403,6			
0,2269	1138,1	0,7935	1097,8			
0,2898	1356,4	0,8989	638,7			
0,3246	1446,1	1,0000	0,0			
<i>Ecuación (10-2)</i>	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	0,11	7404,9	-2616,5	1945,3		9,6

**Tabla (D-28).** Entalpías de exceso,  $h^E$ , del sistema binario ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol) a 298,15 K en función de  $x_1$ . Coeficientes de correlación para la ecuación de las zetas, (10-2).

$x_1$	$\frac{H^E}{Jmol^{-1}}$	$x_1$	$\frac{h^E}{Jmol^{-1}}$			
0,0000	0,0	0,4149	1748,1			
0,0406	284,9	0,4640	1787,3			
0,0870	565,8	0,5199	1792,9			
0,1359	836,3	0,5846	1744,3			
0,1853	1072,6	0,6569	1619,9			
0,2358	1287,0	0,7367	1398,6			
0,2866	1454,8	0,8226	1051,3			
0,3369	1602,9	0,9140	593,9			
0,3715	1674,5	1,0000	0,0			
<i>Ecuación (10-2)</i>	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
$h^E/(Jmol^{-1})$	0,06	8128,1	-2757,8	1868,7		7,9

**Tabla (D-29).** Coeficientes para la ecuación de las zetas, (10-2), obtenidos en la correlación de las entalpías de exceso,  $h^E$ , de los sistemas binarios ( $x_1$ ésteres de propilo+  $x_2$ n-alcanos, + $x_2$ alcan-1-ol, + $x_2$ alcan-2-ol) a 298,15 K.

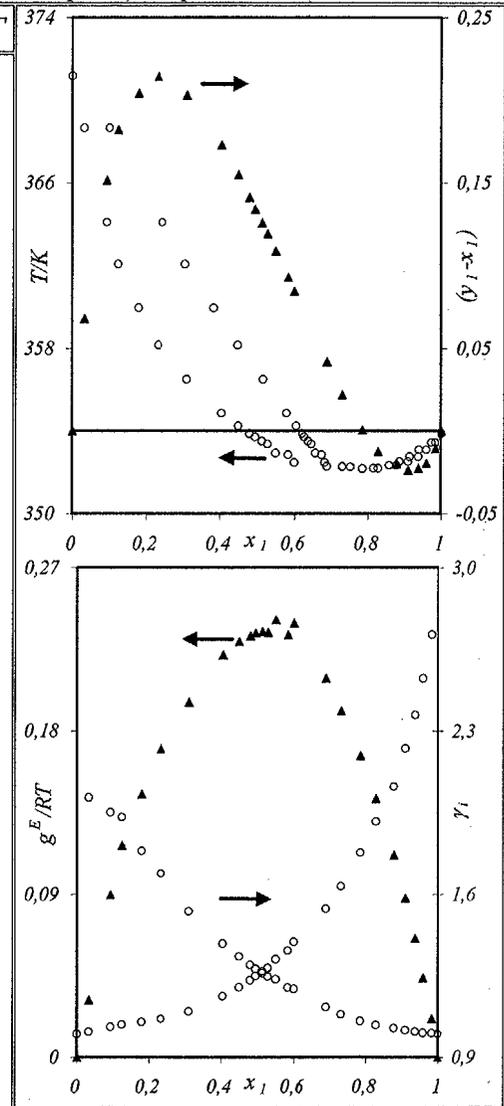
Sistema binario	$k_h$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(h^E)$
<i>+x<sub>2</sub>n-heptano</i>						
$x_1$ metanoato de propilo	0,04	8586,1	-3096,7			5,5
$x_1$ etanoato de propilo	0,19	5897,3	-1440,5			9,0
$x_1$ propanoato de propilo	0,19	4432,1	-999,7			4,2
$x_1$ butanoato de propilo	0,18	3866,3	-1037,9			3,7
<i>+x<sub>2</sub>n-nonano</i>						
$x_1$ metanoato de propilo	0,44	6265,7	176,8			5,2
$x_1$ etanoato de propilo	0,02	8419,1	-3140,7			9,0
$x_1$ propanoato de propilo	0,10	4727,5	-715,1			6,2
$x_1$ butanoato de propilo	1,39	3967,9	-1926,8	1442,7		6,0
<i>+x<sub>2</sub>etanol</i>						
$x_1$ metanoato de propilo	2,98	4326,0	2295,4			7,6
$x_1$ etanoato de propilo	0,41	4318,4	1382,4			7,4
$x_1$ propanoato de propilo	2,04	4398,8	2967,4			9,0
$x_1$ butanoato de propilo	1,65	4139,2	2795,2			10,1
<i>+x<sub>2</sub>propan-1-ol</i>						
$x_1$ metanoato de propilo	5,09	5364,5	2141,9			9,6
$x_1$ etanoato de propilo	2,21	5301,9	1864,7			8,7
$x_1$ propanoato de propilo	3,39	5078,1	2456,7			5,5
$x_1$ butanoato de propilo	5,83	5413,7	905,7	4188,2		9,3
<i>+x<sub>2</sub>butan-1-ol</i>						
$x_1$ metanoato de propilo	1,67	6180,2	-749,1	3703,9		5,6
$x_1$ etanoato de propilo	2,83	5910,2	1317,9			6,0
$x_1$ propanoato de propilo	2,89	5413,4	1777,7			9,0
$x_1$ butanoato de propilo	7,08	5430,1	2987,5			9,4
<i>+x<sub>2</sub>propan-2-ol</i>						
$x_1$ metanoato de propilo	1,14	7189,1	-1671,7	2273,4		8,1
$x_1$ etanoato de propilo	0,41	7426,4	-726,4			9,7
$x_1$ propanoato de propilo	0,10	8761,3	-4343,1	2350,1		12,3
$x_1$ butanoato de propilo	0,11	7404,9	-2616,5	1945,3		9,6
<i>+x<sub>2</sub>butan-2-ol</i>						
$x_1$ metanoato de propilo	0,86	8124,7	-779,0			9,4
$x_1$ etanoato de propilo	2,13	7666,0	-583,1			10,0
$x_1$ propanoato de propilo	0,22	7309,2	-16,9			4,7
$x_1$ butanoato de propilo	0,06	8128,1	-2757,8	1868,7		7,9



***Apéndice E.***  
***Datos de Equilibrio***  
***Líquido-Vapor de Mezclas***

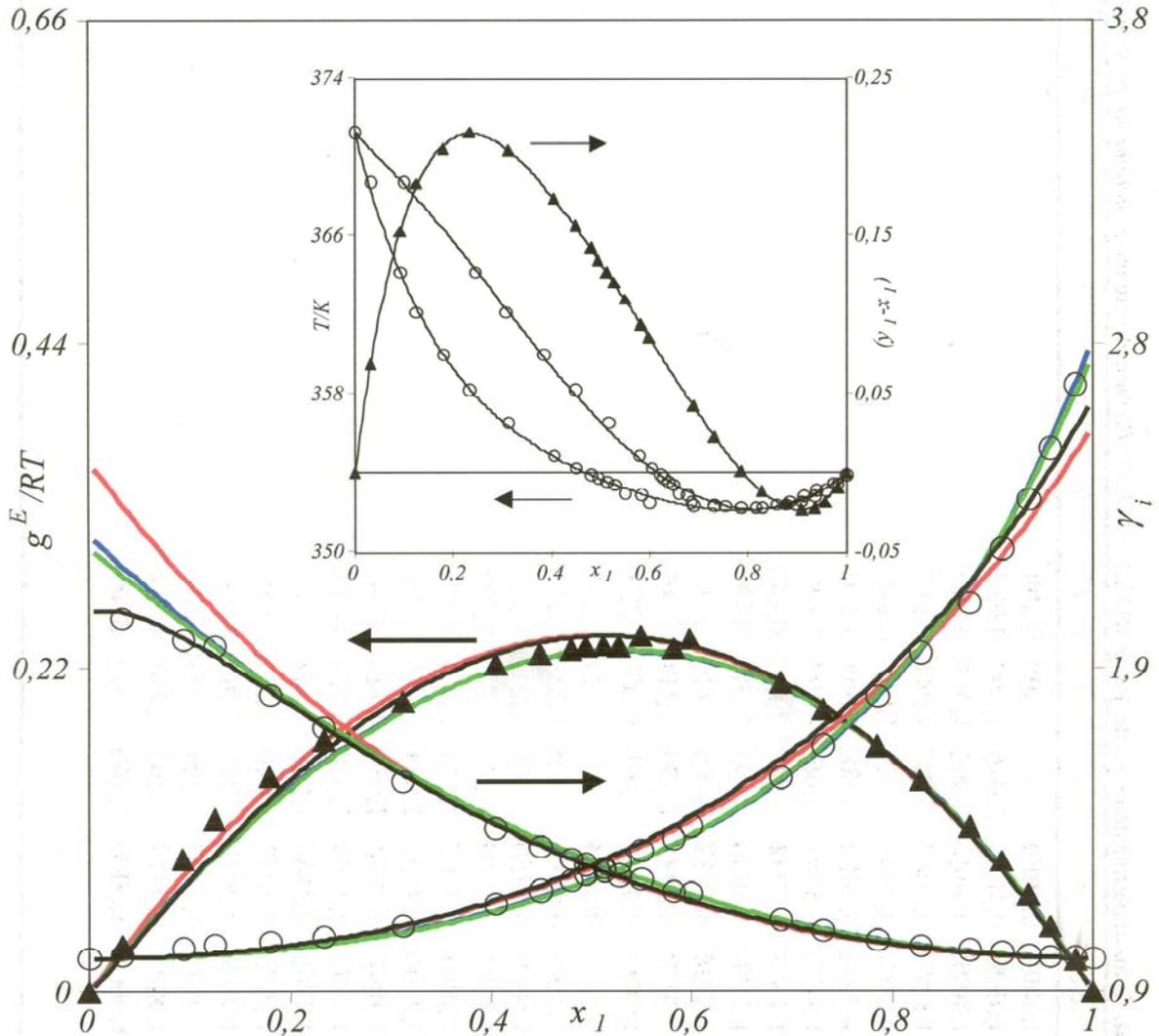
Tabla (E-1a). Datos experimentales y calculados del *ELV* a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$  metanoato de propilo +  $x_2$  n-heptano). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
371,18	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000						
368,66	0,0325	0,1004	2,016	1,009	0,032						
364,10	0,0928	0,2444	1,952	1,031	0,090						
362,08	0,1247	0,3068	1,931	1,041	0,117						
359,96	0,1793	0,3836	1,786	1,052	0,145						
358,17	0,2335	0,4480	1,688	1,065	0,170						
356,50	0,3121	0,5151	1,527	1,097	0,196						
354,87	0,4044	0,5774	1,387	1,162	0,222						
354,25	0,4490	0,6040	1,332	1,200	0,229						
353,88	0,4798	0,6212	1,296	1,230	0,232						
353,72	0,4942	0,6282	1,279	1,248	0,234						
353,52	0,5123	0,6381	1,261	1,268	0,235						
353,38	0,5274	0,6468	1,247	1,283	0,234						
352,94	0,5493	0,6581	1,235	1,321	0,241						
352,86	0,5820	0,6750	1,198	1,357	0,233						
352,48	0,5984	0,6830	1,193	1,395	0,239						
352,30	0,6887	0,7307	1,115	1,538	0,209						
352,27	0,7306	0,7525	1,084	1,635	0,191						
352,19	0,7848	0,7854	1,055	1,779	0,166						
352,21	0,8277	0,8153	1,038	1,912	0,143						
352,35	0,8765	0,8566	1,026	2,062	0,111						
352,53	0,9085	0,8847	1,016	2,225	0,088						
352,77	0,9354	0,9127	1,011	2,369	0,066						
353,10	0,9572	0,9377	1,004	2,525	0,044						
353,45	0,9821	0,9717	1,003	2,713	0,021						
353,90	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000						



**Tabla (E-1b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano) a 101,32 kPa.

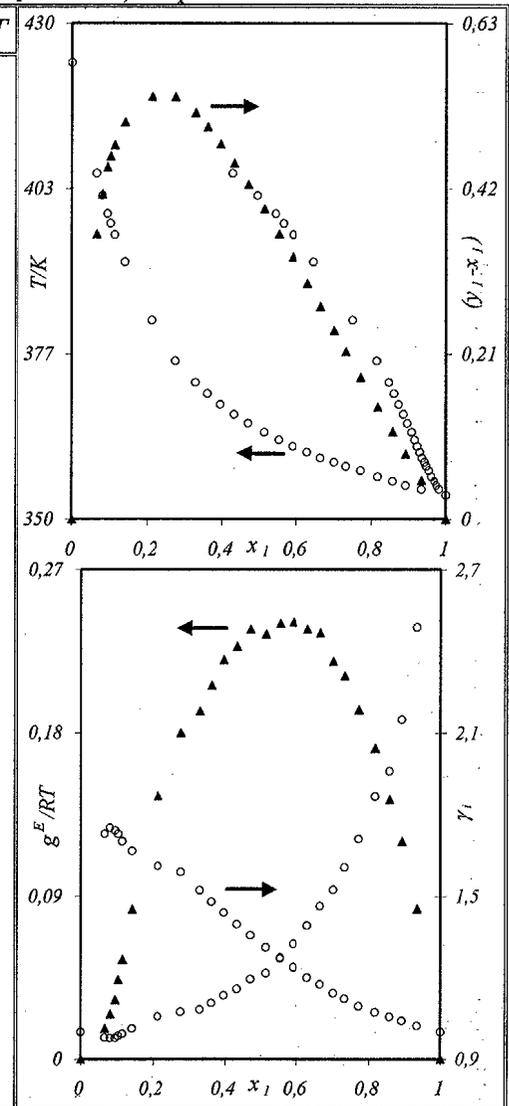
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$	
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 2145,2$	$\Delta\lambda_{21} = 1070,6$	0,032	0,009	671,4	
NRTL, $\alpha = 0,13$	$\Delta g_{12} = 1446,7$	$\Delta g_{21} = 1445,0$	0,075	0,007	623,9	
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = 0,8$	$\Delta u_{21} = 839,2$	0,030	0,010	67,5	
"zetas" $k = 0,16$	$A_{01} = 8586,1$	$A_{02} = -2,07$	0,029	0,009	78,6	
	$A_{11} = -3096,7$	$A_{12} = 1,19$				
	$A_{21} =$	$A_{22} =$				
<b>Ecuación: (10-7)</b>						
	$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$	0,91	2,382	-6,400	7,652	-4,205	0,001
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$	0,67	-79,54	117,85	-74,34		0,15
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$	0,31	-9,60	9,05	-36,77		0,20



**Figura (E-1).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

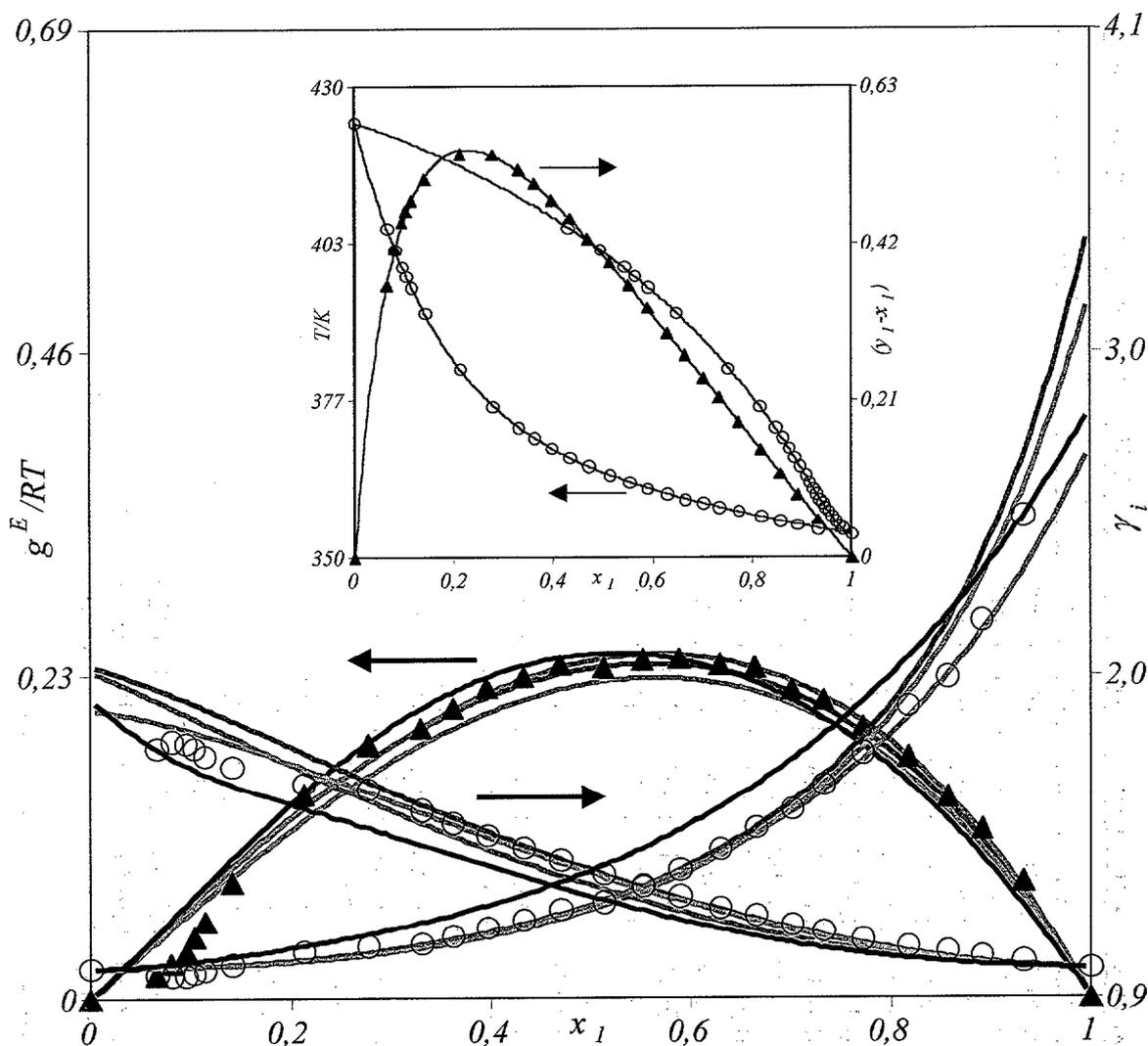
Tabla (E-2a). Datos experimentales y calculados del *ELV* a 101,32 kPa para el sistema (*x*<sub>1</sub>, metanoato de propilo + *x*<sub>2</sub>, *n*-nonano). Representaciones.

<i>T</i> /K	<i>x</i> <sub>1</sub>	<i>y</i> <sub>1</sub>	$\gamma_1$	$\gamma_2$	<i>g</i> <sup>E</sup> /RT	<i>T</i> /K	<i>x</i> <sub>1</sub>	<i>y</i> <sub>1</sub>	$\gamma_1$	$\gamma_2$	<i>g</i> <sup>E</sup> /RT
423,66	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000						
405,85	0,0657	0,4284	1,729	0,980	0,017						
402,25	0,0807	0,4938	1,752	0,978	0,025						
399,32	0,0951	0,5428	1,742	0,978	0,033						
397,75	0,1031	0,5641	1,729	0,986	0,044						
395,90	0,1142	0,5898	1,702	0,994	0,055						
391,55	0,1411	0,6456	1,666	1,013	0,083						
382,15	0,2127	0,7500	1,611	1,057	0,145						
375,55	0,2772	0,8142	1,589	1,074	0,180						
372,10	0,3298	0,8464	1,522	1,083	0,192						
370,30	0,3618	0,8601	1,480	1,106	0,206						
368,55	0,3960	0,8727	1,439	1,134	0,220						
366,95	0,4325	0,8850	1,397	1,158	0,228						
365,50	0,4694	0,8950	1,356	1,194	0,237						
364,05	0,5124	0,9070	1,311	1,217	0,235						
362,85	0,5518	0,9146	1,271	1,273	0,241						
361,80	0,5886	0,9217	1,238	1,325	0,241						
360,85	0,6287	0,9285	1,200	1,391	0,237						
359,90	0,6643	0,9345	1,175	1,464	0,235						
359,25	0,7009	0,9408	1,143	1,524	0,220						
358,55	0,7324	0,9457	1,122	1,606	0,211						
357,85	0,7715	0,9520	1,095	1,710	0,193						
356,90	0,8169	0,9596	1,073	1,867	0,172						
356,13	0,8565	0,9678	1,056	1,959	0,143						
355,49	0,8907	0,9738	1,042	2,149	0,120						
354,85	0,9323	0,9817	1,023	2,488	0,083						
353,90	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000						



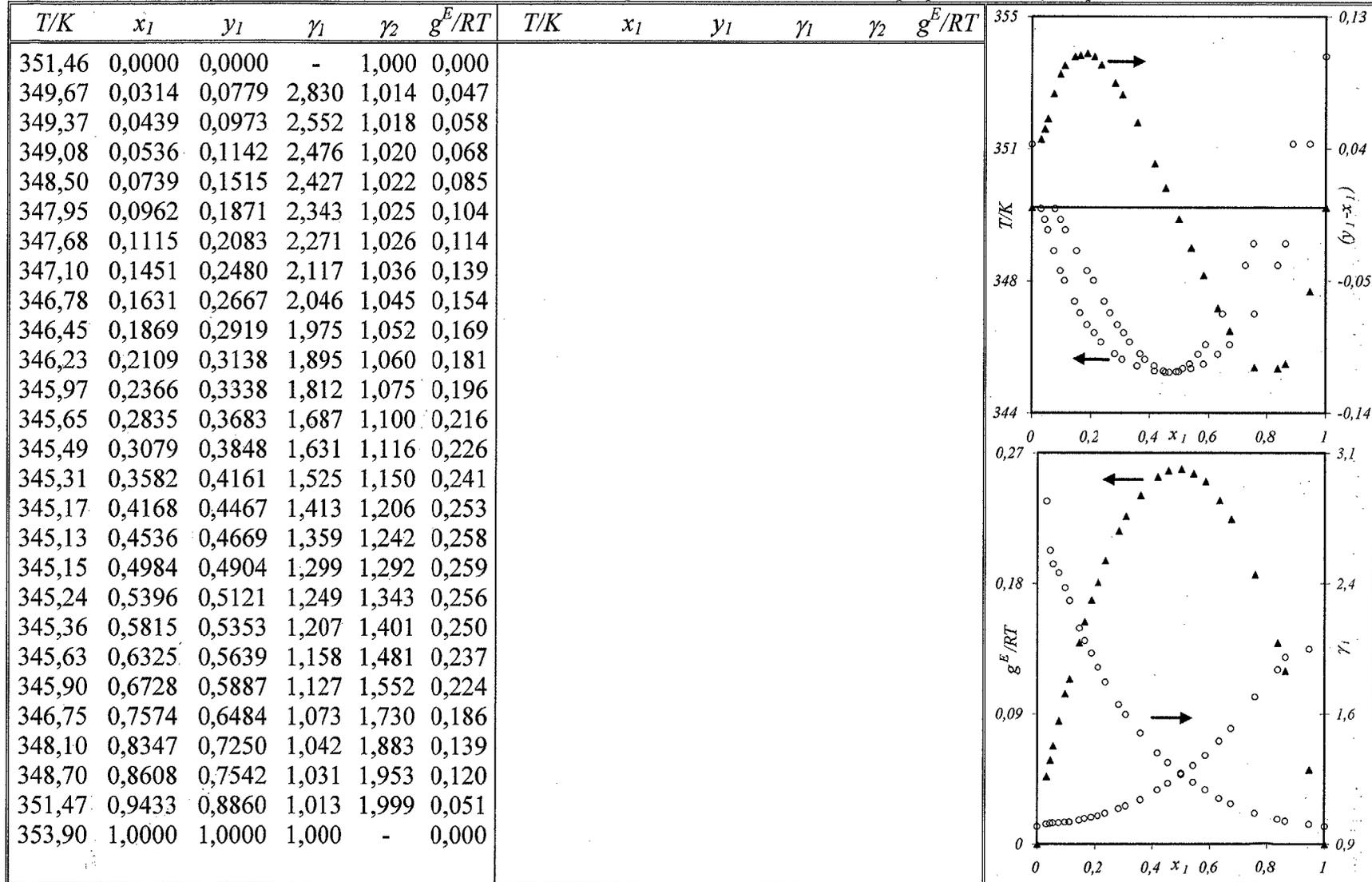
**Tabla (E-2b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano) a 101,32 kPa.

MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$	
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 2208,6$	$\Delta\lambda_{21} = 1496,0$	0,079	0,014	770,8	
NRTL, $\alpha = 0,23$	$\Delta g_{12} = 3011,2$	$\Delta g_{21} = -60,7$	0,057	0,014	893,5	
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -1,8$	$\Delta u_{21} = 847,2$	0,043	0,017	89,0	
"zetas" $k=0,07$	$A_{01} = 6265,7$	$A_{02} = -1,146$	0,098	0,018	0,9	
	$A_{11} = 176,7$	$A_{12} = 0,002$				
	$A_{21} =$	$A_{22} =$				
Ecuación: (10-7)	$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_i)$
$P_1 = y_1 - x_1$	0,11	9,296	-8,539			0,003
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$	0,57	-251,74	323,97	-128,42	-0,16	0,12
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$	5,73	41,56	78,69	-22,63	-162,24	0,15



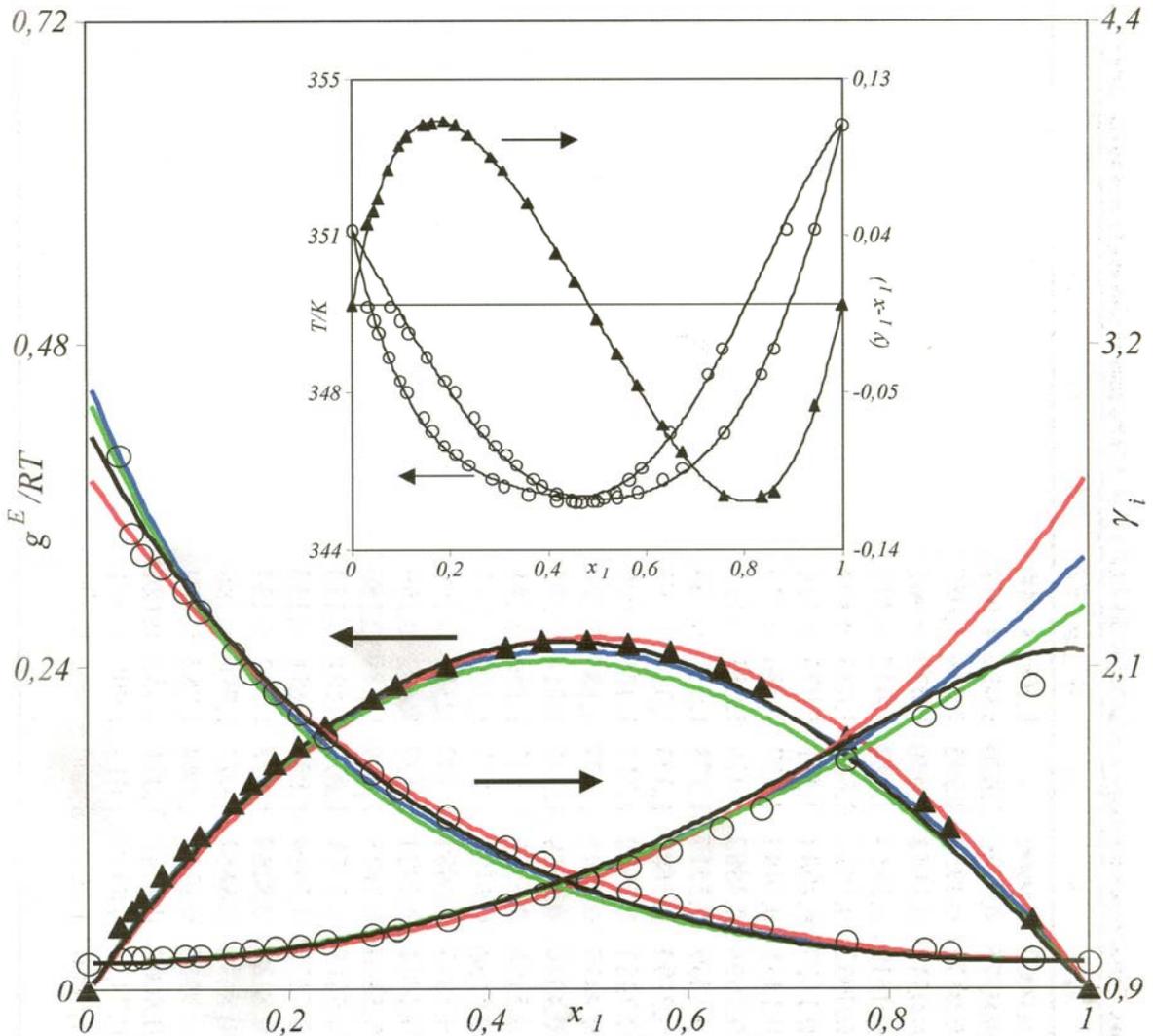
**Figura (E-2).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

Tabla (E-3a). Datos experimentales y calculados del ELV a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ etanol). Representaciones.



**Tabla (E-3b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ etanol) a 101,32 kPa.

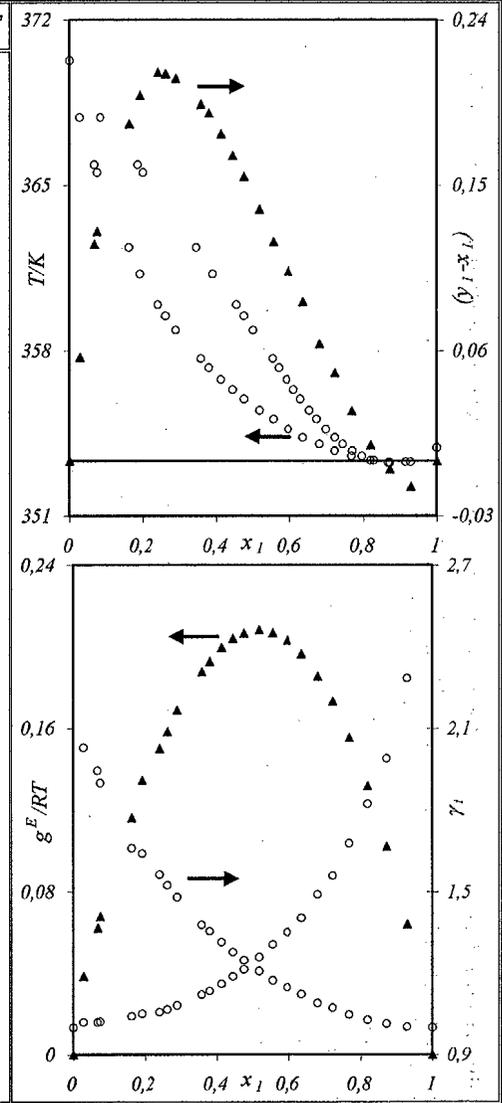
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$	
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 970,6$	$\Delta\lambda_{21} = 2503,0$	0,068	0,008	498,1	
NRTL, $\alpha=0,01$	$\Delta g_{12} = 2871,7$	$\Delta g_{21} = 125,9$	0,085	0,010	411,9	
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = 196,6$	$\Delta u_{21} = 797,2$	0,052	0,013	188,0	
"zetas" $k=2,93$	$A_{01} = 4326,0$	$A_{02} = -0,404$	0,045	0,009	1,0	
	$A_{11} = 2295,3$	$A_{12} = -1,094$				
	$A_{21} =$	$A_{22} =$				
Ecuación: (10-7)	$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$	0,74	1,566	-4,860	5,857	-3,881	0,002
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$	0,61	-54,97	90,26	-80,48		0,11
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$	1,48	-22,15	-38,10	49,21		0,12



**Figura (E-3).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ etanol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

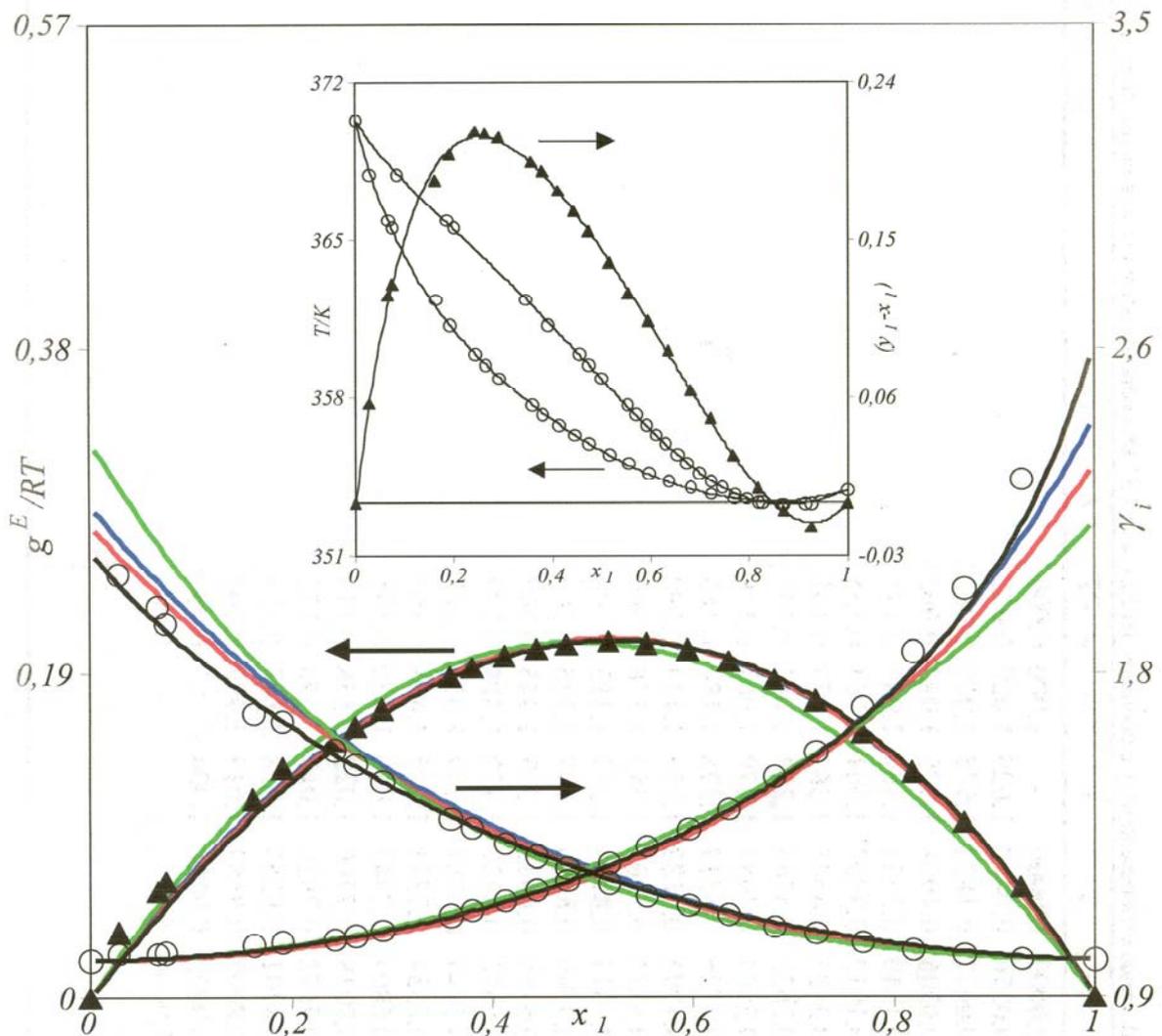
Tabla (E-4a). Datos experimentales y calculados del *ELV* a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$  metanoato de propilo +  $x_2$  propan-1-ol). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
370,29	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000						
367,88	0,0276	0,0840	2,029	1,020	0,039						
365,88	0,0671	0,1852	1,945	1,019	0,062						
365,55	0,0748	0,1998	1,900	1,022	0,068						
362,38	0,1619	0,3454	1,660	1,042	0,116						
361,25	0,1912	0,3902	1,641	1,051	0,135						
359,95	0,2427	0,4543	1,563	1,057	0,150						
359,48	0,2635	0,4743	1,524	1,066	0,158						
358,88	0,2904	0,4987	1,479	1,081	0,169						
357,67	0,3575	0,5517	1,378	1,120	0,188						
357,28	0,3794	0,5687	1,354	1,134	0,193						
356,78	0,4121	0,5902	1,313	1,160	0,200						
356,35	0,4437	0,6100	1,277	1,187	0,204						
355,96	0,4740	0,6289	1,247	1,214	0,207						
355,48	0,5156	0,6526	1,207	1,258	0,208						
355,11	0,5536	0,6730	1,172	1,305	0,207						
354,68	0,5947	0,6981	1,147	1,351	0,203						
354,33	0,6354	0,7221	1,122	1,402	0,196						
354,05	0,6804	0,7443	1,089	1,489	0,185						
353,76	0,7219	0,7700	1,072	1,558	0,173						
353,55	0,7678	0,7950	1,047	1,678	0,155						
353,36	0,8181	0,8269	1,028	1,823	0,132						
353,27	0,8698	0,8653	1,015	1,990	0,102						
353,30	0,9265	0,9126	1,004	2,285	0,064						
353,90	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000						



**Tabla (E-4b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol) a 101,32 kPa.

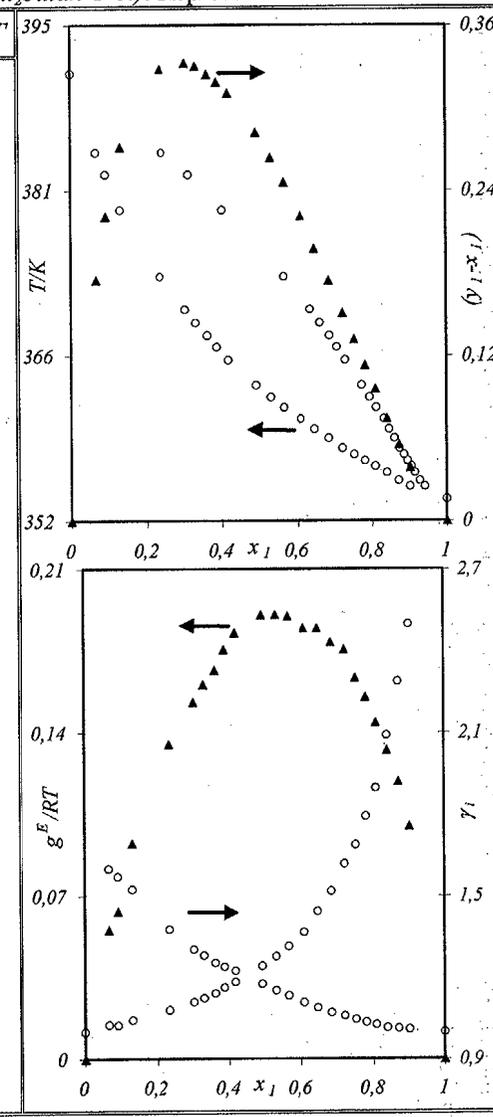
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$	
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 334,8$	$\Delta\lambda_{21} = 2492,0$	0,047	0,006	800,0	
NRTL, $\alpha = 0,07$	$\Delta g_{12} = 2304,1$	$\Delta g_{21} = 181,2$	0,049	0,007	733,9	
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -95,8$	$\Delta u_{21} = 914,4$	0,083	0,009	129,9	
"zetas" $k = 5,09$	$A_{01} = 5364,5$	$A_{02} = -1,004$	0,026	0,007	1,2	
	$A_{11} = 2141,9$	$A_{12} = -0,572$				
	$A_{21} =$	$A_{22} =$				
Ecuación: (10-7)	$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_i)$
$P_1 = y_1 - x_1$	0,87	2,204	-5,405	6,238	-3,395	0,003
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$	0,33	-67,25	88,74	-44,62	0,01	0,13
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$	1,16	-15,33	56,50	-149,71	82,81	0,06



**Figura (E-4).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

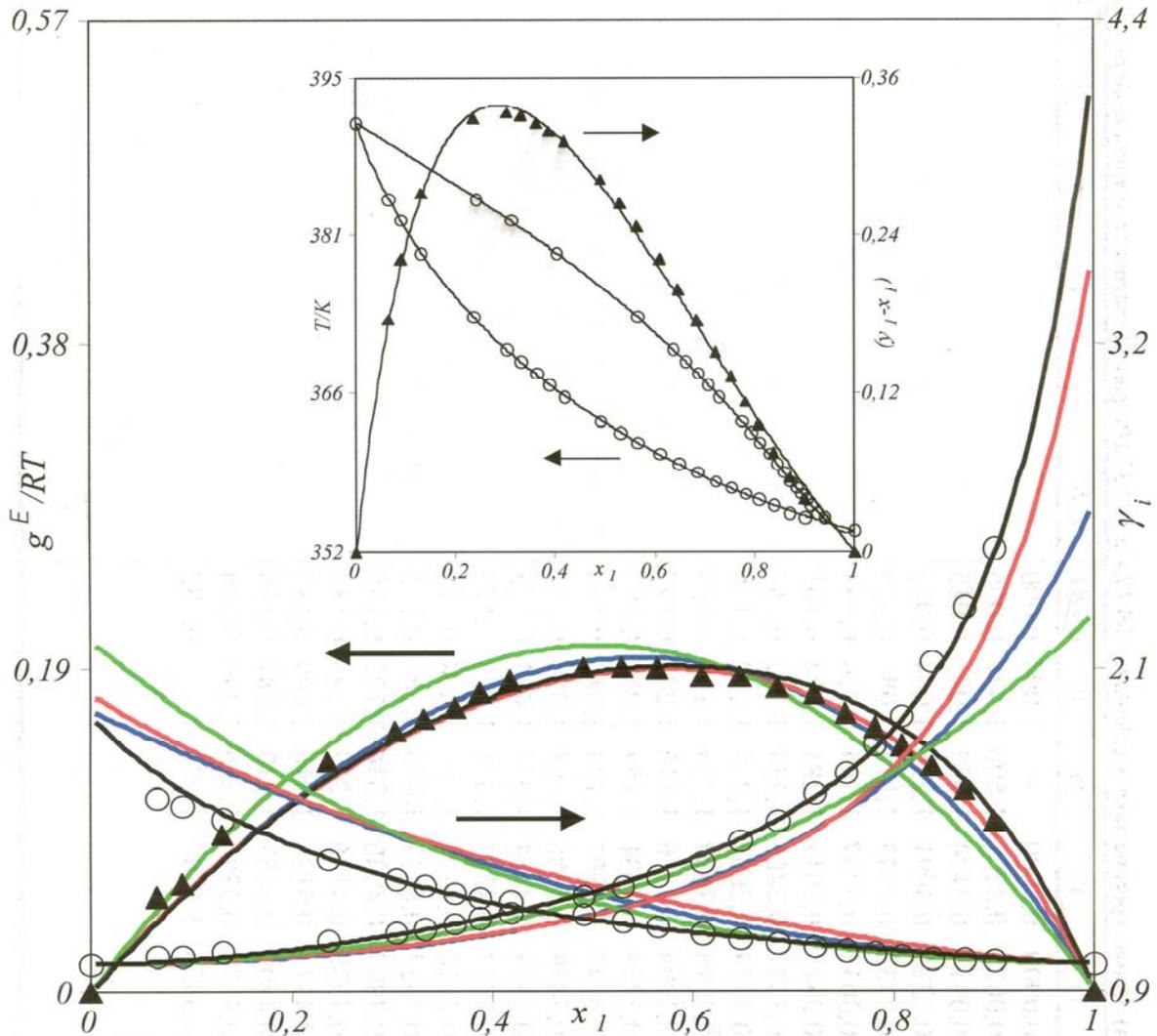
Tabla (E-5a). Datos experimentales y calculados del *ELV* a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
390,81	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000						
383,97	0,0659	0,2412	1,600	1,027	0,055						
382,06	0,0911	0,3124	1,572	1,025	0,063						
378,99	0,1306	0,4021	1,525	1,044	0,092						
373,20	0,2360	0,5643	1,377	1,081	0,135						
370,35	0,3032	0,6357	1,304	1,110	0,153						
369,21	0,3313	0,6617	1,281	1,124	0,161						
368,11	0,3621	0,6865	1,254	1,142	0,167						
367,10	0,3873	0,7059	1,239	1,163	0,176						
365,97	0,4176	0,7284	1,224	1,184	0,183						
363,77	0,4906	0,7726	1,176	1,243	0,190						
362,75	0,5293	0,7931	1,152	1,278	0,190						
361,85	0,5644	0,8104	1,133	1,315	0,190						
360,85	0,6090	0,8306	1,108	1,366	0,185						
359,97	0,6465	0,8443	1,089	1,443	0,185						
359,18	0,6842	0,8587	1,071	1,518	0,179						
358,31	0,7210	0,8719	1,059	1,618	0,175						
357,76	0,7524	0,8843	1,046	1,688	0,163						
357,21	0,7809	0,8939	1,036	1,792	0,155						
356,73	0,8078	0,9036	1,027	1,896	0,144						
356,19	0,8382	0,9127	1,016	2,090	0,132						
355,50	0,8702	0,9257	1,013	2,287	0,119						
354,99	0,9000	0,9389	1,009	2,499	0,100						
353,90	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000						



**Tabla (E-5b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de ELV y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol) a 101,32 kPa.

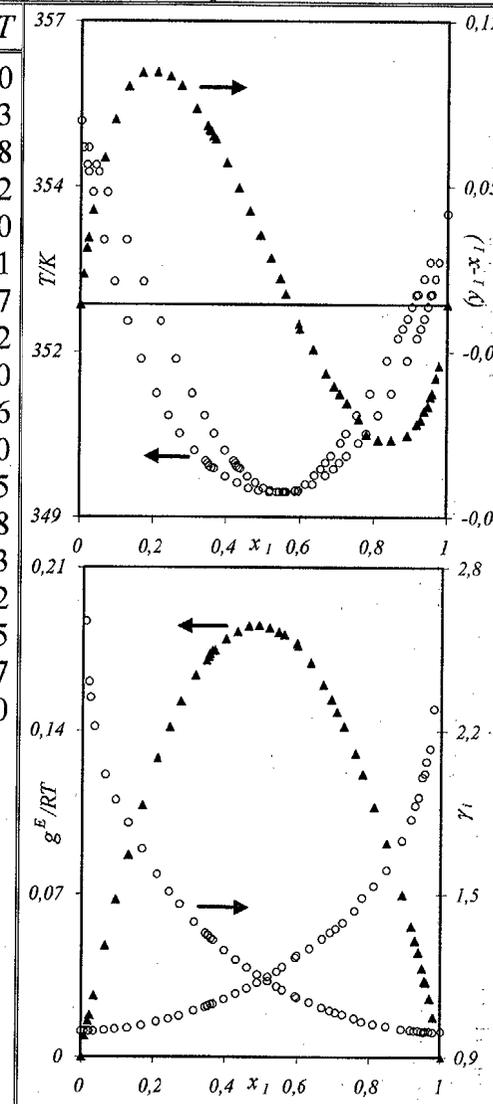
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$		
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 3,4$	$\Delta\lambda_{21} = 2895,8$	0,144	0,009	1030,4		
NRTL, $\alpha = -2,61$	$\Delta g_{12} = 639,4$	$\Delta g_{21} = 1140,2$	0,134	0,007	645,4		
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -208,2$	$\Delta u_{21} = 1009,8$	0,169	0,016	111,2		
"zetas" $k = 2,10$	$A_{01} = 6180,2$	$A_{02} = -1,261$	0,027	0,008	1,4		
	$A_{11} = -749,1$	$A_{12} = -0,185$					
	$A_{21} = 3703,9$	$A_{22} = -0,205$					
Ecuación: (10-7)		$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$		0,27	3,410	-2,950			0,005
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$		0,34	-85,33	90,50	-30,57		0,10
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$		5,91	10,28	35,89	-109,47		0,07



**Figura (E-5).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

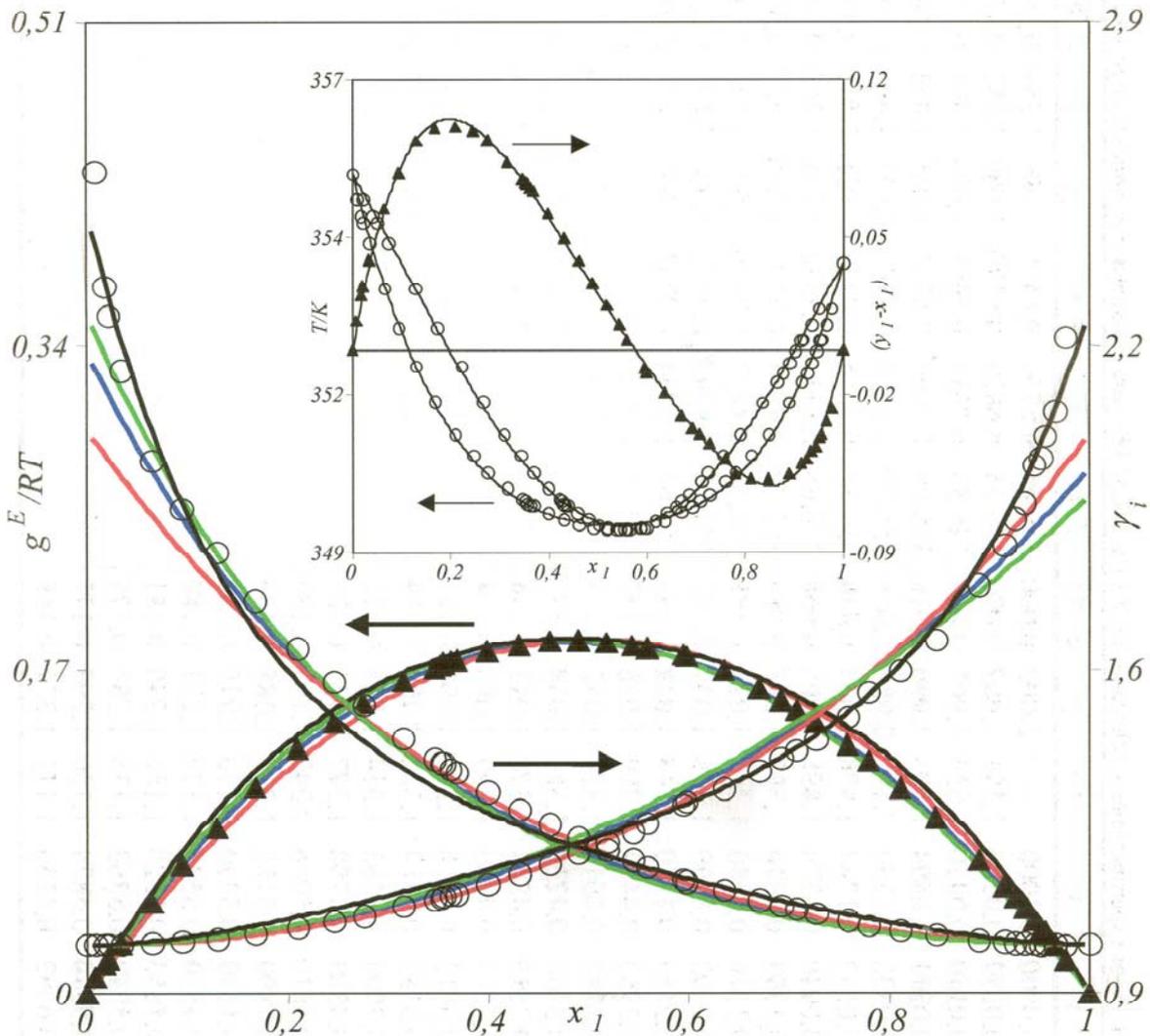
Tabla (E-6a). Datos experimentales y calculados del ELV a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
355,39	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	349,68	0,6700	0,6409	1,091	1,359	0,160
354,96	0,0077	0,0206	2,591	1,002	0,009	349,78	0,6922	0,6576	1,080	1,383	0,153
354,68	0,0170	0,0410	2,356	1,001	0,015	349,88	0,7075	0,6698	1,073	1,398	0,148
354,57	0,0211	0,0494	2,295	1,000	0,018	349,99	0,7267	0,6851	1,065	1,421	0,142
354,24	0,0332	0,0732	2,183	1,000	0,026	350,20	0,7588	0,7104	1,051	1,468	0,130
353,47	0,0642	0,1264	1,996	1,004	0,048	350,35	0,7795	0,7245	1,038	1,519	0,121
352,80	0,0940	0,1724	1,898	1,008	0,068	350,65	0,8110	0,7538	1,029	1,565	0,107
352,16	0,1293	0,2216	1,809	1,012	0,087	351,00	0,8465	0,7892	1,020	1,627	0,092
351,55	0,1670	0,2652	1,708	1,022	0,108	351,53	0,8893	0,8339	1,009	1,741	0,070
351,00	0,2093	0,3079	1,610	1,037	0,128	351,89	0,9148	0,8642	1,006	1,823	0,056
350,64	0,2454	0,3420	1,543	1,048	0,142	352,05	0,9251	0,8763	1,003	1,877	0,050
350,35	0,2753	0,3681	1,494	1,060	0,153	352,21	0,9348	0,8898	1,003	1,909	0,045
350,08	0,3147	0,3977	1,424	1,080	0,164	352,40	0,9445	0,9016	1,000	1,988	0,038
349,91	0,3458	0,4215	1,381	1,094	0,170	352,59	0,9514	0,9126	0,999	2,001	0,033
349,87	0,3519	0,4261	1,373	1,097	0,172	352,60	0,9554	0,9179	1,000	2,048	0,032
349,83	0,3547	0,4283	1,371	1,099	0,173	352,85	0,9656	0,9345	1,000	2,098	0,025
349,80	0,3615	0,4328	1,361	1,104	0,174	353,12	0,9758	0,9500	0,997	2,252	0,017
349,79	0,3682	0,4384	1,354	1,105	0,175	353,90	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
349,66	0,3984	0,4585	1,314	1,125	0,179						
349,56	0,4303	0,4798	1,277	1,145	0,183						
349,47	0,4610	0,5006	1,247	1,167	0,185						
349,43	0,4893	0,5188	1,219	1,188	0,185						
349,41	0,5177	0,5374	1,195	1,210	0,184						
349,41	0,5434	0,5545	1,174	1,231	0,182						
349,41	0,5583	0,5628	1,160	1,249	0,181						
349,42	0,5943	0,5863	1,135	1,286	0,177						
349,43	0,5976	0,5874	1,130	1,293	0,177						
349,53	0,6352	0,6163	1,112	1,321	0,169						



**Tabla (E-6b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol) a 101,32 kPa.

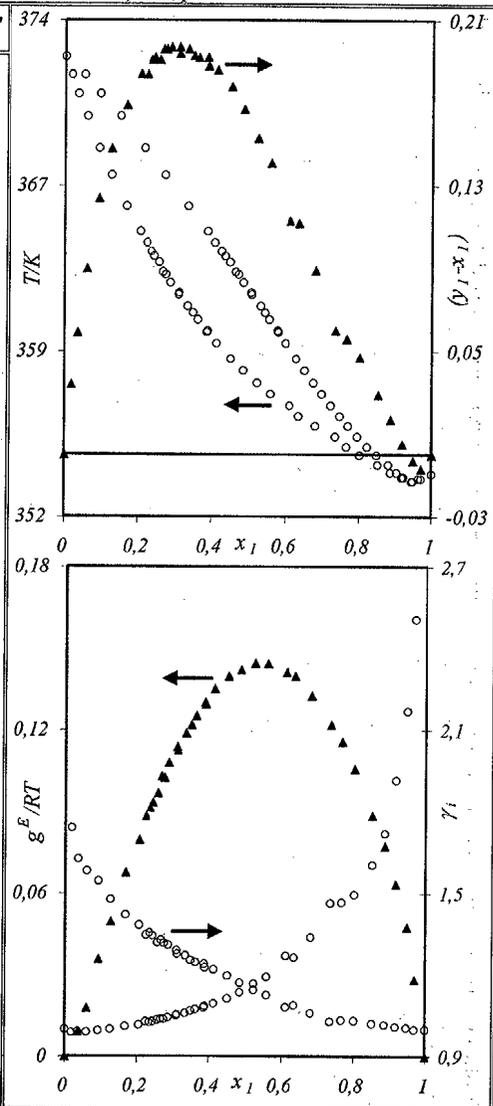
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$		
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 654,7$	$\Delta\lambda_{21} = 1777,1$	0,077	0,001	1029,7		
NRTL, $\alpha = 0,20$	$\Delta g_{12} = 1053,9$	$\Delta g_{21} = 1152,1$	0,089	0,004	1050,0		
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -363,3$	$\Delta u_{21} = 1135,4$	0,076	0,003	114,0		
"zetas" $k = 0,98$	$A_{01} = 7187,1$	$A_{02} = -1,510$	0,035	0,006	1,0		
	$A_{11} = -1671,7$	$A_{12} = -0,206$					
	$A_{21} = 2273,4$	$A_{22} = -0,094$					
Ecuación: (10-7)		$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$		1,29	1,235	-4,614	6,354	-4,010	0,002
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$		1,17	-31,27	42,17	-41,69		0,09
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$		1,12	-12,60	-28,61	25,13		0,06



**Figura (E-6).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

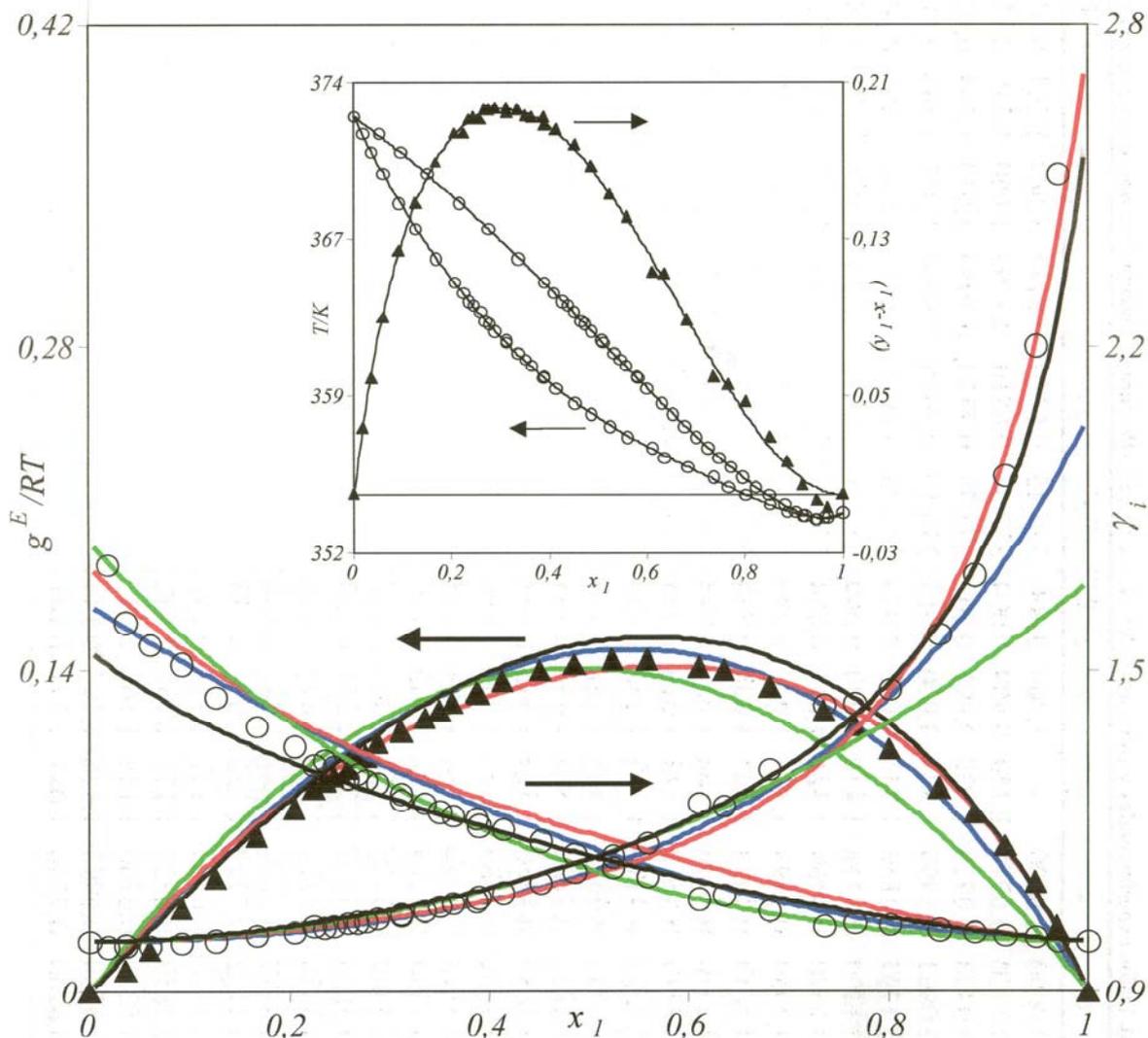
Tabla (E-7a). Datos experimentales y calculados del ELV a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ , metanoato de propilo +  $x_2$ , butano-2-ol). Representaciones.

T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
372,39	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	356,45	0,6350	0,7470	1,089	1,264	0,140
371,59	0,0180	0,0520	1,740	0,989	0,000	356,03	0,6810	0,7700	1,060	1,338	0,133
370,74	0,0360	0,0950	1,627	0,991	0,009	355,55	0,7350	0,7950	1,029	1,464	0,122
369,75	0,0600	0,1500	1,583	0,990	0,018	355,10	0,7660	0,8220	1,035	1,466	0,116
368,33	0,0920	0,2160	1,545	0,995	0,036	354,73	0,8010	0,8480	1,032	1,495	0,106
367,15	0,1260	0,2740	1,478	1,000	0,050	354,31	0,8510	0,8800	1,021	1,604	0,088
365,77	0,1670	0,3360	1,421	1,011	0,068	353,96	0,8860	0,9030	1,018	1,719	0,077
364,65	0,2050	0,3890	1,383	1,017	0,080	353,75	0,9170	0,9220	1,010	1,916	0,063
364,15	0,2240	0,4080	1,347	1,028	0,088	353,58	0,9470	0,9440	1,007	2,169	0,048
363,76	0,2350	0,4260	1,355	1,027	0,092	353,68	0,9690	0,9620	1,000	2,507	0,028
363,56	0,2440	0,4360	1,344	1,029	0,093	353,90	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
363,28	0,2580	0,4490	1,319	1,035	0,097						
362,85	0,2680	0,4640	1,329	1,037	0,103						
362,74	0,2760	0,4720	1,316	1,038	0,103						
362,38	0,2880	0,4850	1,310	1,043	0,108						
361,85	0,3110	0,5080	1,290	1,052	0,114						
361,93	0,3120	0,5060	1,278	1,054	0,113						
361,33	0,3350	0,5310	1,271	1,060	0,119						
361,05	0,3500	0,5430	1,254	1,068	0,122						
360,75	0,3630	0,5550	1,247	1,074	0,125						
360,18	0,3870	0,5790	1,240	1,079	0,130						
360,25	0,3890	0,5770	1,227	1,085	0,130						
359,69	0,4130	0,5990	1,220	1,095	0,135						
359,00	0,4510	0,6290	1,197	1,113	0,140						
358,49	0,4850	0,6520	1,171	1,136	0,142						
357,93	0,5230	0,6760	1,145	1,167	0,145						
357,44	0,5580	0,6990	1,126	1,194	0,144						
356,93	0,6100	0,7230	1,082	1,271	0,141						



**Tabla (E-7b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol) a 101,32 kPa.

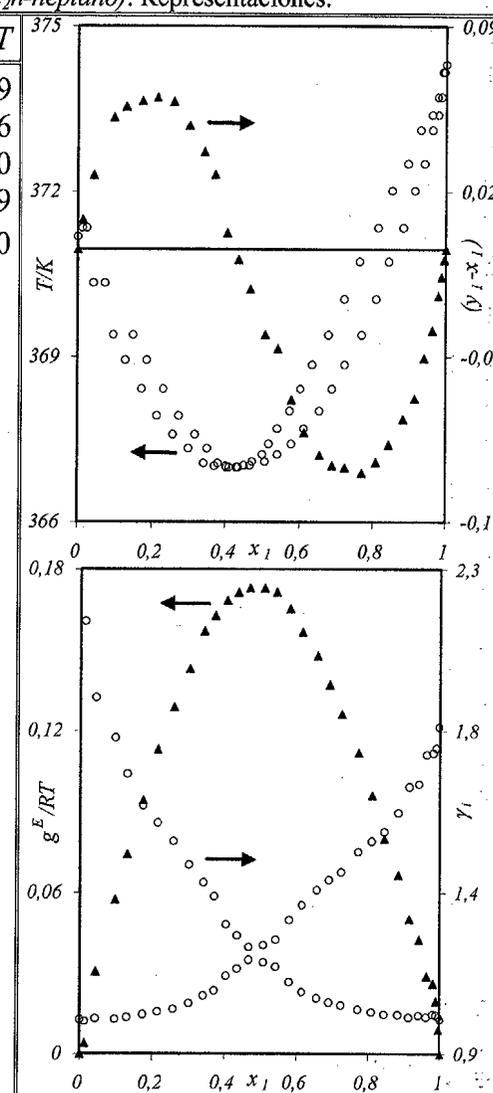
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$			
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = -26,9$	$\Delta\lambda_{21} = 2112,6$	0,079	0,007	1319,3			
NRTL, $\alpha = -4,09$	$\Delta g_{12} = 475,6$	$\Delta g_{21} = 814,4$	0,044	0,005	1079,2			
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -521,2$	$\Delta u_{21} = 1133,3$	0,109	0,013	90,1			
"zetas" $k=6,10$	$A_{01} = 8124,7$	$A_{02} = -2,173$	0,053	0,008	2,0			
	$A_{11} = -779,0$	$A_{12} = 0,641$						
	$A_{21} =$	$A_{22} =$						
Ecuación: (10-7)			$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$			0,48	1,963	-3,444	3,729	-2,256	0,003
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$			2,90	-27,44	43,53	-46,36	-0,01	0,07
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$			7,09	2,19	-61,23	68,12	-48,89	0,04



**Figura (E-7).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ metanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

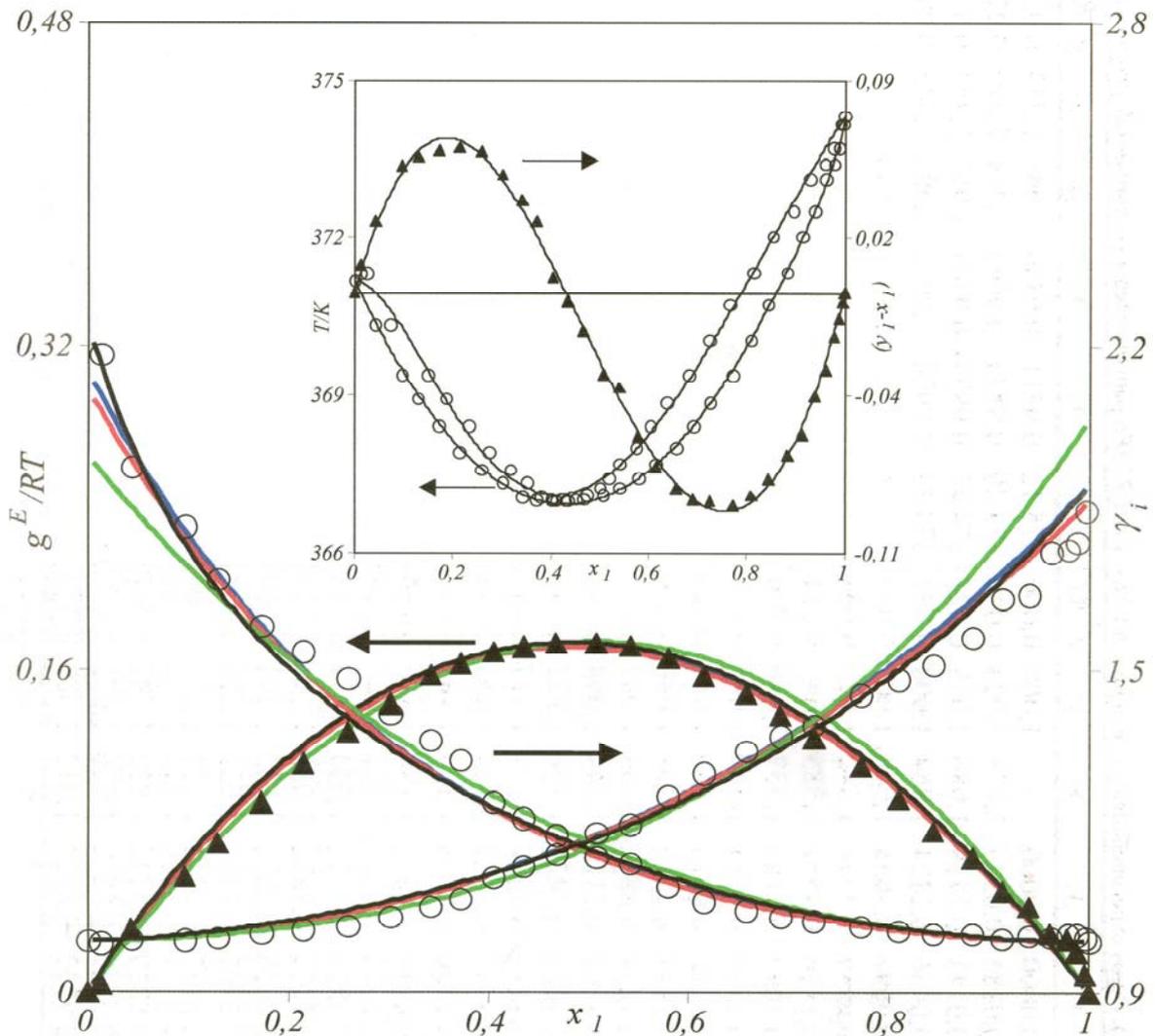
Tabla (E-8a). Datos experimentales y calculados del ELV a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano). Representaciones.

T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
371,18	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	373,12	0,9611	0,9285	1,007	1,765	0,029
371,34	0,0126	0,0246	2,151	0,994	0,004	373,40	0,9784	0,9599	1,014	1,770	0,026
370,34	0,0428	0,0728	1,930	1,003	0,031	373,72	0,9875	0,9764	1,013	1,784	0,020
369,40	0,0961	0,1494	1,814	1,000	0,057	374,17	0,9958	0,9917	1,007	1,845	0,009
368,94	0,1291	0,1866	1,710	1,006	0,074	374,31	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
368,42	0,1727	0,2326	1,618	1,014	0,094						
367,93	0,2140	0,2753	1,568	1,022	0,113						
367,59	0,2589	0,3185	1,515	1,029	0,129						
367,34	0,3014	0,3514	1,447	1,047	0,143						
367,07	0,3416	0,3810	1,395	1,068	0,157						
367,02	0,3713	0,4016	1,355	1,083	0,163						
367,00	0,4043	0,4110	1,274	1,126	0,168						
367,00	0,4344	0,4304	1,242	1,146	0,171						
367,03	0,4666	0,4505	1,209	1,172	0,173						
367,10	0,5072	0,4729	1,165	1,214	0,173						
367,23	0,5408	0,5007	1,152	1,230	0,172						
367,42	0,5786	0,5180	1,108	1,287	0,165						
367,70	0,6145	0,5406	1,079	1,330	0,157						
368,02	0,6570	0,5740	1,061	1,374	0,148						
368,42	0,6910	0,6038	1,048	1,402	0,137						
368,86	0,7247	0,6368	1,040	1,425	0,126						
369,40	0,7715	0,6813	1,029	1,484	0,112						
370,05	0,8090	0,7232	1,021	1,514	0,096						
370,73	0,8439	0,7652	1,015	1,542	0,080						
371,35	0,8829	0,8145	1,013	1,597	0,067						
372,02	0,9129	0,8528	1,006	1,673	0,050						
372,51	0,9392	0,8954	1,012	1,680	0,043						



**Tabla (E-8b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano) a 101,32 kPa.

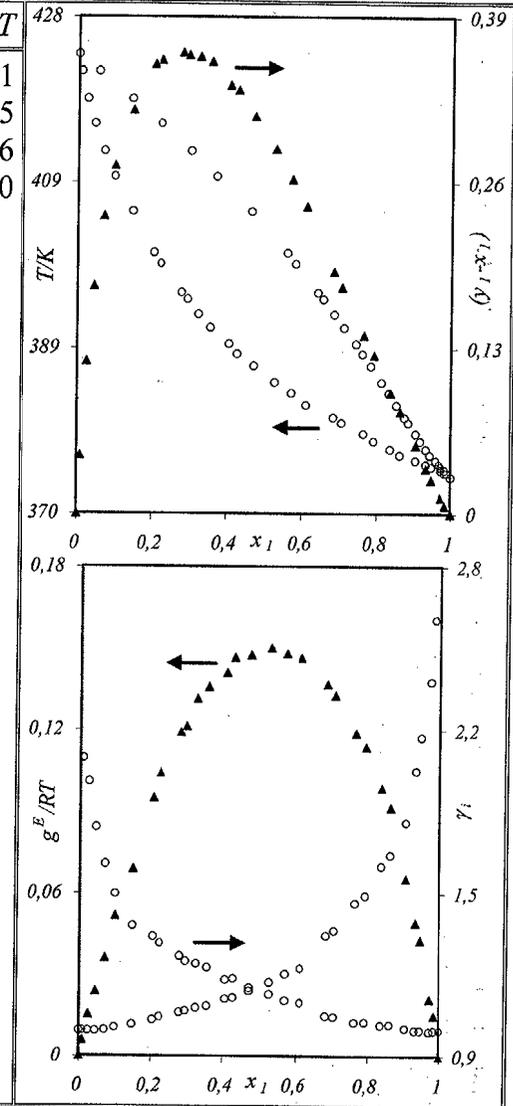
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$		
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 2444,3$	$\Delta\lambda_{21} = -63,8$	0,036	0,006	654,7		
NRTL, $\alpha=0,20$	$\Delta g_{12} = -37,5$	$\Delta g_{21} = 2296,5$	0,033	0,006	612,3		
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -80,1$	$\Delta u_{21} = 653,2$	0,071	0,007	66,6		
"zetas" $k=0,20$	$A_{01} = 5897,3$	$A_{02} = -1,119$	0,036	0,007	9,4		
	$A_{11} = -1440,5$	$A_{12} = 0,329$					
	$A_{21} =$	$A_{22} =$					
Ecuación: (10-7)		$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$		0,21	1,129	-2,853	5,006	-4,072	0,003
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$		0,08	-96,72	-143,66	-71,92		0,12
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$		0,81	-25,05	-10,82	23,83		0,21



**Figura (E-8).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

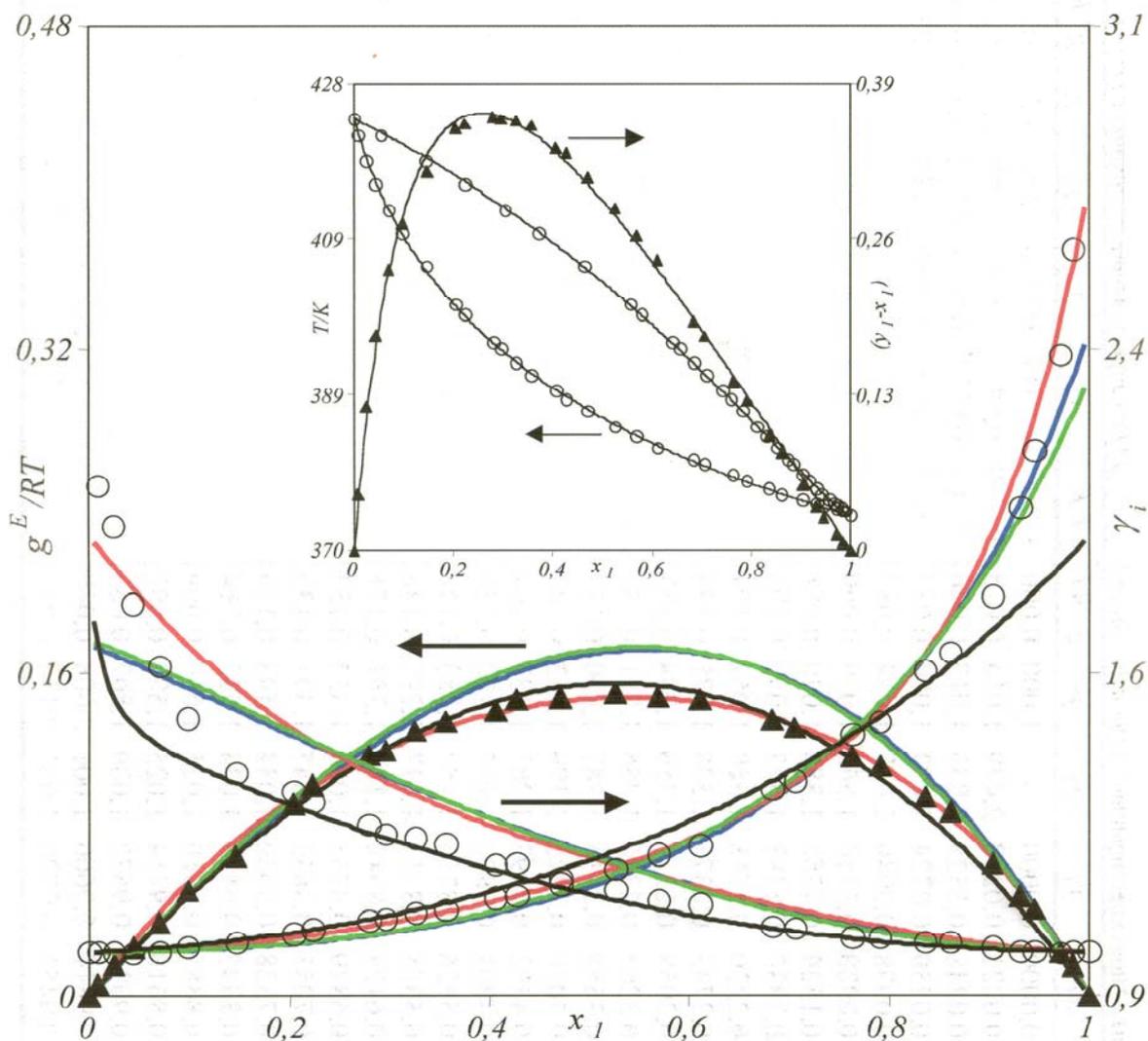
Tabla (E-9a). Datos experimentales y calculados del *ELV* a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ ,etanoato de propilo+ $x_2$ ,*n*-nonano). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
423,66	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	375,12	0,9711	0,9840	0,996	2,354	0,021
421,15	0,0081	0,0539	2,079	1,013	0,018	374,79	0,9836	0,9901	0,999	2,595	0,015
418,00	0,0241	0,1439	1,985	1,010	0,026	374,67	0,9934	0,9947	0,997	3,467	0,006
415,19	0,0436	0,2224	1,804	1,008	0,033	374,31	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
412,30	0,0696	0,3035	1,648	1,002	0,037						
409,05	0,0980	0,3713	1,542	1,020	0,060						
405,23	0,1464	0,4552	1,385	1,040	0,081						
400,84	0,2037	0,5487	1,333	1,048	0,096						
399,51	0,2230	0,5711	1,310	1,062	0,107						
395,82	0,2793	0,6373	1,280	1,081	0,125						
395,05	0,2958	0,6519	1,260	1,088	0,128						
393,28	0,3254	0,6842	1,258	1,087	0,131						
391,72	0,3562	0,7111	1,244	1,094	0,136						
389,85	0,4061	0,7425	1,196	1,122	0,141						
388,67	0,4272	0,7597	1,201	1,127	0,147						
387,27	0,4707	0,7827	1,165	1,153	0,148						
385,45	0,5256	0,8118	1,137	1,183	0,147						
384,10	0,5685	0,8313	1,117	1,219	0,148						
382,45	0,6104	0,8519	1,115	1,251	0,154						
381,35	0,6829	0,8735	1,054	1,364	0,134						
380,55	0,7051	0,8832	1,055	1,391	0,135						
379,35	0,7628	0,9032	1,032	1,493	0,119						
378,50	0,7907	0,9154	1,033	1,523	0,114						
377,55	0,8357	0,9310	1,021	1,637	0,099						
376,86	0,8610	0,9414	1,023	1,680	0,091						
376,23	0,9033	0,9572	1,009	1,807	0,065						
375,79	0,9311	0,9666	1,001	2,008	0,049						
375,47	0,9451	0,9720	1,001	2,138	0,043						



**Tabla (E-9b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano) a 101,32 kPa.

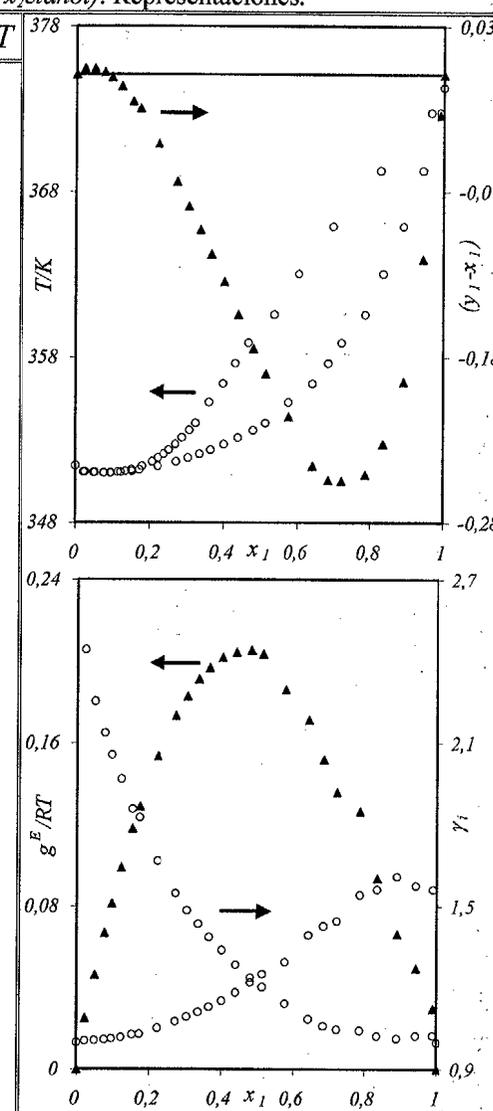
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$	
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 989,9$	$\Delta\lambda_{21} = 2147,5$	0,152	0,018	665,3	
NRTL, $\alpha = -1,75$	$\Delta g_{12} = 965,8$	$\Delta g_{21} = 967,2$	0,186	0,011	414,8	
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = 90,2$	$\Delta u_{21} = 514,3$	0,169	0,020	69,2	
"zetas" $k=0,02$	$A_{01} = 8419,1$	$A_{02} = -1,537$	0,167	0,024	9,3	
	$A_{11} = -3140,6$	$A_{12} = 0,639$				
	$A_{21} =$	$A_{22} =$				
Ecuación: (10-7)	$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_i)$
$P_1 = y_1 - x_1$	0,13	5,198	-4,549	-0,013		0,008
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$	0,13	-178,78	145,59	-0,37		0,40
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$	2,84	11,22	38,26	-64,13		0,17



**Figura (E-9).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

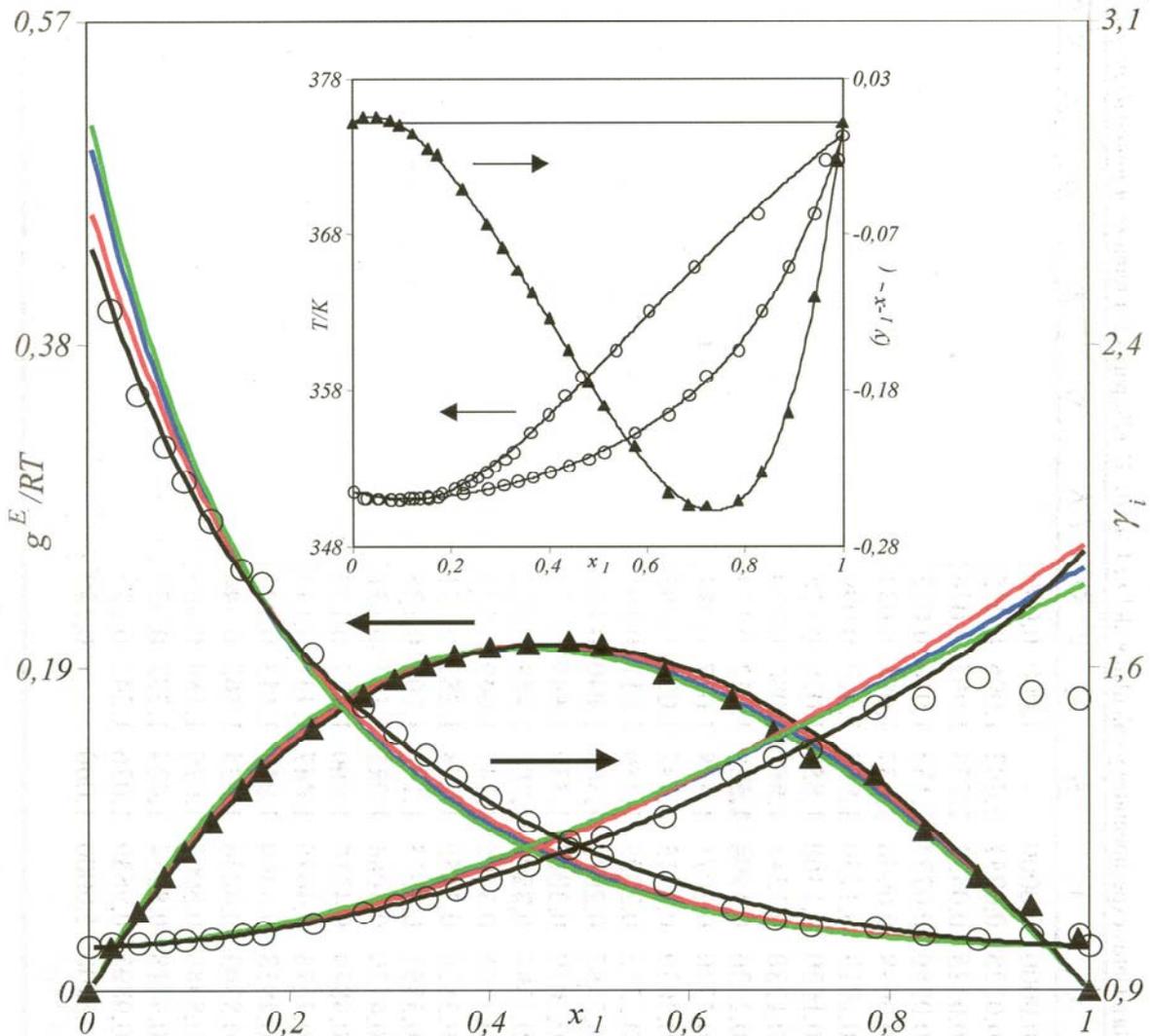
Tabla (E-10a). Datos experimentales y calculados del ELV a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ , etanoato de propilo +  $x_2$ , etanol). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
351,46	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000						
351,08	0,0220	0,0257	2,443	1,006	0,025						
351,04	0,0488	0,0525	2,253	1,007	0,046						
351,02	0,0759	0,0774	2,137	1,010	0,067						
351,02	0,0958	0,0940	2,057	1,014	0,082						
351,06	0,1223	0,1150	1,968	1,019	0,099						
351,12	0,1529	0,1360	1,858	1,028	0,118						
351,21	0,1730	0,1518	1,827	1,030	0,129						
351,41	0,2230	0,1798	1,668	1,052	0,154						
351,70	0,2740	0,2071	1,548	1,077	0,174						
351,93	0,3059	0,2235	1,485	1,094	0,183						
352,16	0,3366	0,2396	1,436	1,111	0,191						
352,41	0,3658	0,2536	1,387	1,130	0,197						
352,75	0,4010	0,2715	1,339	1,153	0,202						
353,15	0,4393	0,2893	1,285	1,183	0,204						
353,60	0,4801	0,3090	1,237	1,220	0,206						
354,03	0,5126	0,3255	1,203	1,250	0,204						
355,30	0,5751	0,3615	1,142	1,295	0,186						
356,41	0,6429	0,3984	1,085	1,394	0,171						
357,65	0,6849	0,4316	1,060	1,427	0,152						
358,89	0,7213	0,4675	1,047	1,445	0,136						
360,59	0,7858	0,5360	1,044	1,542	0,126						
363,05	0,8343	0,6036	1,024	1,562	0,094						
365,92	0,8885	0,6966	1,015	1,610	0,066						
369,29	0,9418	0,8264	1,025	1,577	0,050						
372,79	0,9891	0,9639	1,026	1,562	0,030						
374,31	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000						



**Tabla (E-10b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ etanol) a 101,32 kPa.

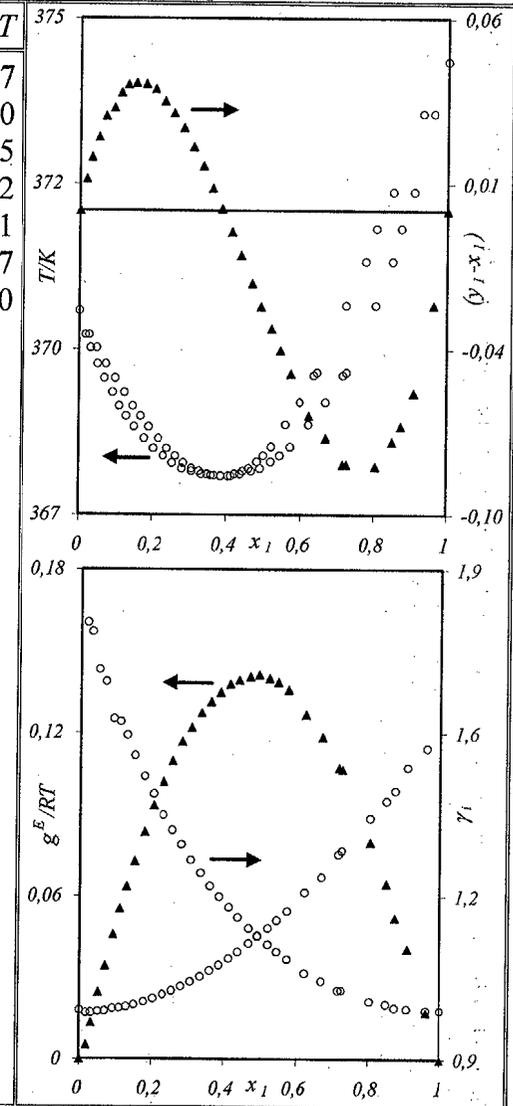
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$	
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 995,9$	$\Delta\lambda_{21} = 2073,6$	0,080	0,007	555,5	
NRTL, $\alpha = 0,32$	$\Delta g_{12} = -257,2$	$\Delta g_{21} = 3167,1$	0,076	0,007	718,8	
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -70,2$	$\Delta u_{21} = 899,5$	0,084	0,008	141,6	
"zetas" $k = 0,40$	$A_{01} = 4318,4$	$A_{02} = -0,513$	0,053	0,008	7,7	
	$A_{11} = 1382,4$	$A_{12} = -0,670$				
	$A_{21} =$	$A_{22} =$				
Ecuación: (10-7)	$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$	0,93	0,204	-2,381	2,674	-2,944	0,002
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$	1,33	-30,23	9,88	-52,00		0,17
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$	0,17	-20,12	-60,67	79,68		0,25



**Figura (E-10).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ etanol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

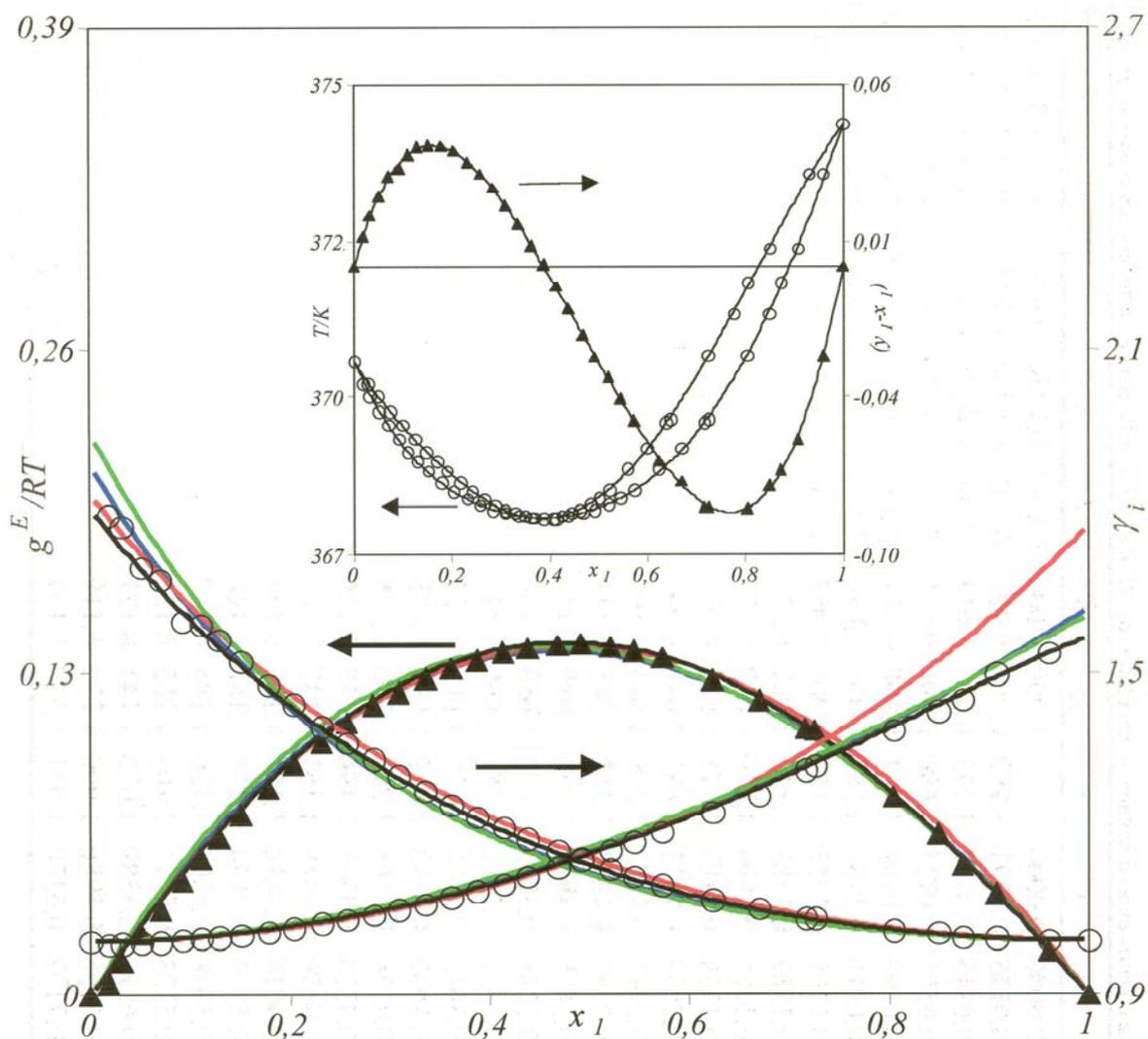
Tabla (E-11a). Datos experimentales y calculados del ELV a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
370,29	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	369,30	0,7254	0,6462	1,041	1,326	0,107
369,90	0,0178	0,0277	1,792	0,995	0,005	370,38	0,8040	0,7242	1,019	1,393	0,080
369,69	0,0315	0,0482	1,773	0,995	0,013	371,09	0,8495	0,7773	1,013	1,428	0,065
369,43	0,0506	0,0735	1,696	0,998	0,025	371,62	0,8731	0,8058	1,006	1,449	0,052
369,20	0,0699	0,0994	1,671	0,998	0,034	372,21	0,9074	0,8505	1,004	1,496	0,041
368,97	0,0919	0,1239	1,595	1,003	0,046	373,47	0,9597	0,9302	1,000	1,535	0,017
368,75	0,1100	0,1468	1,589	1,005	0,055	374,31	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
368,59	0,1288	0,1681	1,562	1,007	0,064						
368,42	0,1506	0,1904	1,520	1,012	0,073						
368,23	0,1779	0,2174	1,478	1,017	0,084						
368,07	0,2033	0,2413	1,442	1,024	0,093						
367,95	0,2312	0,2653	1,399	1,032	0,102						
367,84	0,2567	0,2871	1,368	1,040	0,110						
367,75	0,2829	0,3088	1,339	1,049	0,117						
367,71	0,3086	0,3285	1,307	1,059	0,122						
367,66	0,3355	0,3495	1,281	1,069	0,127						
367,64	0,3610	0,3680	1,254	1,081	0,131						
367,63	0,3867	0,3873	1,232	1,092	0,135						
367,63	0,4130	0,4064	1,211	1,106	0,138						
367,66	0,4374	0,4235	1,190	1,119	0,139						
367,71	0,4676	0,4449	1,167	1,137	0,141						
367,75	0,4913	0,4614	1,151	1,153	0,141						
367,86	0,5203	0,4834	1,135	1,168	0,140						
367,96	0,5440	0,5003	1,120	1,184	0,139						
368,10	0,5723	0,5214	1,104	1,203	0,136						
368,46	0,6229	0,5589	1,076	1,241	0,127						
368,82	0,6696	0,5986	1,060	1,272	0,119						
369,25	0,7162	0,6370	1,041	1,319	0,107						



**Tabla (E-11b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol) a 101,32 kPa.

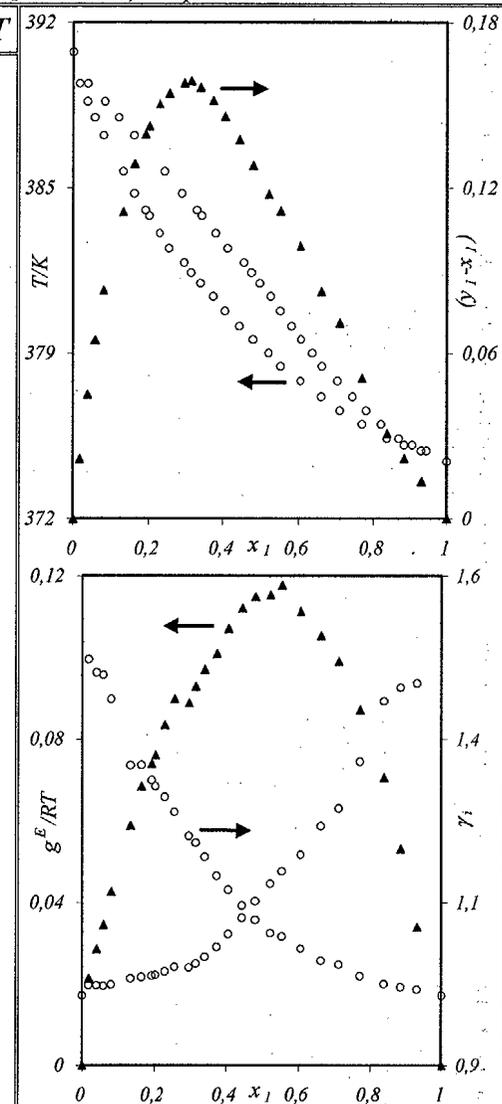
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$		
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 502,5$	$\Delta\lambda_{21} = 1452,3$	0,017	0,003	869,2		
NRTL, $\alpha = -0,55$	$\Delta g_{12} = 957,0$	$\Delta g_{21} = 729,2$	0,032	0,003	830,0		
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -275,4$	$\Delta u_{21} = 812,8$	0,027	0,005	179,8		
"zetas" $k=2,09$	$A_{01} = 5301,9$	$A_{02} = -1,130$	0,009	0,003	9,7		
	$A_{11} = 1864,7$	$A_{12} = -0,724$					
	$A_{21} =$	$A_{22} =$					
Ecuación: (10-7)		$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$		0,90	0,580	-1876	1,612	-1,147	0,001
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$		1,02	-23,02	31,71	-58,19	29,47	0,03
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$		0,48	-18,69	19,56	-62,17	53,68	0,03



**Figura (E-11).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

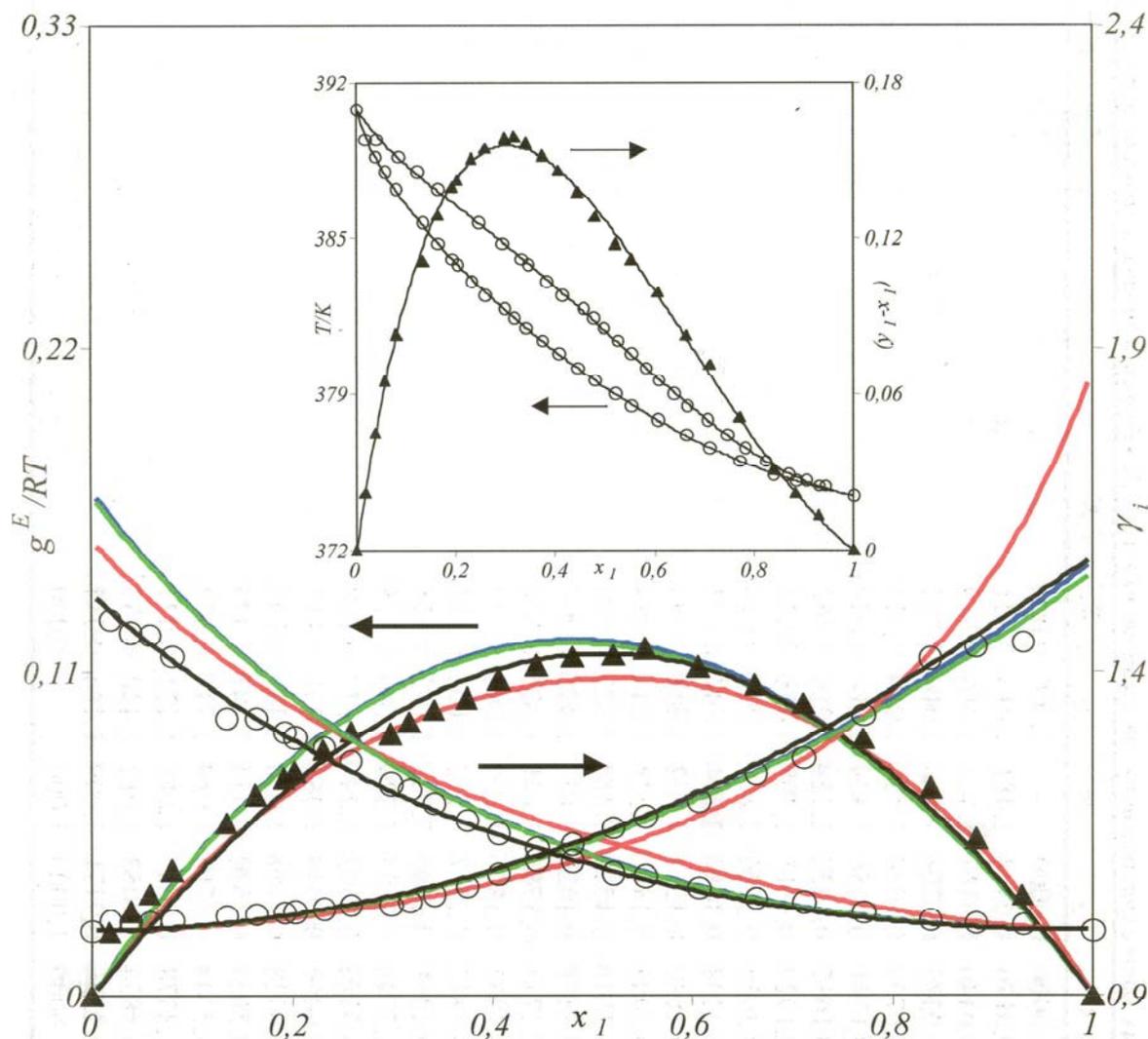
Tabla (E-12a). Datos experimentales y calculados del ELV a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol). Representaciones.

T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
390,81	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000						
389,54	0,0176	0,0394	1,481	1,015	0,021						
388,81	0,0386	0,0837	1,462	1,015	0,029						
388,17	0,0575	0,1223	1,458	1,014	0,034						
387,45	0,0799	0,1628	1,424	1,016	0,043						
386,00	0,1341	0,2454	1,329	1,024	0,059						
385,11	0,1635	0,2922	1,329	1,026	0,068						
384,44	0,1920	0,3315	1,308	1,028	0,074						
384,21	0,2022	0,3446	1,299	1,029	0,076						
383,50	0,2308	0,3813	1,284	1,034	0,083						
382,90	0,2580	0,4123	1,262	1,041	0,090						
382,32	0,2982	0,4562	1,228	1,040	0,089						
381,92	0,3169	0,4758	1,218	1,045	0,093						
381,49	0,3411	0,4976	1,198	1,055	0,097						
380,96	0,3743	0,5260	1,171	1,069	0,101						
380,38	0,4062	0,5521	1,151	1,088	0,107						
379,76	0,4442	0,5817	1,128	1,111	0,112						
379,23	0,4801	0,6082	1,108	1,135	0,115						
378,68	0,5208	0,6385	1,089	1,160	0,115						
378,14	0,5526	0,6643	1,084	1,177	0,118						
377,56	0,6059	0,7049	1,067	1,201	0,111						
376,92	0,6628	0,7452	1,050	1,242	0,105						
376,35	0,7109	0,7820	1,044	1,267	0,099						
375,81	0,7708	0,8218	1,028	1,334	0,087						
375,23	0,8378	0,8687	1,016	1,421	0,071						
374,97	0,8834	0,9053	1,012	1,440	0,053						
374,74	0,9296	0,9431	1,009	1,446	0,034						
374,31	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000						



**Tabla (E-12b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de ELV y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ etanoato de propilo +  $x_2$ butan-1-ol) a 101,32 kPa.

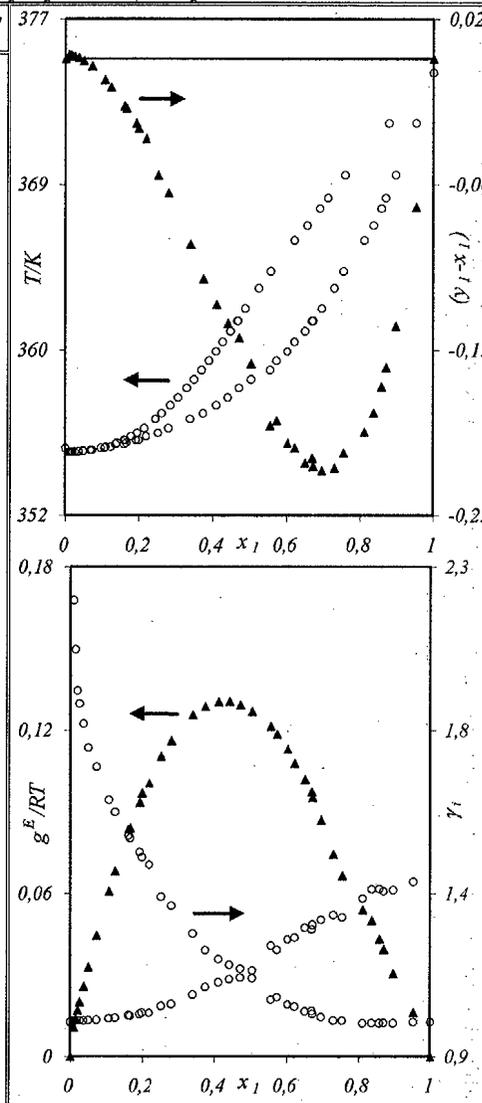
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$	
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 594,7$	$\Delta\lambda_{21} = 1093,9$	0,040	0,008	984,5	
NRTL, $\alpha = -3,76$	$\Delta g_{12} = 495,4$	$\Delta g_{21} = 655,5$	0,046	0,007	872,0	
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -393,9$	$\Delta u_{21} = 847,0$	0,039	0,008	109,8	
"zetas" $k = 2,61$	$A_{01} = 5910,1$	$A_{02} = -1,399$	0,014	0,007	7,2	
	$A_{11} = 1317,9$	$A_{12} = -0,468$				
	$A_{21} =$	$A_{22} =$				
Ecuación: (10-7)	$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$	0,45	1,299	-1,150			0,002
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$	0,06	-53,47	41,43	-0,15		0,08
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$	0,47	-13,65	38,60	-37,80		0,09



**Figura (E-12).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ etanoato de propilo +  $x_2$ butan-1-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

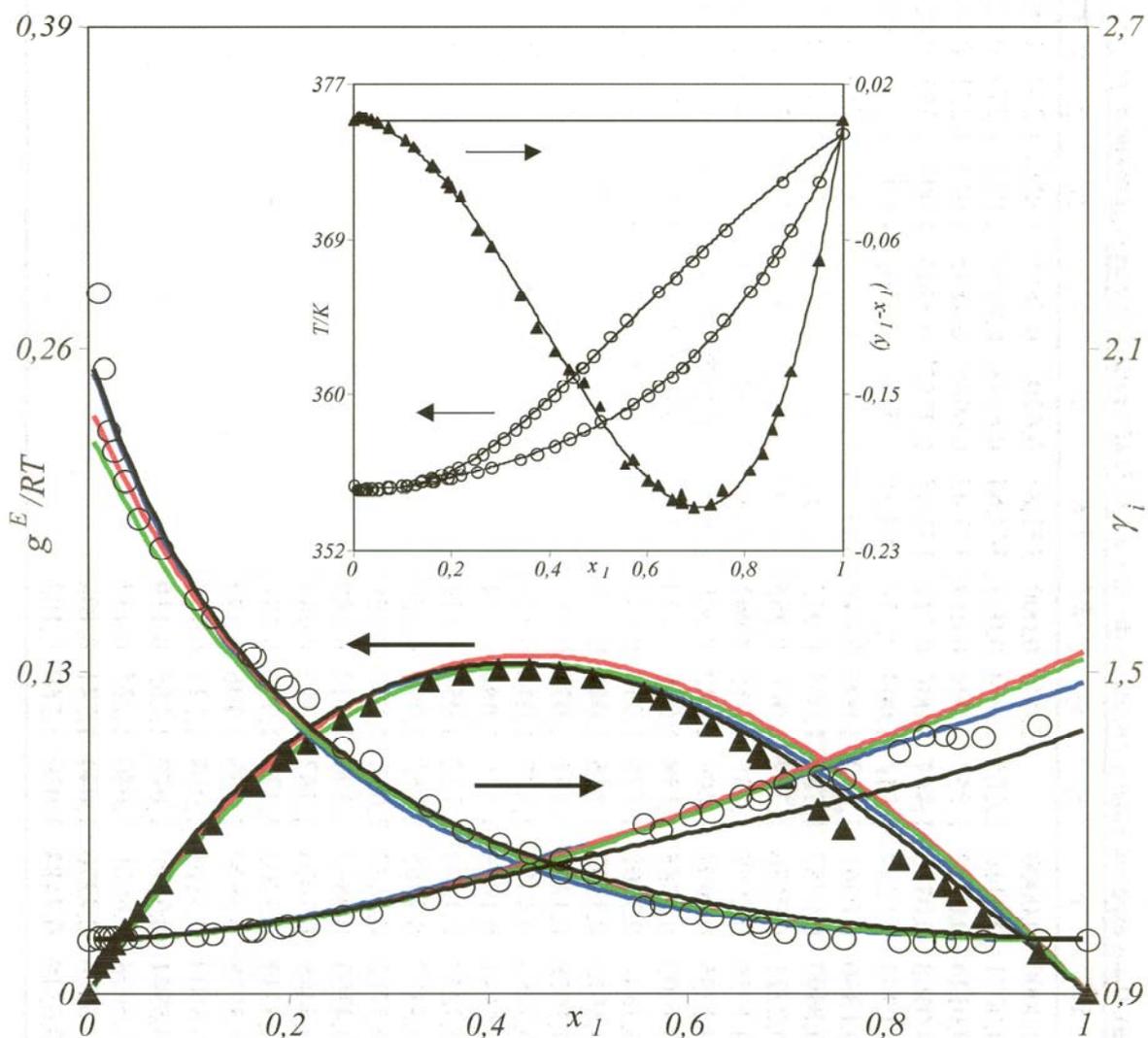
Tabla (E-13a). Datos experimentales y calculados del *ELV* a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
355,39	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	361,81	0,6701	0,4690	1,030	1,264	0,097
355,20	0,0091	0,0110	2,205	1,004	0,011	361,81	0,6723	0,4670	1,023	1,277	0,095
355,20	0,0144	0,0163	2,064	1,004	0,014	362,43	0,6959	0,4885	1,013	1,291	0,087
355,20	0,0193	0,0206	1,947	1,004	0,017	363,45	0,7303	0,5242	1,004	1,305	0,074
355,21	0,0252	0,0264	1,910	1,004	0,020	364,30	0,7549	0,5563	1,003	1,299	0,067
355,23	0,0360	0,0366	1,852	1,004	0,026	365,87	0,8107	0,6227	0,996	1,353	0,054
355,25	0,0492	0,0482	1,784	1,005	0,033	366,62	0,8359	0,6575	0,997	1,379	0,050
355,30	0,0721	0,0686	1,729	1,006	0,045	367,47	0,8565	0,6913	0,997	1,380	0,043
355,40	0,1066	0,0962	1,635	1,010	0,061	368,00	0,8684	0,7129	0,997	1,374	0,040
355,46	0,1235	0,1093	1,600	1,012	0,068	369,16	0,8945	0,7599	0,996	1,377	0,031
355,60	0,1602	0,1365	1,533	1,018	0,084	371,76	0,9512	0,8765	1,000	1,401	0,016
355,66	0,1648	0,1400	1,526	1,017	0,084	374,31	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
355,80	0,1916	0,1592	1,485	1,022	0,094						
355,79	0,1978	0,1627	1,471	1,026	0,097						
356,00	0,2185	0,1783	1,449	1,025	0,101						
356,16	0,2531	0,1945	1,358	1,045	0,111						
356,40	0,2813	0,2138	1,332	1,051	0,116						
356,86	0,3399	0,2465	1,252	1,077	0,126						
357,14	0,3740	0,2633	1,204	1,099	0,129						
357,55	0,4103	0,2865	1,179	1,113	0,130						
357,95	0,4406	0,3074	1,163	1,122	0,131						
358,43	0,4713	0,3308	1,151	1,126	0,129						
358,86	0,5035	0,3500	1,125	1,146	0,127						
359,33	0,5548	0,3701	1,063	1,217	0,121						
359,80	0,5721	0,3899	1,070	1,205	0,119						
360,27	0,6023	0,4088	1,049	1,235	0,113						
360,75	0,6230	0,4270	1,044	1,241	0,108						
361,28	0,6519	0,4483	1,030	1,269	0,102						



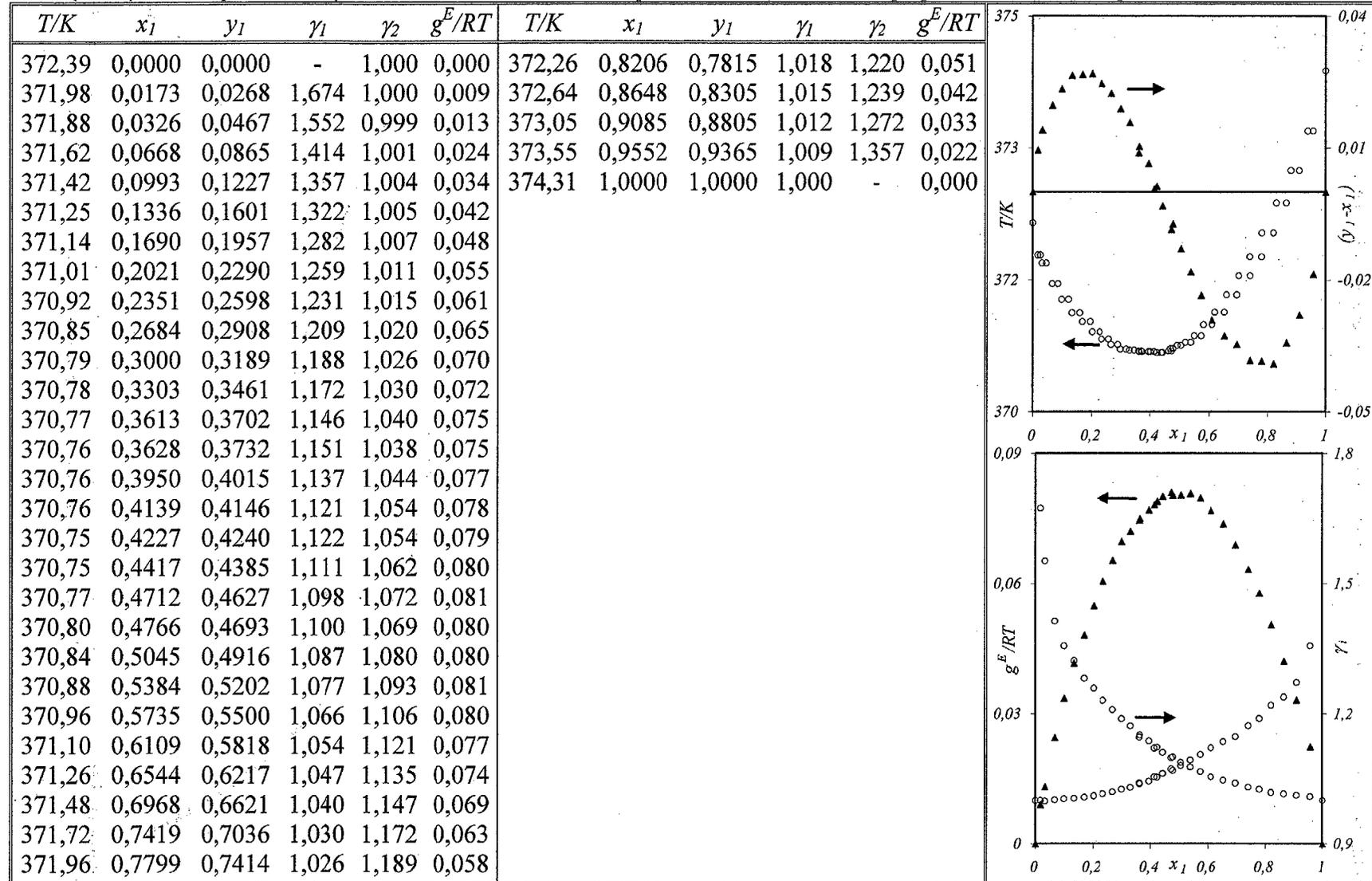
**Tabla (E-13b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema (*x*<sub>1</sub>etanoato de propilo+*x*<sub>2</sub>propan-2-ol) a 101,32 kPa.

MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$		
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 1252,3$	$\Delta\lambda_{21} = 976,4$	0,031	0,007	1049,5		
NRTL, $\alpha = 0,64$	$\Delta g_{12} = 3,0$	$\Delta g_{21} = 2040,8$	0,041	0,010	1227,6		
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -505,0$	$\Delta u_{21} = 1056,1$	0,044	0,008	96,6		
"zetas" $k = 0,46$	$A_{01} = 7426,4$	$A_{02} = -1,776$	0,038	0,005	10,6		
	$A_{11} = -726,4$	$A_{12} = -0,044$					
	$A_{21} =$	$A_{22} =$					
Ecuación: (10-7)		$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$		1,76	-0,015	-1,701			0,003
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$		0,48	-25,11	24,53	-35,43		0,09
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$		0,28	-22,43	-5,20	28,80		0,09



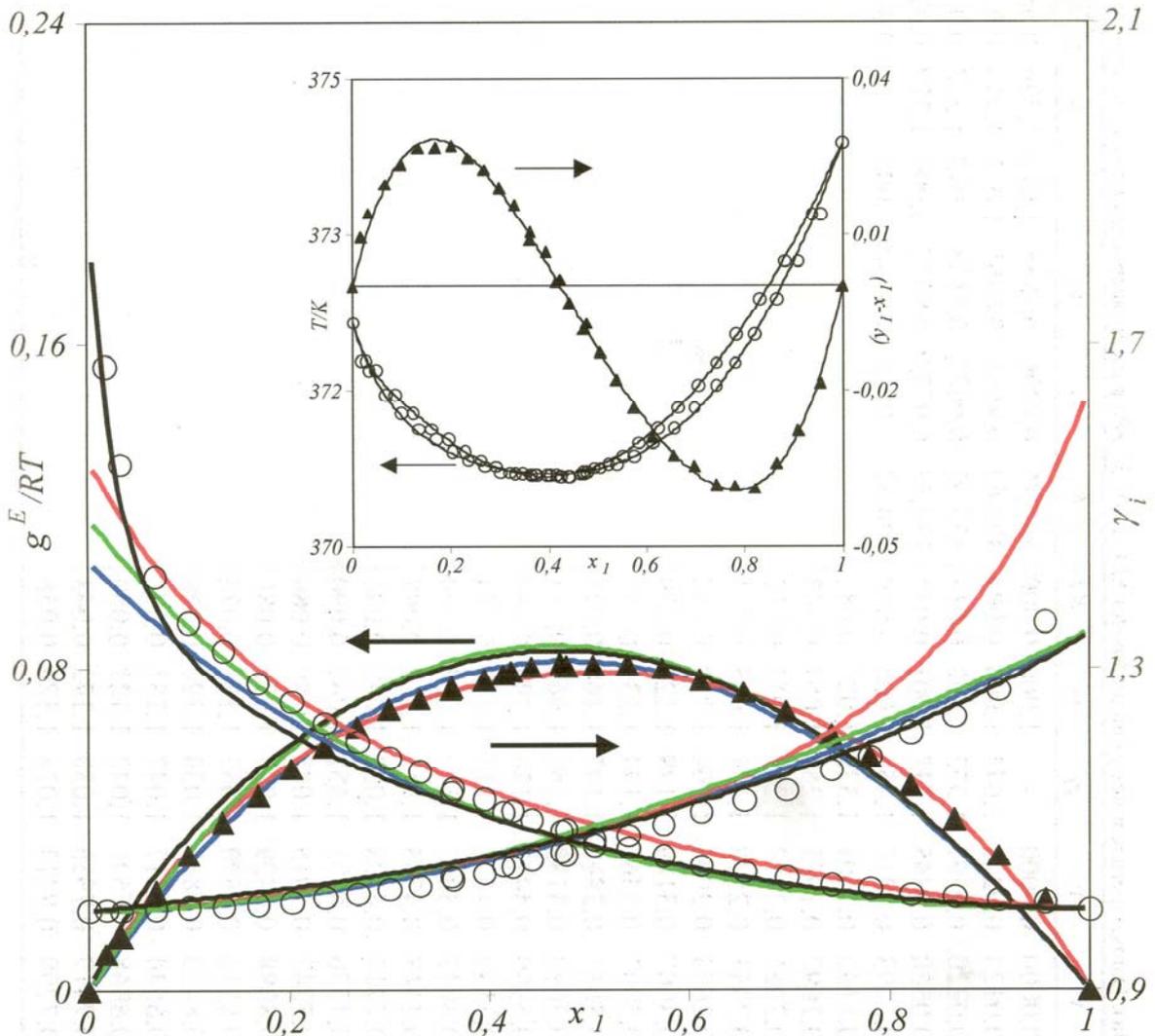
**Figura (E-13).** Representación de los datos de equilibrio del sistema (*x*<sub>1</sub>etanoato de propilo+*x*<sub>2</sub>propan-2-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

Tabla (E-14a). Datos experimentales y calculados del *ELV* a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol): Representaciones.



**Tabla (E-14b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol) a 101,32 kPa.

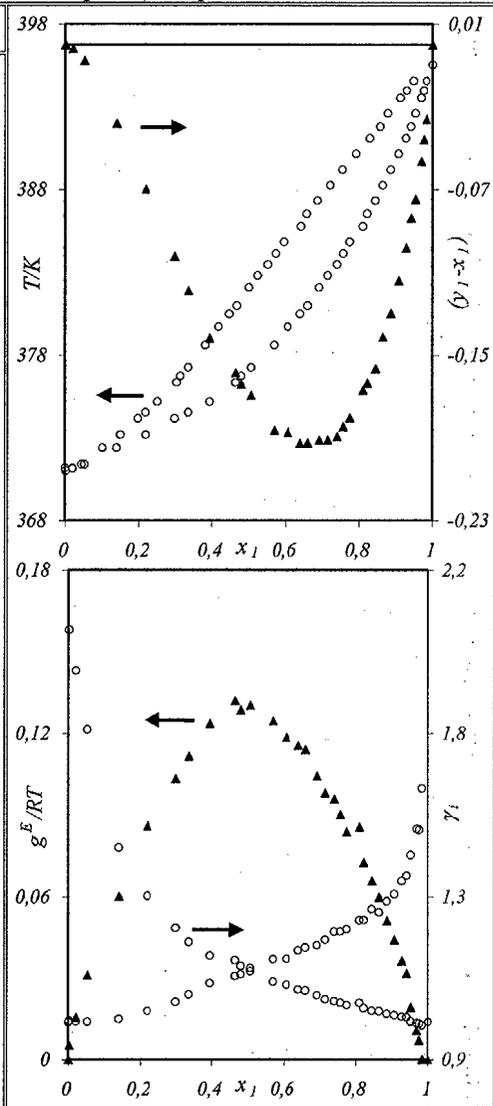
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$			
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 514,5$	$\Delta\lambda_{21} = 598,6$	0,038	0,003	1349,3			
NRTL, $\alpha = -6,73$	$\Delta g_{12} = 394,7$	$\Delta g_{21} = 442,5$	0,044	0,002	1238,1			
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -664,2$	$\Delta u_{21} = 1049,8$	0,035	0,005	70,3			
"zetas" $k=0,06$	$A_{01} = 7666,0$	$A_{02} = -1,827$	0,022	0,005	78,7			
	$A_{11} = -583,1$	$A_{12} = -0,154$						
	$A_{21} =$	$A_{22} =$						
Ecuación: (10-7)			$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$			1,17	0,386	-1,458	1,544	-0,921	0,001
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$			0,38	-18,07	25,25	-19,69	0,01	0,05
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$			0,14	-22,77	45,66	-56,71	24,27	0,02



**Figura (E-14).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

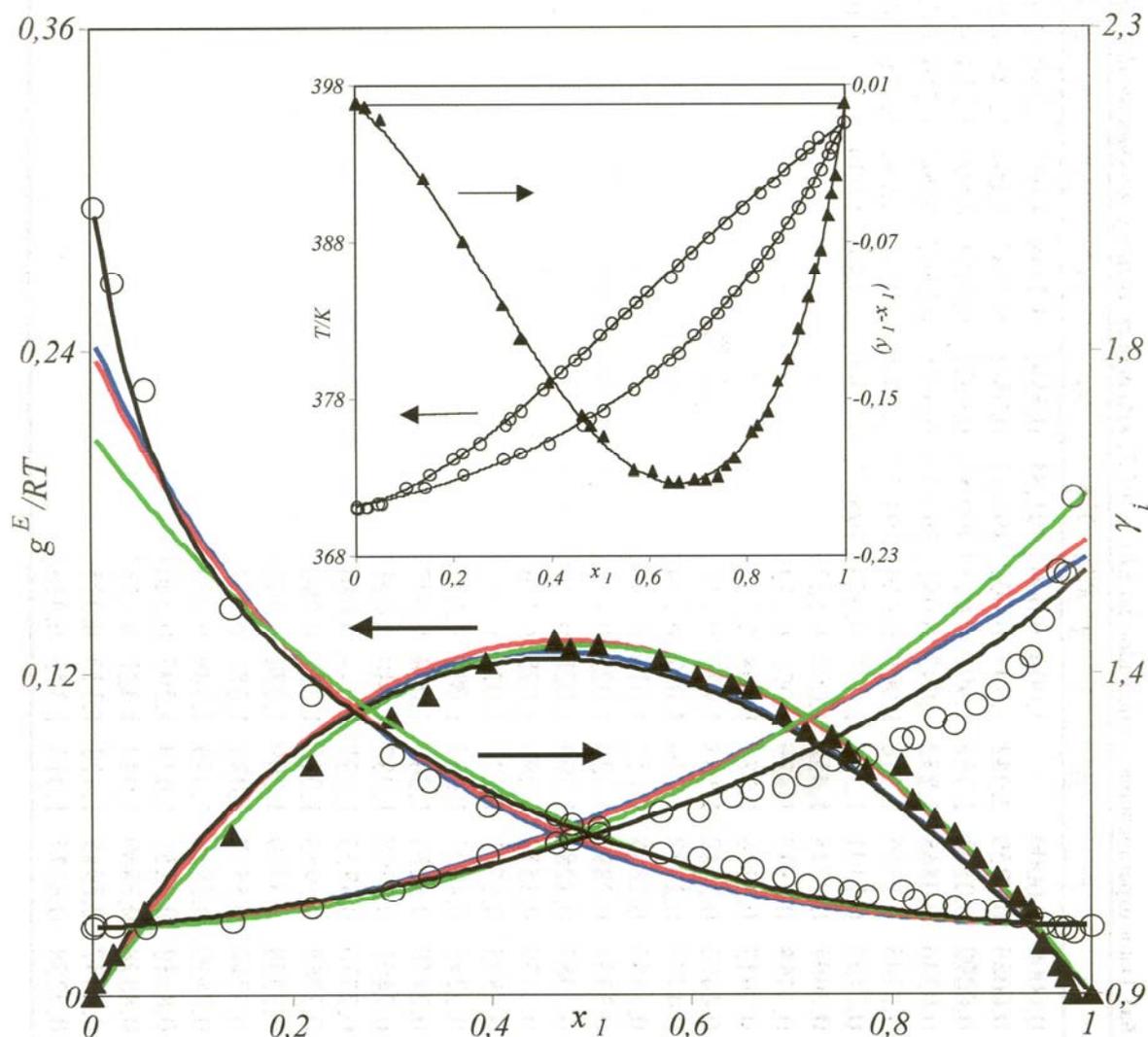
Tabla (E-15a). Datos experimentales y calculados del *ELV* a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
371,18	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	391,81	0,9395	0,8558	1,013	1,389	0,032
371,03	0,0020	0,0020	2,042	1,004	0,005	392,62	0,9511	0,8765	1,001	1,443	0,019
371,16	0,0210	0,0193	1,933	1,002	0,015	393,55	0,9671	0,9108	0,997	1,513	0,011
371,40	0,0520	0,0445	1,777	1,001	0,031	394,00	0,9735	0,9277	0,996	1,510	0,007
372,41	0,1395	0,1016	1,464	1,008	0,060	394,57	0,9818	0,9460	0,991	1,621	0,000
373,19	0,2192	0,1494	1,335	1,029	0,086	395,55	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
374,18	0,2997	0,1975	1,250	1,054	0,103						
374,55	0,3365	0,2177	1,213	1,073	0,112						
375,19	0,3943	0,2526	1,176	1,103	0,124						
376,36	0,4633	0,3048	1,164	1,122	0,132						
376,75	0,4787	0,3148	1,149	1,127	0,129						
377,27	0,5062	0,3367	1,143	1,135	0,130						
378,61	0,5681	0,3818	1,107	1,167	0,125						
379,73	0,6062	0,4188	1,099	1,168	0,118						
380,50	0,6399	0,4473	1,086	1,190	0,116						
381,01	0,6595	0,4671	1,083	1,197	0,114						
382,10	0,6912	0,5002	1,070	1,204	0,104						
382,83	0,7148	0,5238	1,060	1,218	0,098						
383,49	0,7401	0,5508	1,055	1,240	0,096						
384,16	0,7570	0,5725	1,051	1,241	0,090						
384,85	0,7747	0,5945	1,045	1,247	0,084						
385,80	0,8098	0,6429	1,051	1,270	0,086						
386,55	0,8213	0,6578	1,037	1,271	0,072						
387,35	0,8433	0,6867	1,030	1,300	0,066						
388,28	0,8630	0,7217	1,029	1,291	0,060						
389,22	0,8848	0,7549	1,022	1,321	0,051						
390,17	0,9057	0,7915	1,018	1,340	0,044						
391,12	0,9258	0,8277	1,014	1,375	0,036						



**Tabla (E-15b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano) a 101,32 kPa.

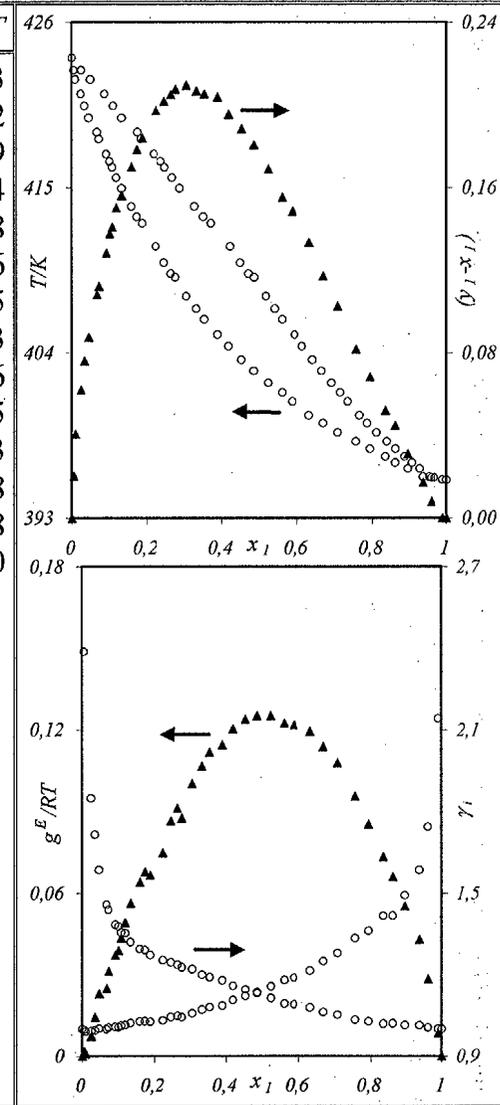
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$		
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 2353,8$	$\Delta\lambda_{21} = -442,5$	0,061	0,006	546,1		
NRTL, $\alpha = 1,02$	$\Delta g_{12} = 564,7$	$\Delta g_{21} = 1408,2$	0,066	0,005	537,9		
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -61,9$	$\Delta u_{21} = 456,3$	0,089	0,004	35,9		
"zetas" $k=0,12$	$A_{01} = 4432,1$	$A_{02} = -0,703$	0,032	0,007	13,2		
	$A_{11} = -999,6$	$A_{12} = 0,079$					
	$A_{21} =$	$A_{22} =$					
Ecuación: (10-7)		$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$		2,67	-0,195	-2,463	3,102	-2,379	0,002
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$		2,37	-18,06	-21,43	0,002		0,13
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$		0,41	-18,40	14,40	5,20		0,15



**Figura (E-15).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

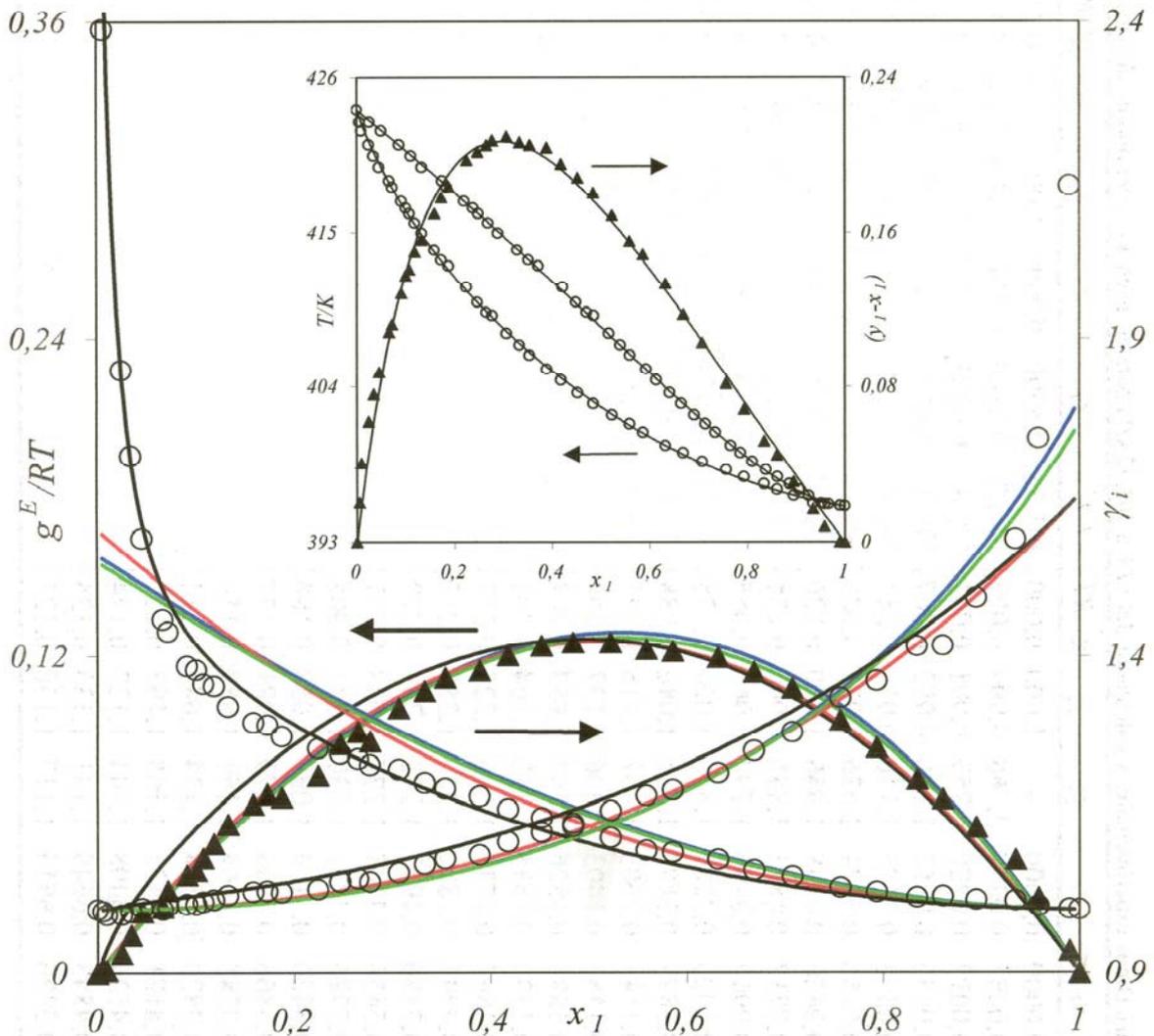
Tabla (E-16a). Datos experimentales y calculados del ELV a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano). Representaciones.

T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
423,66	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	401,38	0,5590	0,7144	1,093	1,180	0,123
422,82	0,0055	0,0259	2,388	0,997	0,002	400,77	0,5860	0,7347	1,090	1,188	0,122
422,20	0,0092	0,0500	2,769	0,991	0,001	399,85	0,6321	0,7655	1,079	1,214	0,119
421,23	0,0246	0,0868	1,850	0,992	0,007	399,33	0,6689	0,7862	1,062	1,249	0,114
420,45	0,0343	0,1105	1,716	0,996	0,014	398,70	0,7079	0,8106	1,052	1,279	0,108
419,65	0,0456	0,1331	1,586	1,002	0,023	398,11	0,7567	0,8384	1,034	1,333	0,096
418,69	0,0666	0,1748	1,458	1,000	0,025	397,62	0,7937	0,8622	1,028	1,361	0,085
418,25	0,0718	0,1841	1,439	1,006	0,031	397,11	0,8348	0,8870	1,019	1,415	0,073
417,24	0,0912	0,2196	1,384	1,008	0,037	396,71	0,8609	0,9060	1,021	1,416	0,066
416,75	0,1005	0,2382	1,378	1,007	0,039	396,30	0,8951	0,9262	1,015	1,492	0,055
416,35	0,1077	0,2487	1,356	1,012	0,044	395,75	0,9351	0,9523	1,014	1,585	0,043
415,67	0,1186	0,2688	1,352	1,015	0,049	395,70	0,9583	0,9664	1,005	1,744	0,028
414,95	0,1331	0,2892	1,320	1,023	0,056	395,57	0,9900	0,9902	1,001	2,142	0,008
413,75	0,1587	0,3286	1,294	1,028	0,064	395,55	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
413,06	0,1730	0,3513	1,290	1,029	0,068						
412,63	0,1875	0,3715	1,273	1,027	0,067						
411,09	0,2246	0,4221	1,253	1,032	0,075						
410,00	0,2470	0,4487	1,245	1,044	0,087						
409,28	0,2655	0,4705	1,237	1,048	0,091						
409,04	0,2776	0,4852	1,227	1,044	0,088						
407,78	0,3066	0,5162	1,220	1,058	0,100						
406,94	0,3333	0,5399	1,199	1,071	0,107						
406,24	0,3540	0,5592	1,191	1,080	0,112						
405,23	0,3890	0,5928	1,179	1,086	0,114						
404,45	0,4181	0,6136	1,158	1,107	0,120						
403,55	0,4524	0,6408	1,144	1,122	0,124						
402,80	0,4843	0,6649	1,131	1,135	0,125						
402,00	0,5226	0,6915	1,113	1,156	0,125						



**Tabla (E-16b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano) a 101,32 kPa.

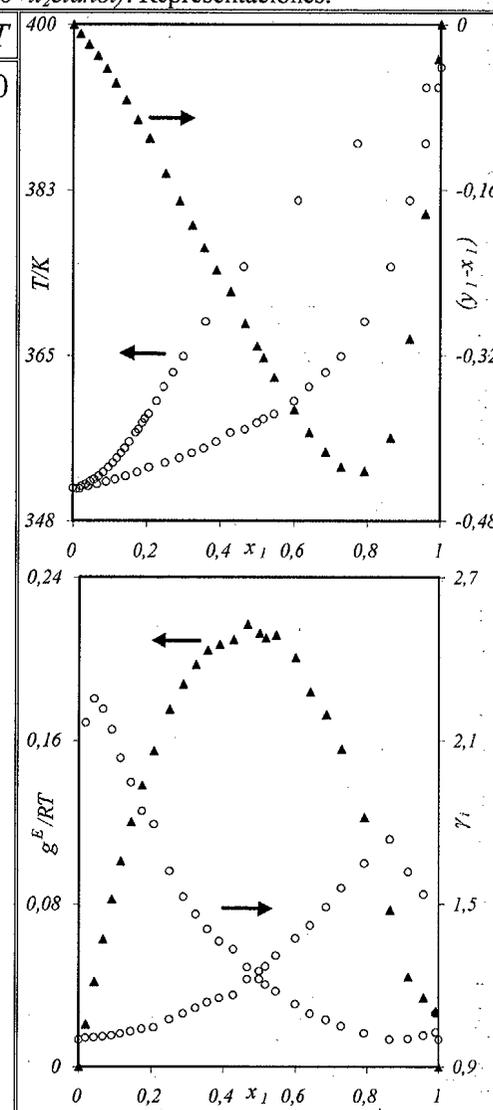
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$	
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 1149,7$	$\Delta\lambda_{21} = 793,6$	0,159	0,004	504,9	
NRTL, $\alpha = 0,22$	$\Delta g_{12} = 881,2$	$\Delta g_{21} = 821,1$	0,167	0,004	531,5	
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -61,5$	$\Delta u_{21} = 452,9$	0,162	0,003	41,3	
"zetas" $k = 0,03$	$A_{01} = 4727,5$	$A_{02} = -0,157$	0,085	0,010	14,4	
	$A_{11} = -715,1$	$A_{12} = -0,560$				
	$A_{21} =$	$A_{22} =$				
Ecuación: (10-7)	$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$	0,26	2,051	-1,719			0,007
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$	0,15	-65,79	43,30			0,20
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$	3,16	0,79	-25,77			0,12



**Figura (E-16).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

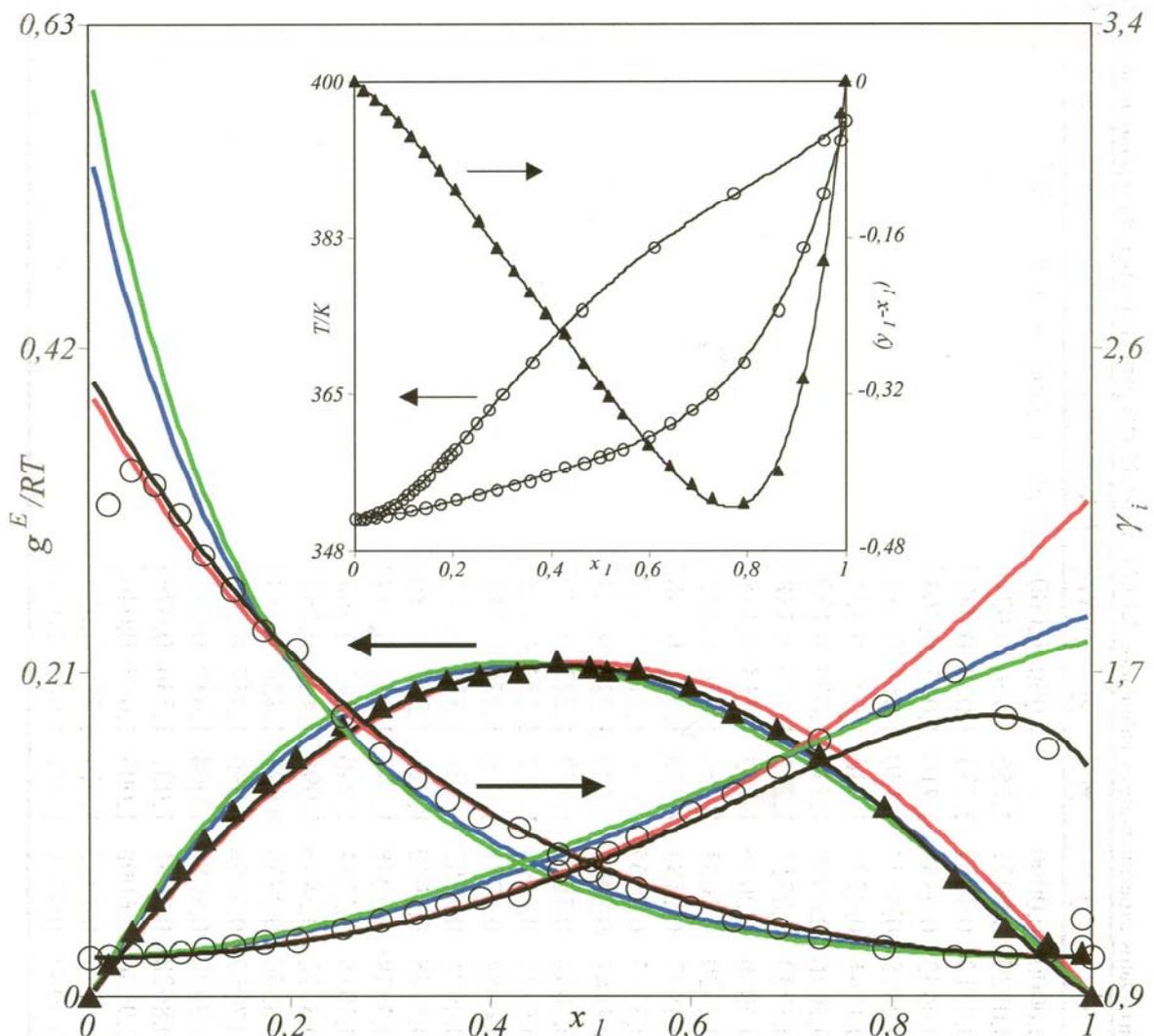
Tabla (E-17a). Datos experimentales y calculados del *ELV* a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ etanol). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
351,46	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	395,55	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
351,40	0,0187	0,0097	2,166	1,006	0,021						
351,63	0,0417	0,0227	2,253	1,008	0,042						
351,86	0,0652	0,0352	2,216	1,012	0,063						
352,13	0,0898	0,0473	2,140	1,015	0,082						
352,37	0,1141	0,0577	2,036	1,023	0,101						
352,71	0,1426	0,0698	1,946	1,030	0,120						
353,10	0,1737	0,0816	1,841	1,040	0,138						
353,61	0,2060	0,0960	1,792	1,045	0,155						
354,10	0,2520	0,1081	1,620	1,074	0,175						
354,61	0,2898	0,1192	1,525	1,096	0,188						
355,13	0,3243	0,1303	1,461	1,116	0,197						
355,63	0,3563	0,1403	1,406	1,137	0,204						
356,30	0,3891	0,1520	1,362	1,153	0,207						
357,26	0,4273	0,1691	1,332	1,164	0,209						
357,60	0,4667	0,1777	1,266	1,221	0,217						
358,31	0,4991	0,1882	1,223	1,251	0,213						
358,70	0,5165	0,1942	1,202	1,269	0,210						
359,21	0,5458	0,2048	1,178	1,309	0,212						
360,57	0,5985	0,2261	1,130	1,373	0,201						
362,07	0,6420	0,2476	1,095	1,420	0,184						
363,57	0,6866	0,2733	1,073	1,486	0,173						
365,25	0,7281	0,3004	1,050	1,557	0,156						
368,90	0,7923	0,3604	1,024	1,647	0,122						
374,65	0,8628	0,4631	1,001	1,736	0,077						
381,58	0,9136	0,6098	1,003	1,617	0,044						
387,57	0,9555	0,7725	1,016	1,534	0,034						
393,42	0,9900	0,9569	1,027	1,097	0,027						



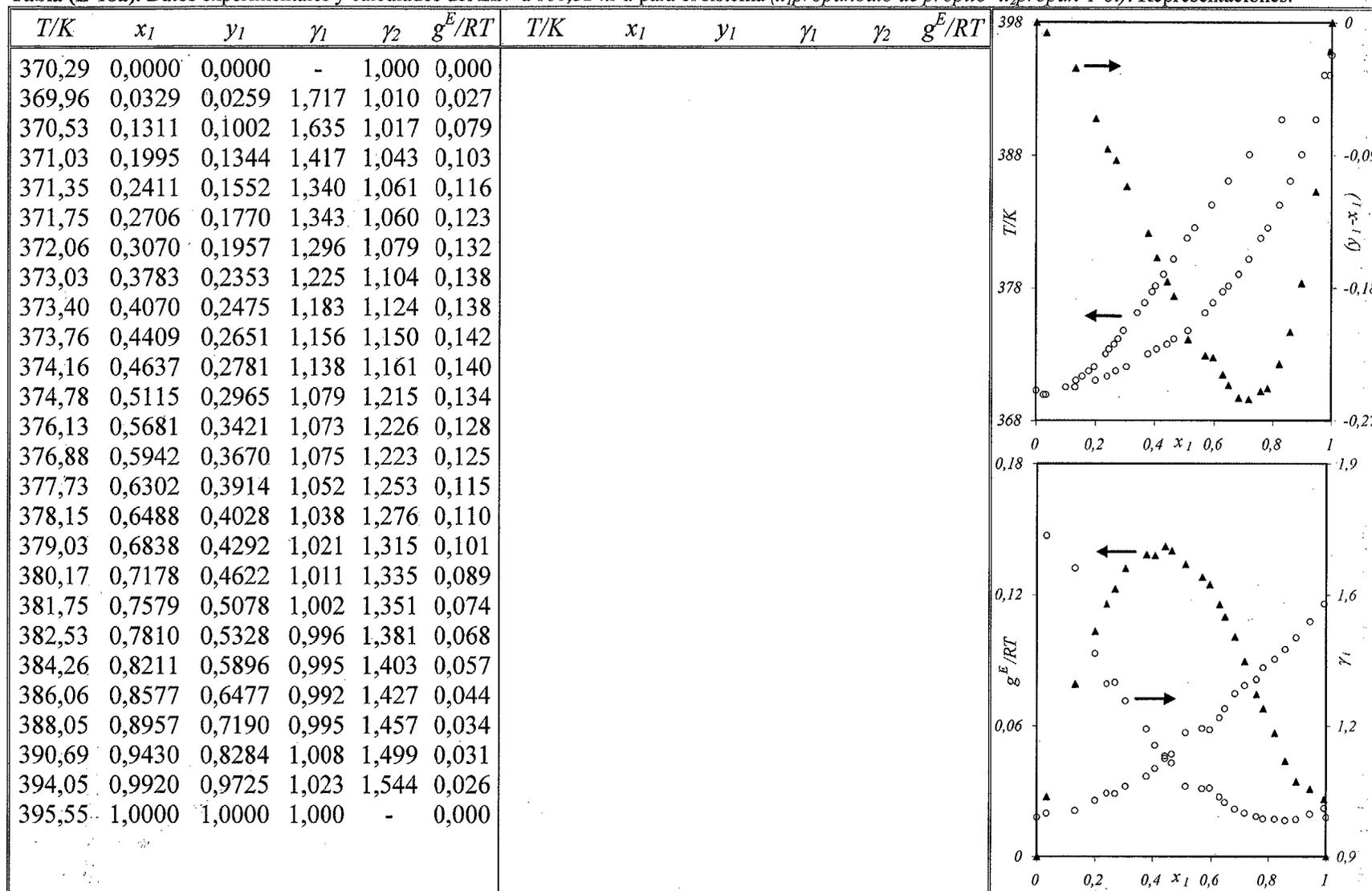
**Tabla (E-17b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ etanol) a 101,32 kPa.

MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$	
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 693,9$	$\Delta\lambda_{21} = 2610,0$	0,175	0,007	537,2	
NRTL, $\alpha = -0,02$	$\Delta g_{12} = 2949,7$	$\Delta g_{21} = -381,0$	0,152	0,010	566,6	
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = 245,0$	$\Delta u_{21} = 605,9$	0,194	0,009	370,4	
"zetas" $k=6,01$	$A_{01} = 4398,8$	$A_{02} = -0,587$	0,076	0,076	112,3	
	$A_{11} = 2967,3$	$A_{12} = -1,258$				
	$A_{21} = 0,0$	$A_{22} = -0,010$				
Ecuación: (10-7)	$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$	1,31	-0,342	-2,631	3,936	-6,089	0,005
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$	1,39	-40,86	5,48	-126,62		0,19
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$	0,74	-43,00	170,94	-128,69		0,10



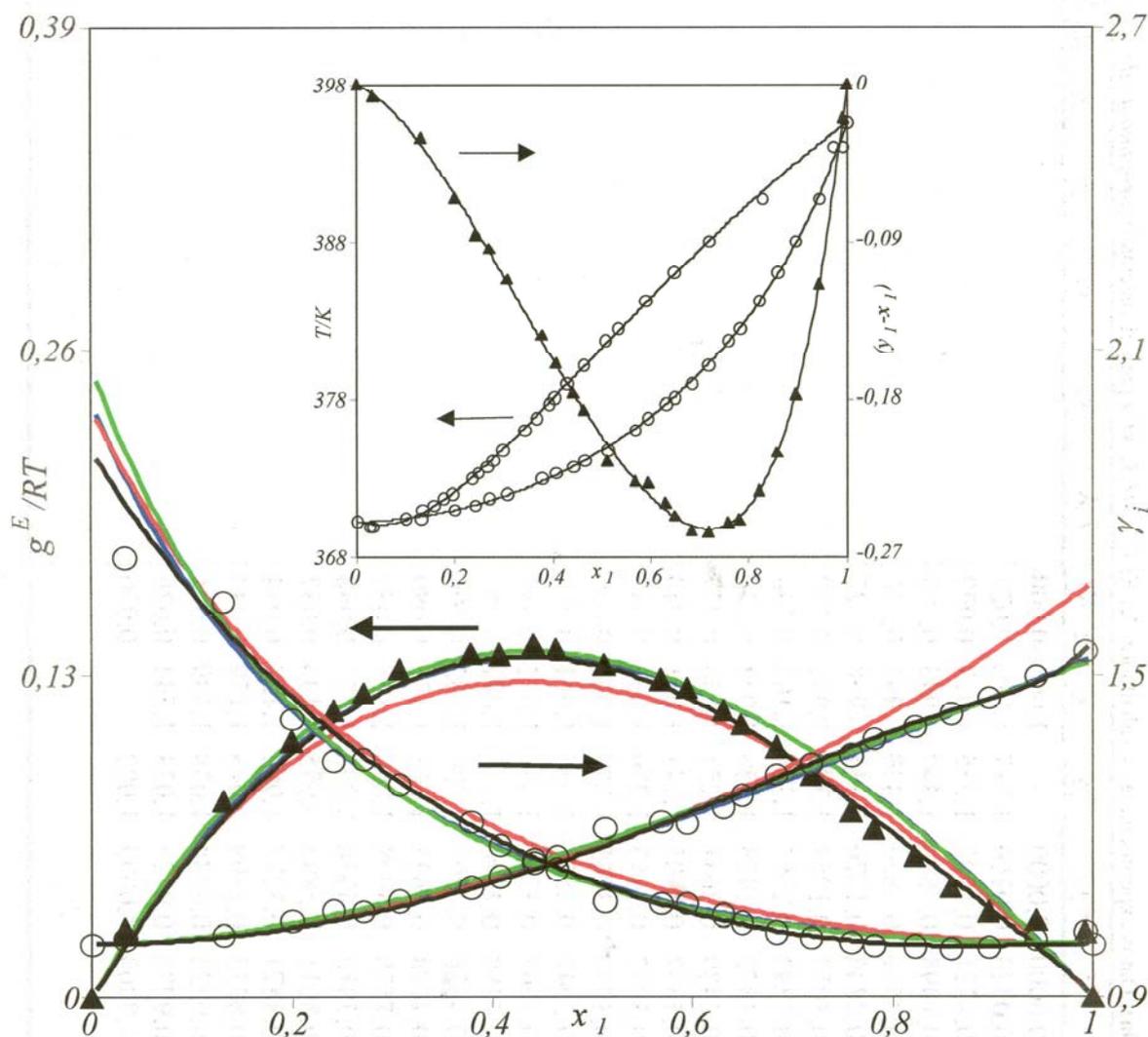
**Figura (E-17).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ etanol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

Tabla (E-18a). Datos experimentales y calculados del ELV a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol). Representaciones.



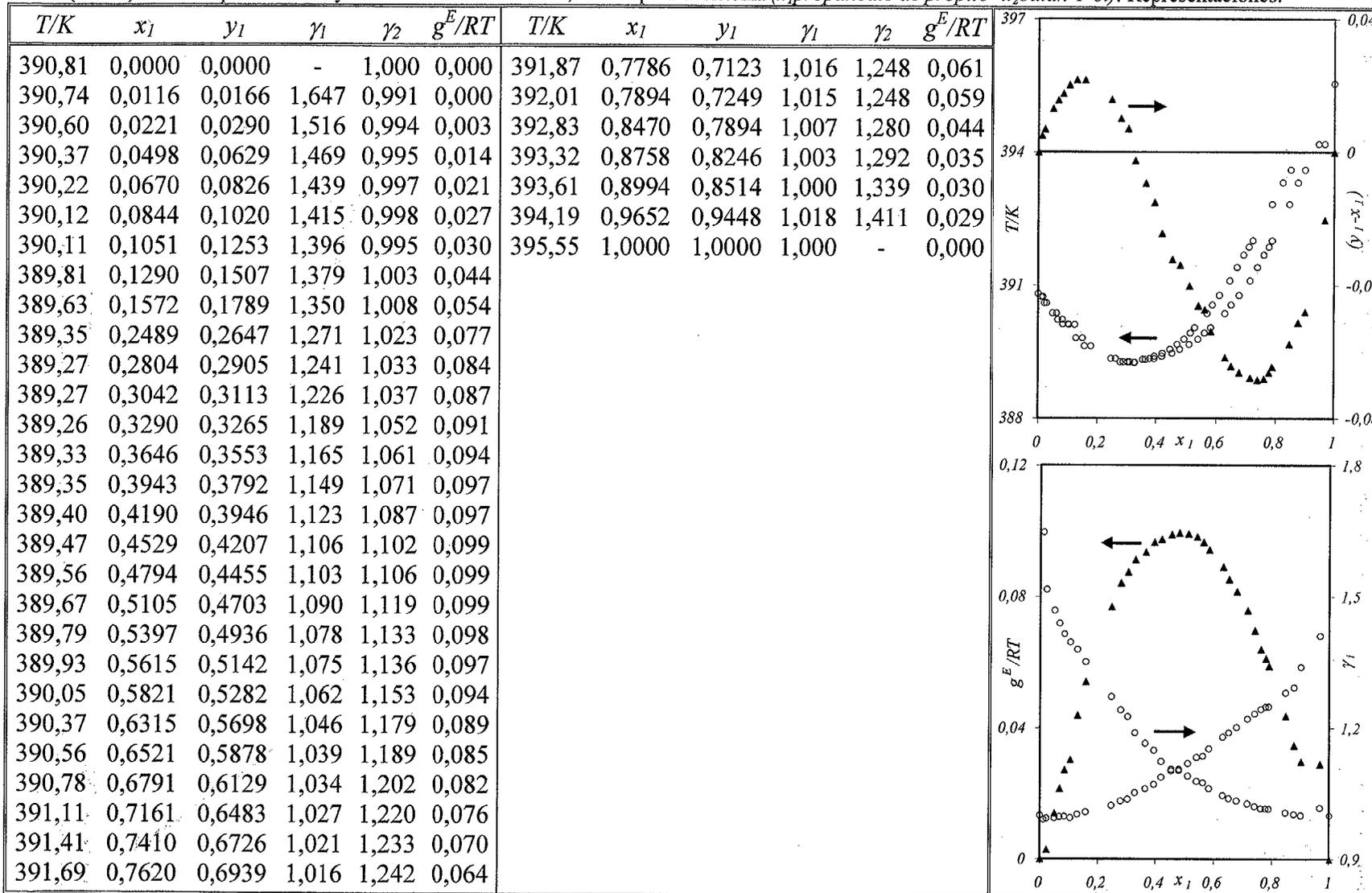
**Tabla (E-18b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de ELV y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ propionato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol) a 101,32 kPa.

MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$	
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 646,3$	$\Delta\lambda_{21} = 1502,7$	0,025	0,009	753,2	
NRTL, $\alpha = -1,42$	$\Delta g_{12} = 995,7$	$\Delta g_{21} = 546,5$	0,046	0,011	691,0	
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -298,2$	$\Delta u_{21} = 829,0$	0,029	0,008	169,7	
"zetas" $k=4,99$	$A_{01} = 5078,1$	$A_{02} = -1,000$	0,022	0,007	32,6	
	$A_{11} = 2456,7$	$A_{12} = -1,448$				
	$A_{21} = 0,0$	$A_{22} = 0,603$				
Ecuación: (10-7)	$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$	1,33	-0,120	-1,951	1,768	-2,171	0,003
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$	4,91	-24,68	-45,67	-0,001		0,22
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$	0,13	-30,19	-13,80	45,78		0,25



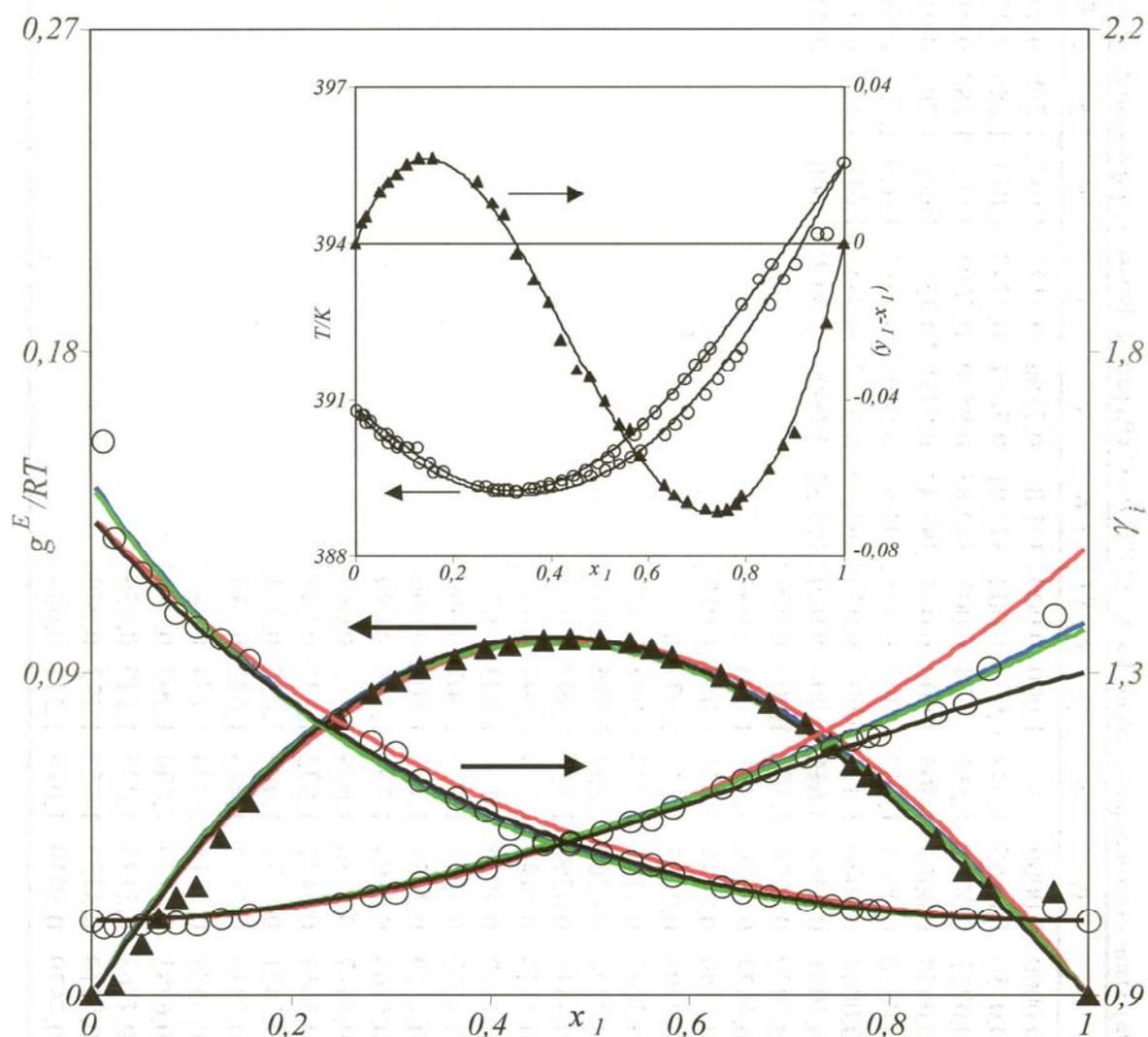
**Figura (E-18).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ propionato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

Tabla (E-19a). Datos experimentales y calculados del ELV a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol). Representaciones.



**Tabla (E-19b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol) a 101,32 kPa.

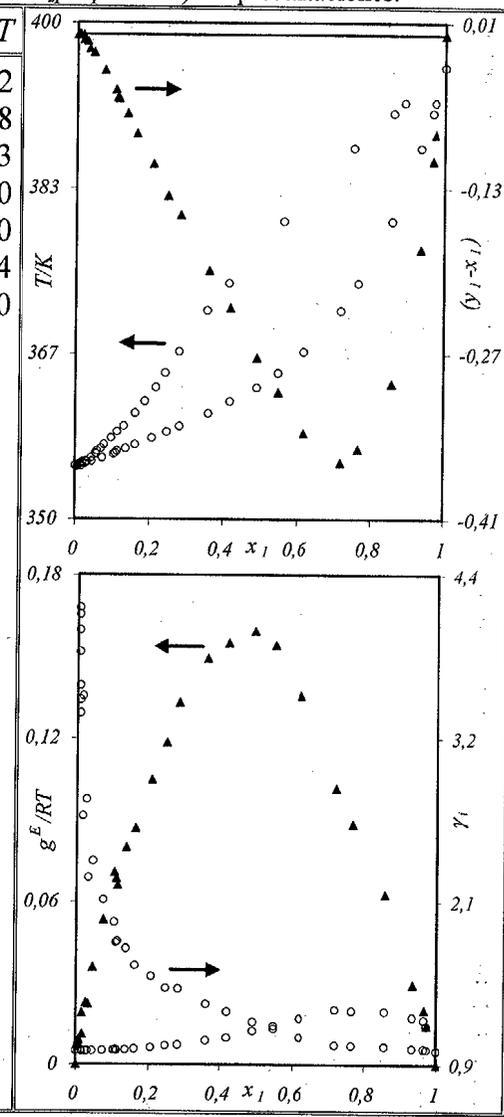
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$	
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 452,2$	$\Delta\lambda_{21} = 1067,2$	0,016	0,005	922,6	
NRTL, $\alpha = -1,05$	$\Delta g_{12} = 693,4$	$\Delta g_{21} = 547,7$	0,027	0,005	913,5	
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -419,2$	$\Delta u_{21} = 778,7$	0,016	0,005	129,4	
"zetas" $k=1,79$	$A_{01} = 5413,4$	$A_{02} = -1,232$	0,021	0,005	35,4	
	$A_{11} = 1777,7$	$A_{12} = -0,667$				
	$A_{21} =$	$A_{22} =$				
Ecuación: (10-7)	$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$	0,85	0,320	-0,879			0,002
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$	0,19	-14,46				0,16
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$	0,44	-9,66	-18,40	19,12		0,12



**Figura (E-19).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

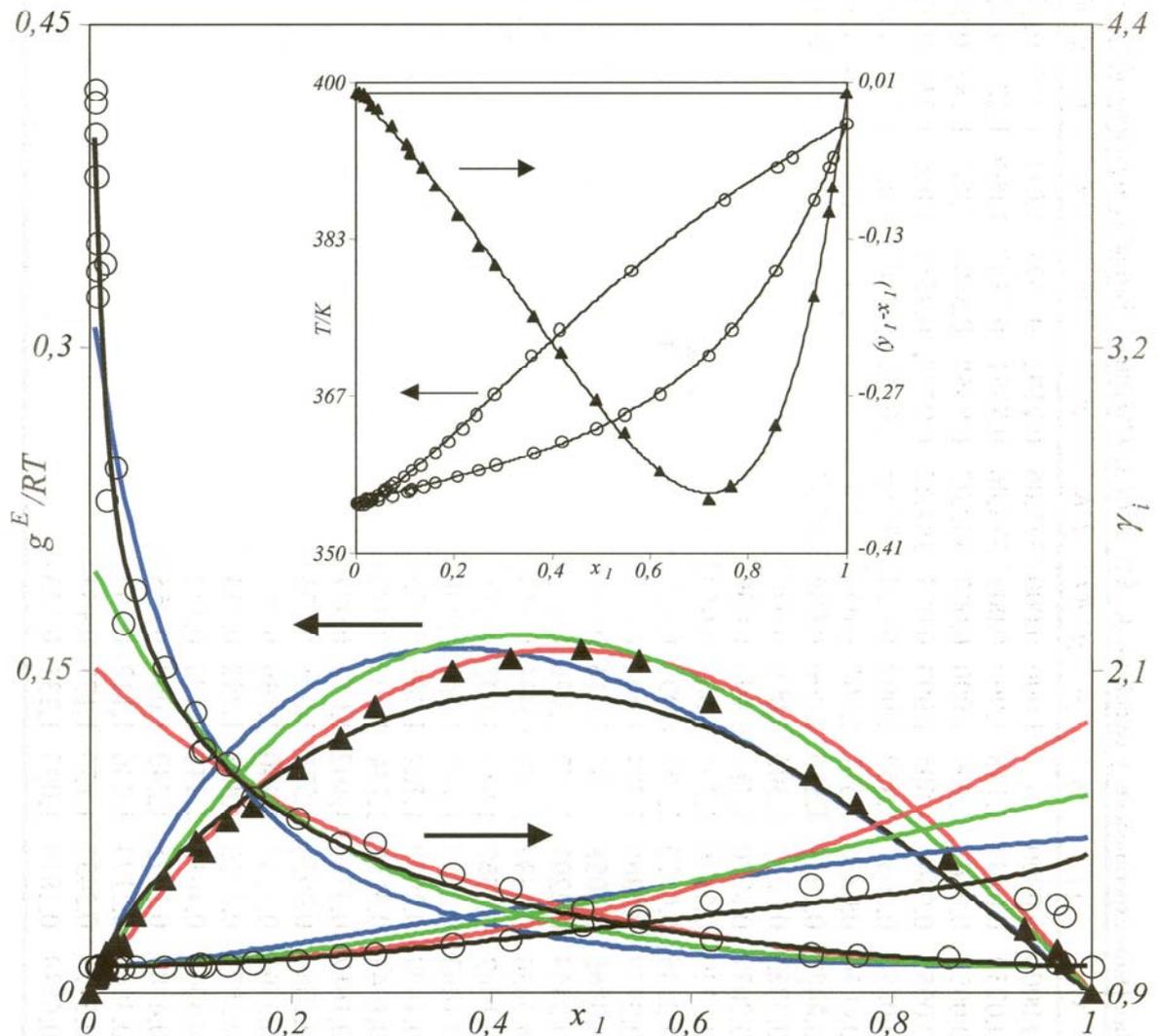
Tabla (E-20a). Datos experimentales y calculados del ELV a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
355,39	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	371,06	0,7190	0,3572	1,041	1,295	0,102
355,32	0,0050	0,0057	4,118	1,000	0,007	373,80	0,7651	0,4147	1,039	1,286	0,088
355,33	0,0052	0,0060	4,167	1,000	0,007	380,05	0,8558	0,5608	1,032	1,282	0,063
355,33	0,0055	0,0061	4,005	1,000	0,008	387,43	0,9330	0,7517	1,016	1,241	0,030
355,33	0,0060	0,0064	3,852	1,000	0,008	390,95	0,9651	0,8587	1,014	1,221	0,020
355,33	0,0066	0,0066	3,611	1,001	0,009	392,00	0,9722	0,8882	1,010	1,176	0,014
355,34	0,0068	0,0068	3,610	1,000	0,009	395,55	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
355,35	0,0072	0,0070	3,508	1,000	0,009						
355,35	0,0074	0,0070	3,413	1,000	0,009						
355,35	0,0149	0,0146	3,536	1,000	0,019						
355,57	0,0159	0,0119	2,679	0,995	0,011						
355,61	0,0262	0,0205	2,797	0,996	0,023						
355,76	0,0321	0,0202	2,237	0,996	0,022						
355,82	0,0447	0,0297	2,357	0,997	0,036						
356,19	0,0736	0,0437	2,078	0,999	0,053						
356,58	0,1042	0,0579	1,917	1,003	0,071						
356,68	0,1092	0,0563	1,773	1,007	0,069						
356,87	0,1129	0,0589	1,782	1,001	0,066						
357,14	0,1364	0,0698	1,731	1,006	0,080						
357,53	0,1617	0,0780	1,609	1,012	0,087						
358,19	0,2064	0,0971	1,532	1,021	0,105						
358,81	0,2491	0,1131	1,446	1,036	0,118						
359,37	0,2834	0,1310	1,443	1,042	0,133						
360,68	0,3609	0,1615	1,334	1,074	0,149						
361,90	0,4185	0,1875	1,280	1,093	0,155						
363,30	0,4903	0,2173	1,206	1,142	0,159						
364,76	0,5474	0,2451	1,159	1,177	0,154						
366,92	0,6189	0,2819	1,095	1,231	0,136						



**Tabla (E-20b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de ELV y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol) a 101,32 kPa.

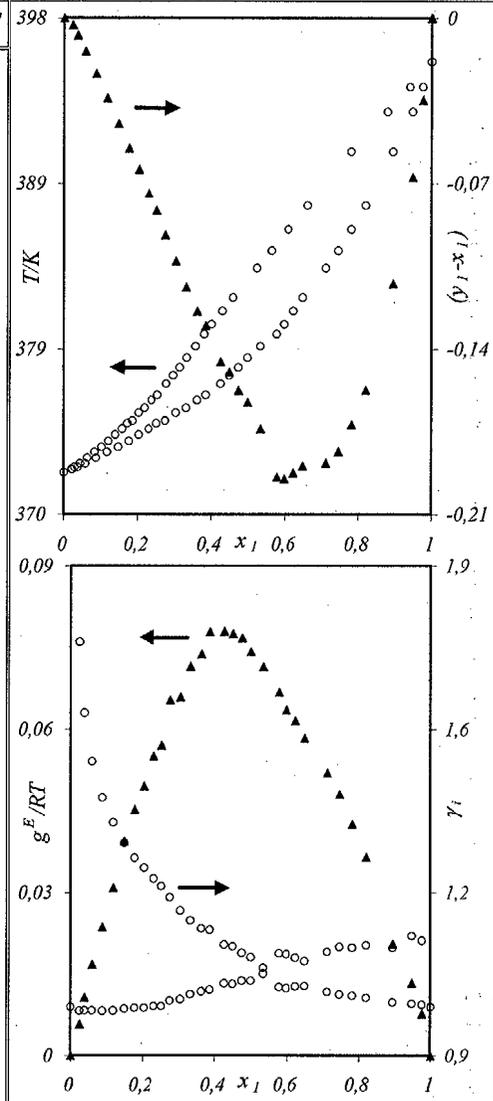
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$	
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 3197,6$	$\Delta\lambda_{21} = 752,3$	0,211	0,017	991,6	
NRTL, $\alpha = -1,04$	$\Delta g_{12} = 934,0$	$\Delta g_{21} = 878,4$	0,583	0,007	885,3	
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -375,8$	$\Delta u_{21} = 1020,1$	0,442	0,011	136,8	
"zetas" $k=0,0.3$	$A_{01} = 8761,3$	$A_{02} = -1,248$	0,099	0,009	24,9	
	$A_{11} = 4343,1$	$A_{12} = 0,306$				
	$A_{21} = 2350,1$	$A_{22} = -0,776$				
Ecuación: (10-7)	$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$	2,20	-0,435	-1,844	-1,166		0,003
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$	2,53	-26,91	-74,03			0,13
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$	0,13	-36,03	48,92			0,21



**Figura (E-20).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

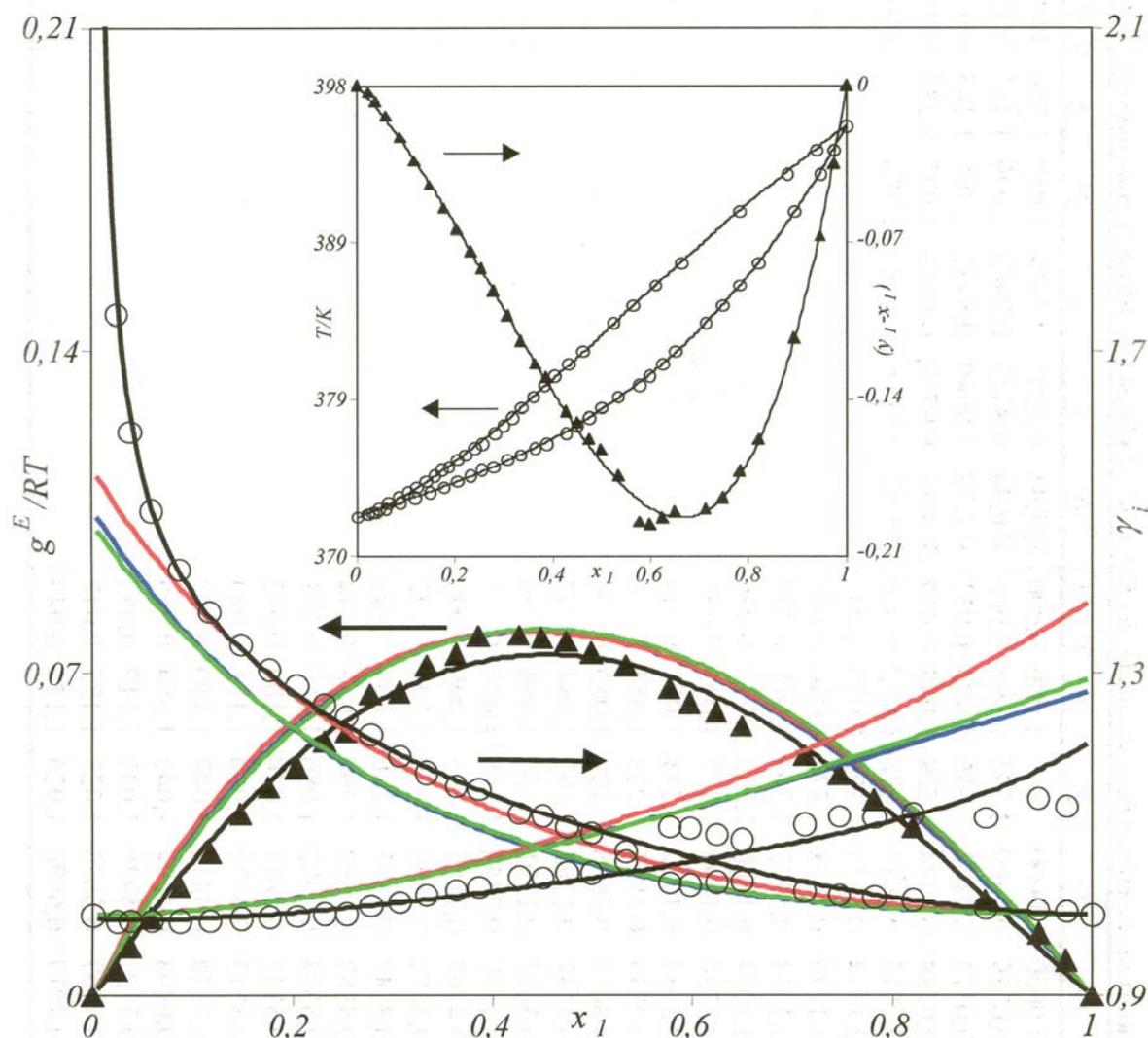
Tabla (E-21a). Datos experimentales y calculados del ELV a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol). Representaciones.

T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
372,39	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	387,45	0,8202	0,6628	1,019	1,126	0,037
372,56	0,0239	0,0209	1,745	0,992	0,006	390,48	0,8932	0,7808	1,009	1,121	0,021
372,67	0,0374	0,0301	1,600	0,993	0,011	392,72	0,9460	0,8787	1,006	1,145	0,013
372,88	0,0584	0,0444	1,502	0,993	0,017	394,12	0,9737	0,9389	1,005	1,136	0,008
373,20	0,0872	0,0637	1,428	0,992	0,024	395,55	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
373,53	0,1174	0,0836	1,377	0,992	0,031						
373,81	0,1477	0,1029	1,335	0,996	0,039						
374,14	0,1763	0,1213	1,305	0,998	0,045						
374,50	0,2037	0,1396	1,285	0,998	0,050						
374,83	0,2320	0,1579	1,262	1,001	0,055						
375,15	0,2535	0,1722	1,247	1,001	0,057						
375,29	0,2777	0,1860	1,224	1,013	0,065						
375,75	0,3066	0,2038	1,197	1,016	0,066						
376,02	0,3339	0,2201	1,177	1,026	0,072						
376,45	0,3634	0,2394	1,161	1,031	0,074						
376,75	0,3862	0,2562	1,158	1,035	0,078						
377,38	0,4263	0,2809	1,127	1,048	0,078						
377,85	0,4493	0,2995	1,124	1,047	0,078						
378,30	0,4742	0,3167	1,110	1,053	0,077						
378,85	0,4987	0,3362	1,102	1,053	0,074						
379,50	0,5333	0,3595	1,080	1,068	0,071						
380,18	0,5768	0,3827	1,040	1,109	0,067						
380,74	0,5972	0,4022	1,038	1,108	0,064						
381,49	0,6238	0,4314	1,042	1,100	0,062						
382,25	0,6493	0,4598	1,042	1,094	0,058						
383,90	0,7121	0,5239	1,030	1,112	0,052						
384,90	0,7467	0,5633	1,025	1,123	0,048						
386,10	0,7817	0,6096	1,023	1,121	0,043						



**Tabla (E-21b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol) a 101,32 kPa.

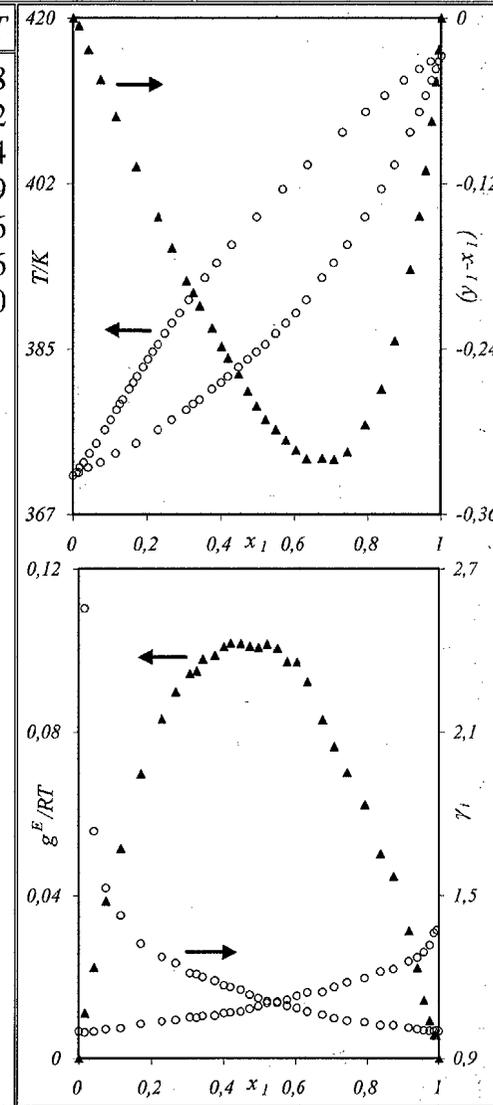
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(H^E)$	
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 969,8$	$\Delta\lambda_{21} = 379,0$	0,064	0,006	1271,4	
NRTL, $\alpha = -2,68$	$\Delta g_{12} = 596,3$	$\Delta g_{21} = 363,8$	0,070	0,007	1220,4	
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -626,9$	$\Delta u_{21} = 963,6$	0,068	0,006	118,7	
"zetas" $k = 0,002$	$A_{01} = 8890,7$	$A_{02} = -2,587$	0,020	0,003	5,3	
	$A_{11} = -1597,3$	$A_{12} = 0,559$				
	$A_{21} = 0,0$	$A_{22} = 0,004$				
Ecuación: (10-7)	$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$	1,58	-0,233	-1,135			0,003
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$	1,36	-13,79	-16,58			0,07
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$	0,45	-14,39	16,35			0,09



**Figura (E-21).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ propanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

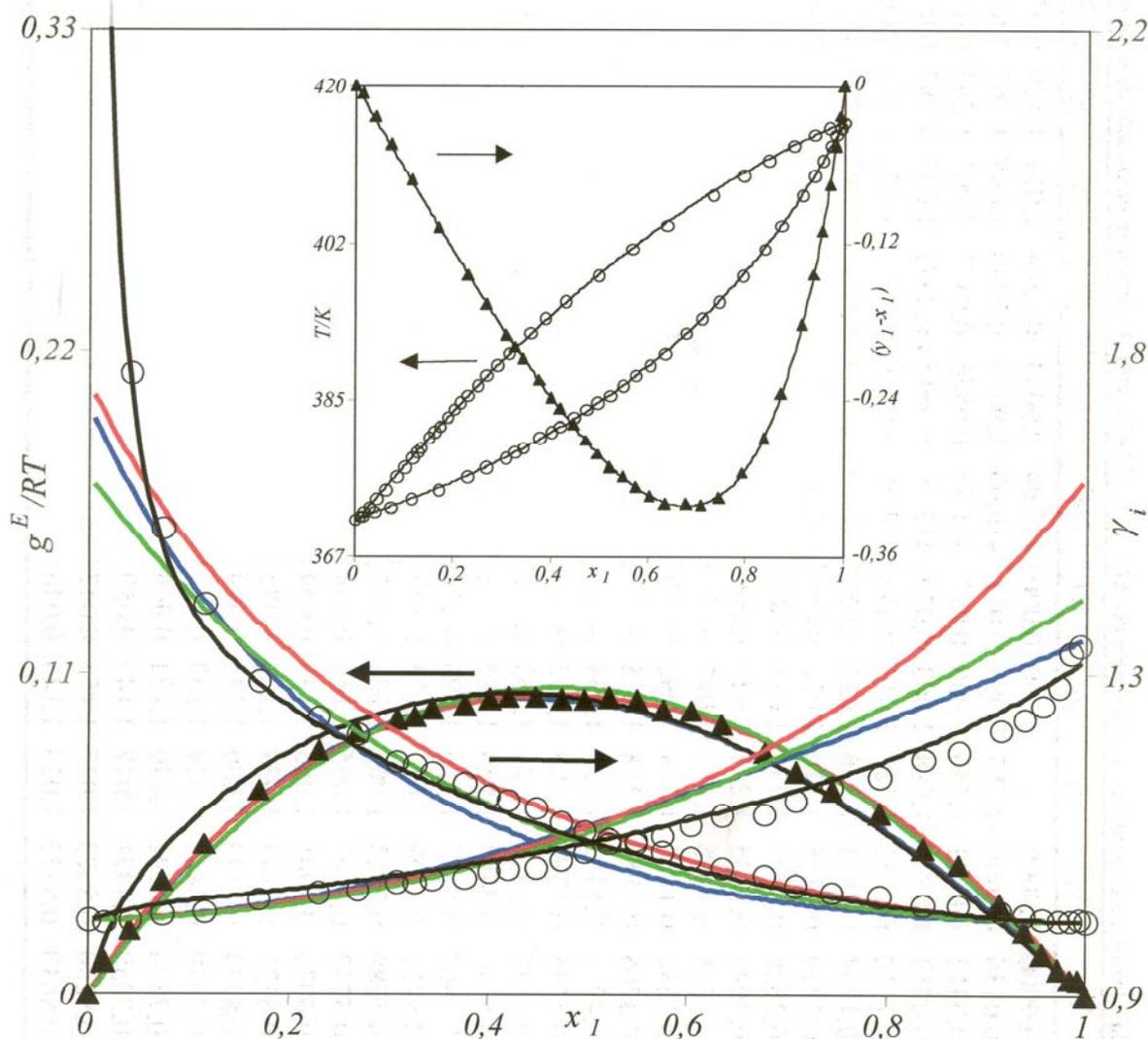
Tabla (E-22a). Datos experimentales y calculados del *ELV* a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
371,18	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	407,94	0,9083	0,7304	1,014	1,179	0,028
371,49	0,0156	0,0099	2,555	0,996	0,011	410,00	0,9376	0,7940	1,008	1,267	0,022
372,02	0,0412	0,0182	1,736	1,000	0,022	411,74	0,9546	0,8452	1,004	1,260	0,014
372,55	0,0738	0,0293	1,528	1,008	0,039	413,35	0,9715	0,8973	1,002	1,287	0,009
373,52	0,1158	0,0443	1,426	1,012	0,051	414,57	0,9836	0,9383	1,001	1,312	0,006
374,65	0,1704	0,0623	1,308	1,026	0,067	415,39	0,9924	0,9696	1,003	1,372	0,006
376,08	0,2299	0,0858	1,272	1,036	0,082	415,99	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
377,15	0,2688	0,1022	1,249	1,041	0,089						
378,25	0,3084	0,1200	1,230	1,047	0,096						
378,90	0,3264	0,1297	1,229	1,045	0,097						
379,35	0,3434	0,1372	1,218	1,050	0,100						
380,38	0,3766	0,1552	1,213	1,054	0,105						
381,10	0,4013	0,1660	1,189	1,063	0,106						
381,74	0,4197	0,1768	1,185	1,064	0,107						
382,72	0,4477	0,1931	1,175	1,068	0,109						
383,66	0,4731	0,2050	1,145	1,077	0,103						
384,42	0,4967	0,2157	1,119	1,090	0,099						
385,15	0,5211	0,2300	1,111	1,104	0,102						
386,31	0,5489	0,2503	1,105	1,108	0,101						
387,41	0,5752	0,2692	1,094	1,116	0,098						
388,48	0,6034	0,2901	1,086	1,130	0,099						
389,90	0,6331	0,3145	1,073	1,139	0,092						
392,40	0,6743	0,3576	1,060	1,131	0,079						
394,00	0,7039	0,3882	1,049	1,140	0,072						
395,95	0,7396	0,4294	1,040	1,154	0,066						
398,92	0,7850	0,4971	1,037	1,149	0,059						
401,90	0,8280	0,5670	1,027	1,155	0,047						
404,54	0,8630	0,6372	1,026	1,145	0,040						



**Tabla (E-22b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano) a 101,32 kPa.

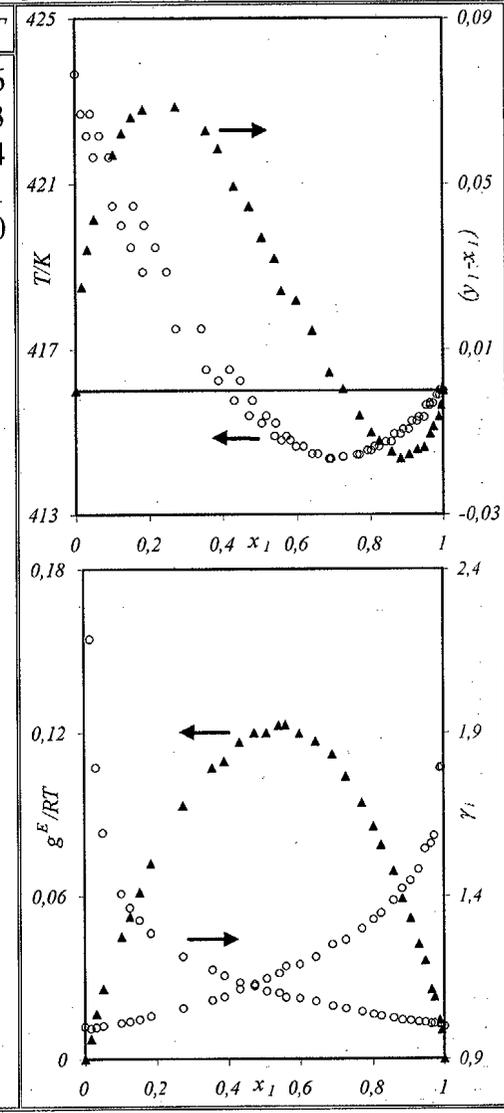
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$		
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 1710,0$	$\Delta\lambda_{21} = -123,8$	0,126	0,004	465,9		
NRTL, $\alpha = 1,19$	$\Delta g_{12} = 629,6$	$\Delta g_{21} = 959,7$	0,138	0,008	195,9		
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -45,3$	$\Delta u_{21} = 355,6$	0,134	0,005	80,3		
"zetas" $k = 0,07$	$A_{01} = 3866,3$	$A_{02} = -0,125$	0,043	0,006	38,7		
	$A_{11} = -1037,9$	$A_{12} = -0,409$					
	$A_{21} =$	$A_{22} =$					
Ecuación: (10-7)		$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$		3,06	-0,621	-2,036			0,004
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$		1,25	-24,57	-26,86			0,15
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$		0,25	-1,42	63,48	-42,74		0,11



**Figura (E-22).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ n-heptano) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

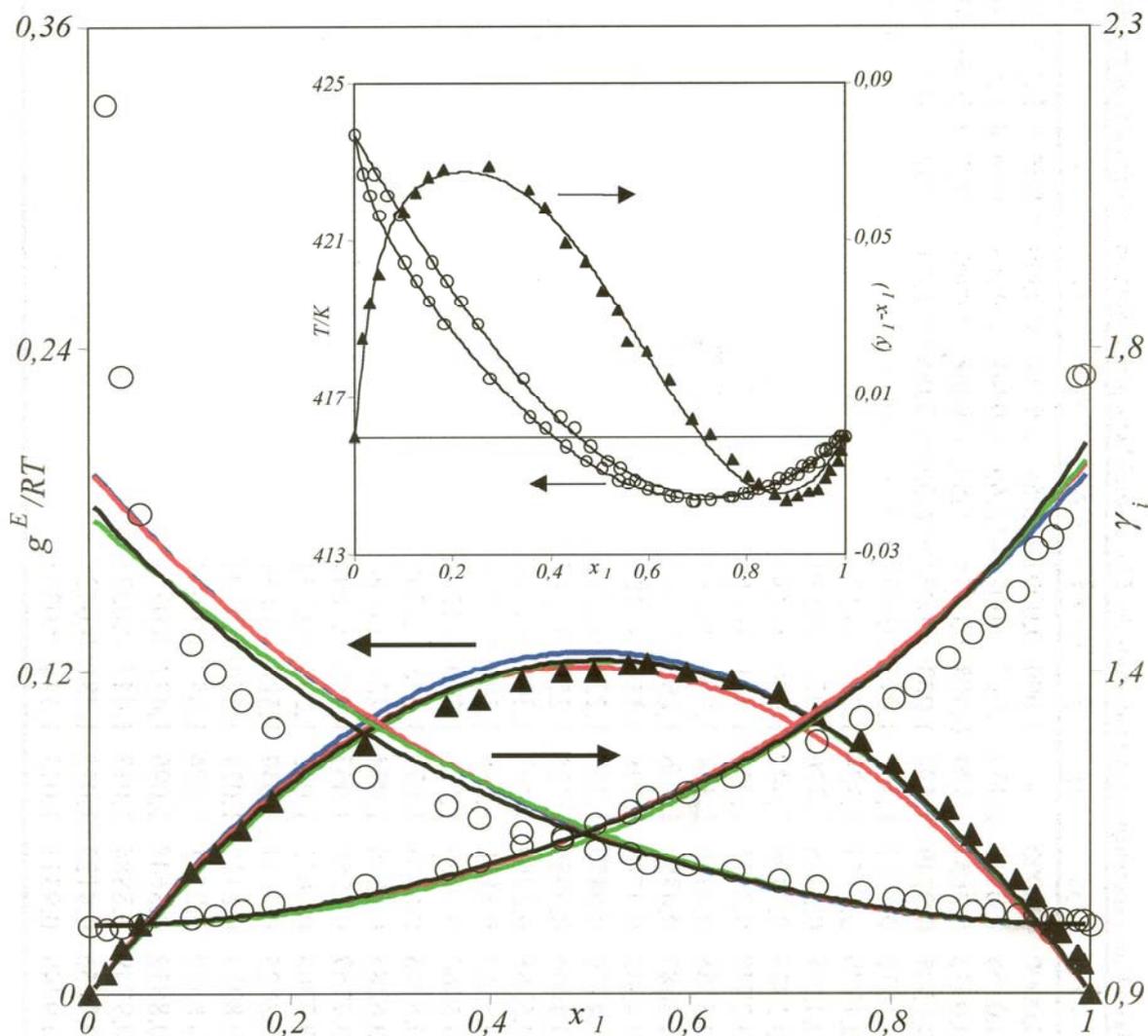
Tabla (E-23a). Datos experimentales y calculados del *ELV* a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
423,66	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	415,64	0,9614	0,9509	1,009	1,560	0,026
422,70	0,0159	0,0410	2,187	0,995	0,008	415,69	0,9701	0,9614	1,009	1,585	0,023
422,17	0,0315	0,0657	1,794	0,998	0,017	415,89	0,9868	0,9807	1,007	1,793	0,014
421,65	0,0501	0,0916	1,594	1,003	0,026	416,00	0,9926	0,9891	1,007	1,794	0,011
420,57	0,1010	0,1562	1,387	1,011	0,043	415,99	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
420,10	0,1249	0,1851	1,346	1,016	0,051						
419,57	0,1514	0,2155	1,310	1,022	0,059						
419,00	0,1826	0,2495	1,277	1,030	0,069						
417,63	0,2748	0,3435	1,211	1,053	0,090						
416,55	0,3558	0,4166	1,167	1,083	0,106						
416,28	0,3887	0,4452	1,149	1,093	0,109						
415,80	0,4308	0,4782	1,128	1,118	0,116						
415,41	0,4716	0,5142	1,120	1,134	0,120						
415,21	0,5045	0,5396	1,104	1,152	0,120						
414,90	0,5388	0,5707	1,103	1,163	0,122						
414,80	0,5567	0,5808	1,089	1,185	0,123						
414,65	0,5967	0,6185	1,086	1,190	0,120						
414,47	0,6423	0,6568	1,077	1,213	0,117						
414,35	0,6885	0,6929	1,063	1,251	0,112						
414,40	0,7257	0,7260	1,055	1,266	0,104						
414,45	0,7705	0,7645	1,045	1,299	0,094						
414,55	0,8023	0,7921	1,037	1,328	0,085						
414,65	0,8234	0,8113	1,032	1,346	0,079						
414,76	0,8570	0,8421	1,026	1,387	0,069						
414,95	0,8812	0,8648	1,020	1,422	0,059						
415,06	0,9039	0,8884	1,018	1,447	0,052						
415,26	0,9266	0,9123	1,015	1,481	0,042						
415,35	0,9448	0,9311	1,013	1,544	0,036						



**Tabla (E-23b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano) a 101,32 kPa.

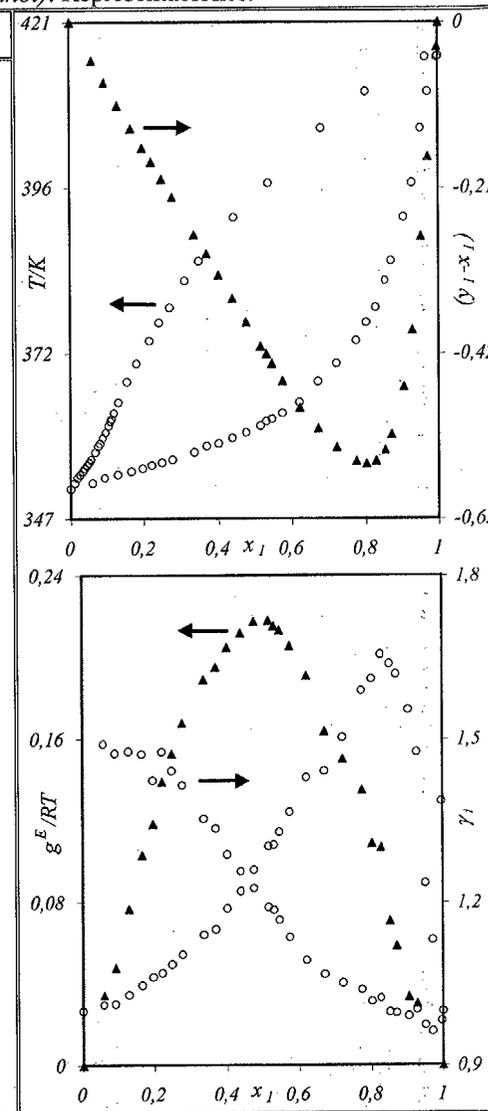
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$		
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 1434,7$	$\Delta\lambda_{21} = 421,6$	0,088	0,006	405,7		
NRTL, $\alpha = 1,21$	$\Delta g_{12} = 958,0$	$\Delta g_{21} = 898,2$	0,098	0,003	295,1		
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -7,6$	$\Delta u_{21} = 357,7$	0,091	0,005	37,8		
"zetas" $k = 1,38$	$A_{01} = 3967,9$	$A_{02} = -0,580$	0,091	0,005	6,6		
	$A_{11} = -1926,8$	$A_{12} = 0,171$					
	$A_{21} = 1442,7$	$A_{22} = 0,033$					
Ecuación: (10-7)		$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$		0,49	0,774	-0,937	-0,001		0,005
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$		0,10	-60,98	90,26	-48,02		0,05
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$		0,11	-28,32	45,85	-36,88		0,09



**Figura (E-23).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ n-nonano) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

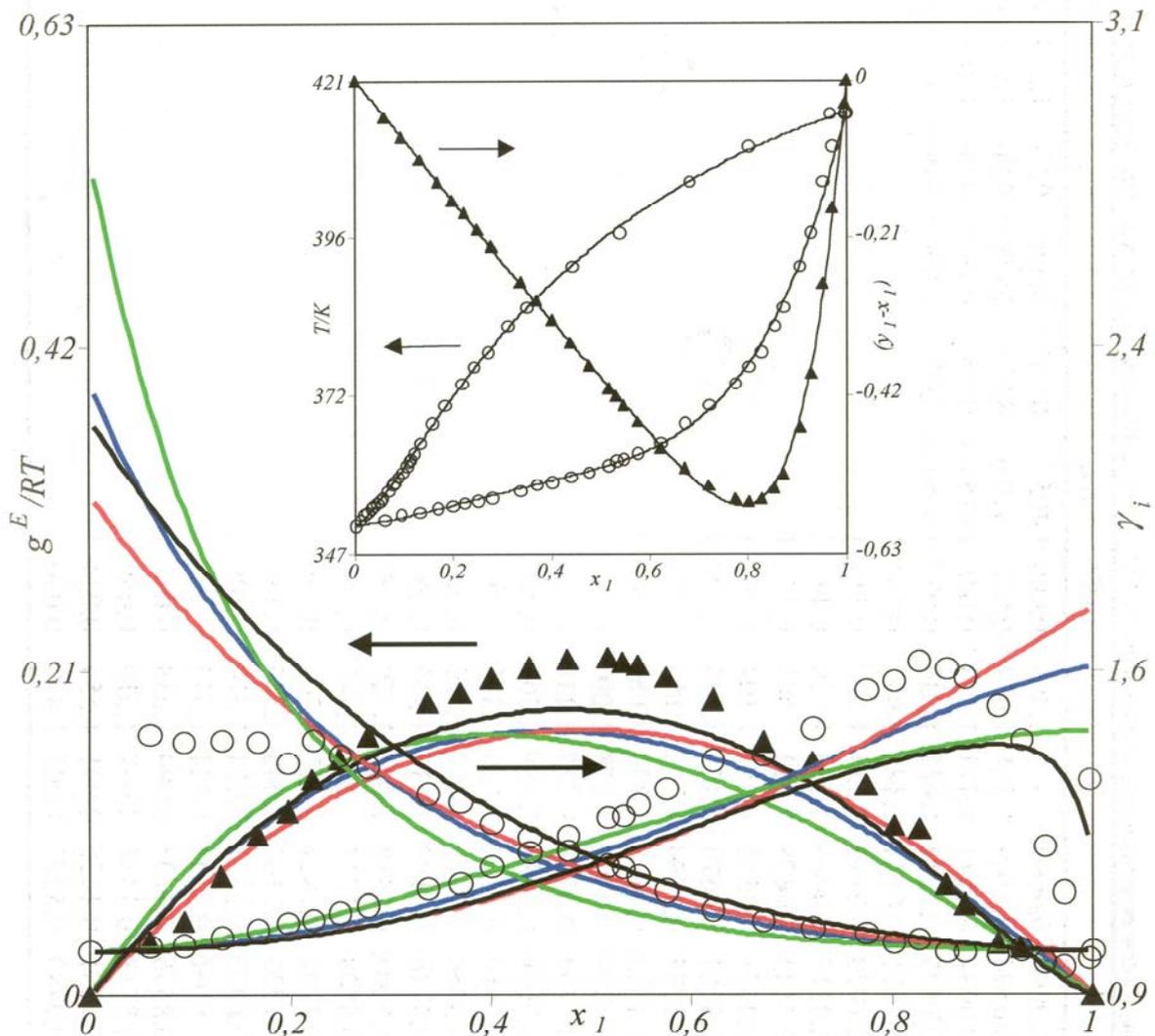
Tabla (E-24a). Datos experimentales y calculados del ELV a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ etanol). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
351,46	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	405,22	0,9519	0,6804	0,974	1,235	-0,015
352,35	0,0594	0,0109	1,491	1,012	0,035	410,67	0,9714	0,8009	0,963	1,131	-0,033
353,11	0,0931	0,0174	1,474	1,013	0,048	415,85	0,9964	0,9653	0,983	1,386	-0,016
353,58	0,1305	0,0249	1,477	1,030	0,077	415,99	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
354,08	0,1671	0,0324	1,472	1,047	0,103						
354,53	0,1970	0,0376	1,424	1,063	0,118						
354,98	0,2215	0,0446	1,476	1,070	0,139						
355,39	0,2483	0,0496	1,442	1,086	0,153						
355,84	0,2771	0,0553	1,415	1,104	0,168						
356,95	0,3364	0,0670	1,354	1,140	0,189						
357,85	0,3687	0,0750	1,336	1,150	0,195						
358,22	0,4002	0,0796	1,288	1,189	0,205						
359,05	0,4379	0,0877	1,257	1,220	0,212						
359,88	0,4760	0,0959	1,225	1,259	0,217						
360,88	0,5161	0,1049	1,191	1,303	0,218						
361,55	0,5310	0,1102	1,186	1,305	0,215						
361,88	0,5460	0,1129	1,167	1,329	0,213						
362,75	0,5746	0,1194	1,135	1,365	0,205						
364,35	0,6209	0,1318	1,094	1,429	0,191						
367,45	0,6709	0,1555	1,067	1,441	0,164						
370,15	0,7204	0,1812	1,052	1,503	0,150						
373,55	0,7735	0,2167	1,040	1,589	0,135						
376,25	0,8013	0,2412	1,018	1,610	0,109						
378,50	0,8267	0,2702	1,024	1,655	0,107						
382,50	0,8536	0,3108	0,999	1,638	0,071						
385,45	0,8718	0,3488	0,997	1,619	0,059						
391,95	0,9051	0,4426	0,991	1,554	0,034						
397,09	0,9280	0,5375	1,003	1,476	0,030						



**Tabla (E-24b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ etanol) a 101,32 kPa.

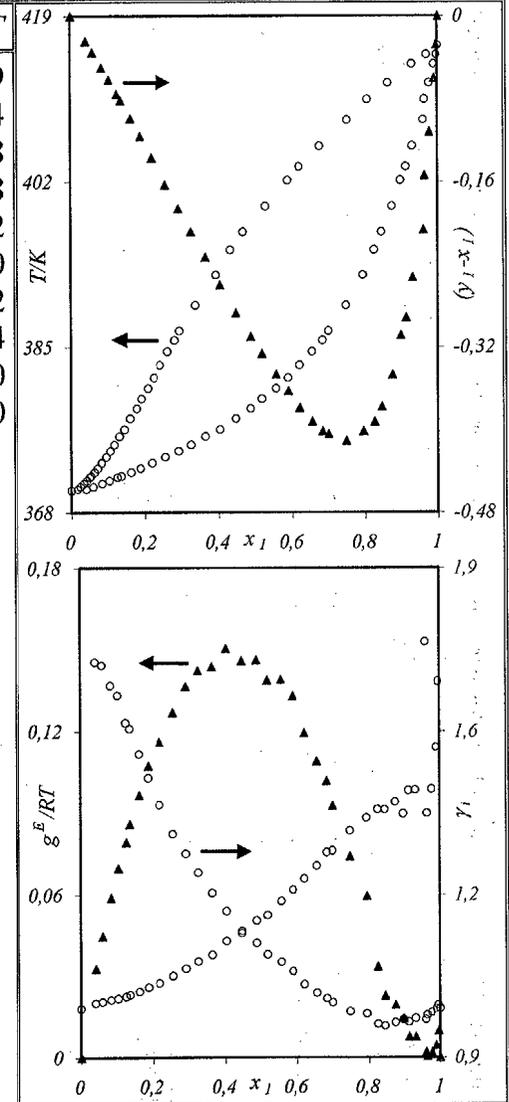
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$		
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = -611,5$	$\Delta\lambda_{21} = 3043,5$	0,145	0,030	576,5		
NRTL, $\alpha=0,47$	$\Delta g_{12} = 900,1$	$\Delta g_{21} = 1295,7$	0,147	0,030	686,0		
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = 127,5$	$\Delta u_{21} = 561,6$	0,159	0,036	322,1		
"zetas" $k=13,76$	$A_{01} = 4139,3$	$A_{02} = -0,625$	0,148	0,023	168,6		
	$A_{11} = 2795,9$	$A_{12} = -1,236$					
	$A_{21} =$	$A_{22} =$					
Ecuación: (10-7)		$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$		1,69	-0,724	-2,535	3,622	-8,089	0,007
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$		1,24	-56,42	5,45	-195,09		0,92
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$		0,21	-17,67	187,57	-130,09		0,41



**Figura (E-24).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ etanol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

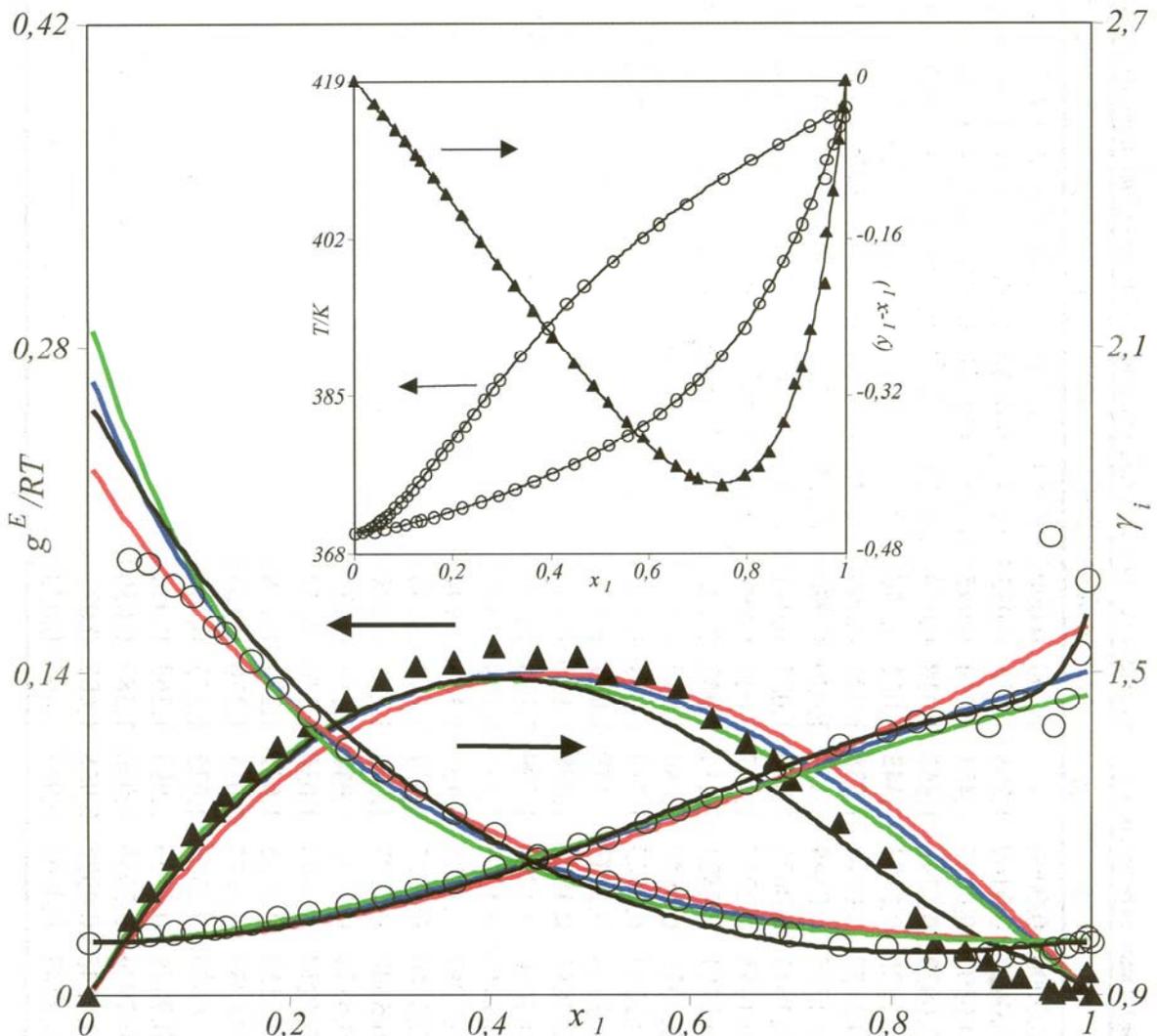
Tabla (E-25a). Datos experimentales y calculados del *ELV* a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
370,29	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	399,50	0,8736	0,5268	0,972	1,422	0,019
370,40	0,0407	0,0167	1,708	1,011	0,033	402,13	0,8962	0,5877	0,978	1,398	0,014
370,65	0,0594	0,0245	1,701	1,014	0,045	403,55	0,9111	0,6197	0,973	1,446	0,008
370,99	0,0837	0,0341	1,660	1,018	0,059	405,65	0,9287	0,6761	0,980	1,447	0,008
371,29	0,1035	0,0421	1,640	1,021	0,070	408,35	0,9580	0,7514	0,978	1,749	0,002
371,63	0,1252	0,0498	1,585	1,025	0,079	410,45	0,9616	0,8075	0,987	1,399	0,000
371,74	0,1355	0,0537	1,573	1,029	0,086	412,15	0,9747	0,8626	0,992	1,448	0,002
372,15	0,1615	0,0628	1,521	1,035	0,097	414,07	0,9881	0,9280	0,999	1,534	0,004
372,53	0,1874	0,0715	1,472	1,044	0,107	415,05	0,9952	0,9676	1,008	1,668	0,010
373,10	0,2191	0,0821	1,417	1,052	0,116	415,99	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
373,73	0,2573	0,0944	1,357	1,067	0,127						
374,33	0,2924	0,1063	1,317	1,082	0,136						
374,97	0,3259	0,1176	1,279	1,097	0,142						
375,85	0,3641	0,1310	1,237	1,110	0,144						
376,55	0,4040	0,1444	1,199	1,138	0,150						
377,65	0,4466	0,1596	1,155	1,159	0,146						
378,70	0,4867	0,1770	1,134	1,180	0,146						
379,70	0,5166	0,1903	1,111	1,191	0,139						
380,75	0,5548	0,2088	1,096	1,220	0,139						
381,85	0,5879	0,2255	1,076	1,243	0,133						
383,15	0,6210	0,2424	1,050	1,266	0,119						
384,55	0,6552	0,2633	1,032	1,292	0,109						
385,72	0,6833	0,2821	1,021	1,320	0,102						
386,69	0,6996	0,2956	1,012	1,323	0,093						
389,31	0,7479	0,3375	0,994	1,363	0,074						
392,42	0,7946	0,3935	0,990	1,389	0,059						
394,99	0,8246	0,4325	0,968	1,407	0,033						
396,85	0,8442	0,4667	0,965	1,407	0,023						



**Tabla (E-25b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol) a 101,32 kPa.

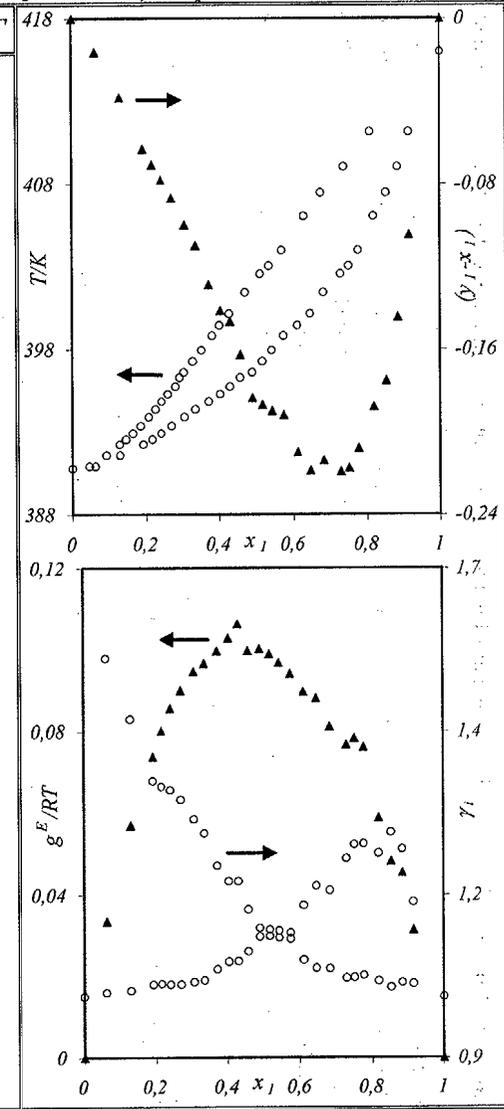
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$			
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 402,1$	$\Delta\lambda_{21} = 1838,4$	0,051	0,015	755,6			
NRTL, $\alpha = 0,35$	$\Delta g_{12} = -24,5$	$\Delta g_{21} = 1984,1$	0,041	0,019	910,6			
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -231,3$	$\Delta u_{21} = 749,9$	0,062	0,014	173,7			
"zetas" $k = 7,54$	$A_{01} = 5413,6$	$A_{02} = -1,063$	0,050	0,011	22,9			
	$A_{11} = 905,7$	$A_{12} = -1,560$						
	$A_{21} = 4188,2$	$A_{22} = 0,080$						
Ecuación: (10-7)			$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$			8,75	-0,584	-7,045	3,555	-1,644	0,006
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$			1,27	-39,20	-5,12	-75,85		0,25
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$			0,40	-36,76	144,59	-90,19		0,11



**Figura (E-25).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ propan-1-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

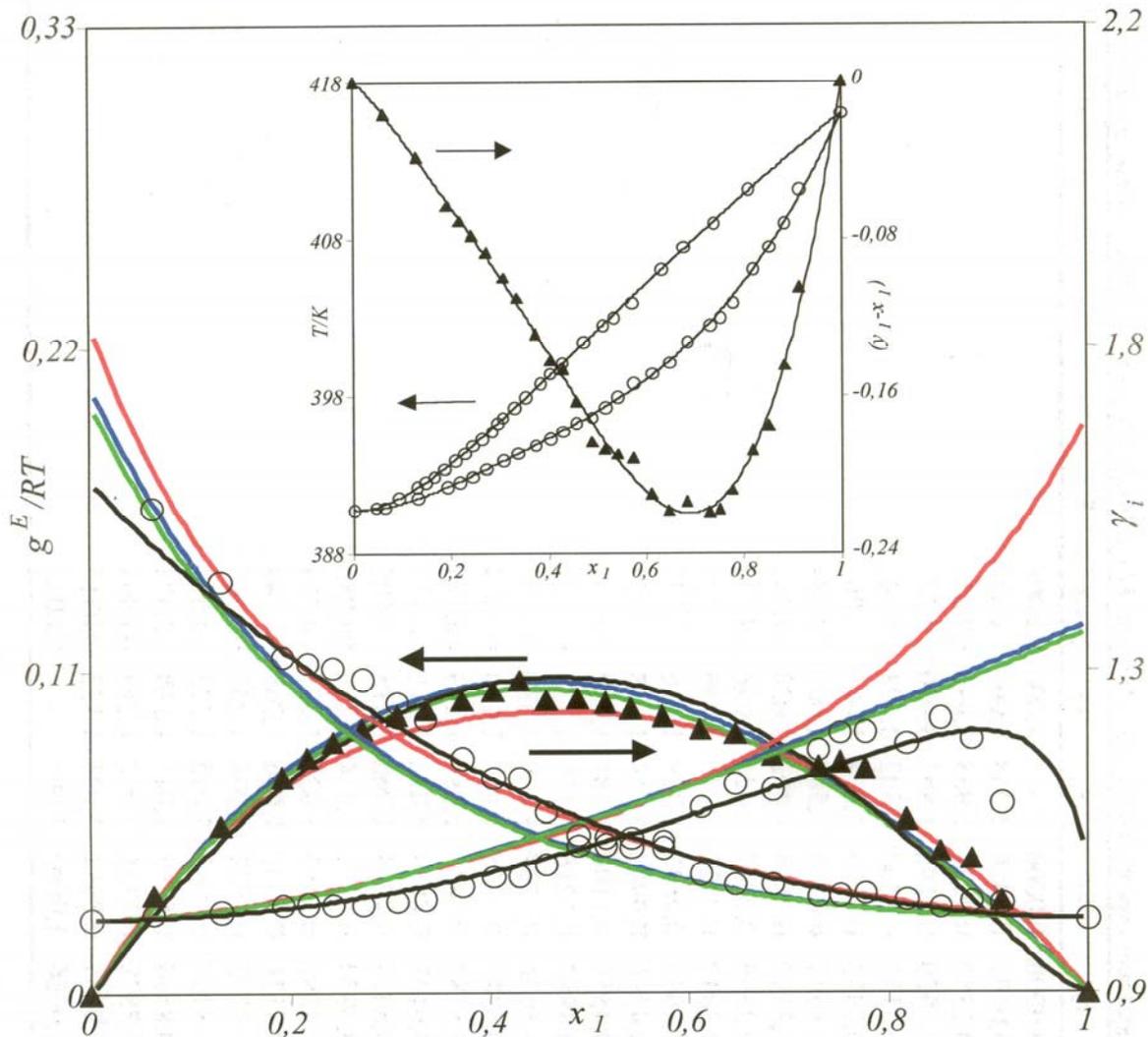
Tabla (E-26a). Datos experimentales y calculados del *ELV* a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
390,81	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000						
390,93	0,0622	0,0460	1,553	1,006	0,033						
391,59	0,1300	0,0919	1,453	1,010	0,057						
392,25	0,1920	0,1290	1,353	1,020	0,074						
392,56	0,2171	0,1463	1,343	1,021	0,080						
392,92	0,2425	0,1646	1,338	1,020	0,086						
393,37	0,2717	0,1848	1,322	1,020	0,090						
393,90	0,3070	0,2072	1,290	1,024	0,095						
394,38	0,3355	0,2257	1,267	1,026	0,097						
394,85	0,3719	0,2433	1,214	1,045	0,100						
395,29	0,4031	0,2617	1,189	1,057	0,103						
395,75	0,4290	0,2825	1,189	1,058	0,106						
396,30	0,4563	0,2937	1,143	1,074	0,100						
396,60	0,4883	0,3048	1,098	1,112	0,100						
397,28	0,5156	0,3288	1,099	1,110	0,099						
397,95	0,5413	0,3515	1,097	1,108	0,097						
398,82	0,5733	0,3815	1,095	1,104	0,094						
399,45	0,6110	0,4012	1,060	1,149	0,090						
400,15	0,6462	0,4277	1,046	1,181	0,088						
401,45	0,6834	0,4697	1,046	1,174	0,081						
402,55	0,7295	0,5103	1,030	1,226	0,077						
403,05	0,7510	0,5336	1,031	1,249	0,078						
403,98	0,7765	0,5687	1,035	1,250	0,076						
406,05	0,8179	0,6302	1,025	1,235	0,059						
407,47	0,8514	0,6763	1,015	1,269	0,048						
409,03	0,8829	0,7386	1,023	1,241	0,045						
411,15	0,9137	0,8092	1,021	1,155	0,031						
415,99	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000						



**Tabla (E-26b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol) a 101,32 kPa.

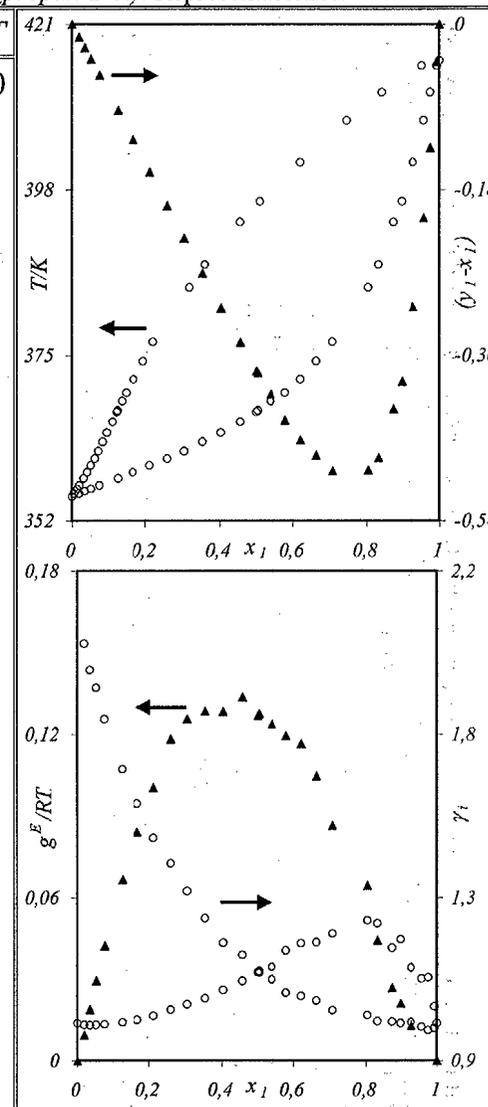
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$			
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 566,1$	$\Delta\lambda_{21} = 1223,8$	0,049	0,005	880,6			
NRTL, $\alpha = -4,71$	$\Delta g_{12} = 582,4$	$\Delta g_{21} = 558,3$	0,061	0,005	754,5			
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -356,8$	$\Delta u_{21} = 725,6$	0,049	0,005	153,6			
"zetas" $k = 8,99$	$A_{01} = 5430,1$	$A_{02} = -1,208$	0,025	0,007	21,6			
	$A_{11} = 2987,5$	$A_{12} = -0,973$						
	$A_{21} =$	$A_{22} = -0,178$						
Ecuación: (10-7)			$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$			0,43	-0,147	-1,287	2,740	-2,927	0,005
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$			0,61	-27,76	35,84	-51,86		0,18
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$			0,33	-27,39	37,61	-9,84		0,10



**Figura (E-26).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ butan-1-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

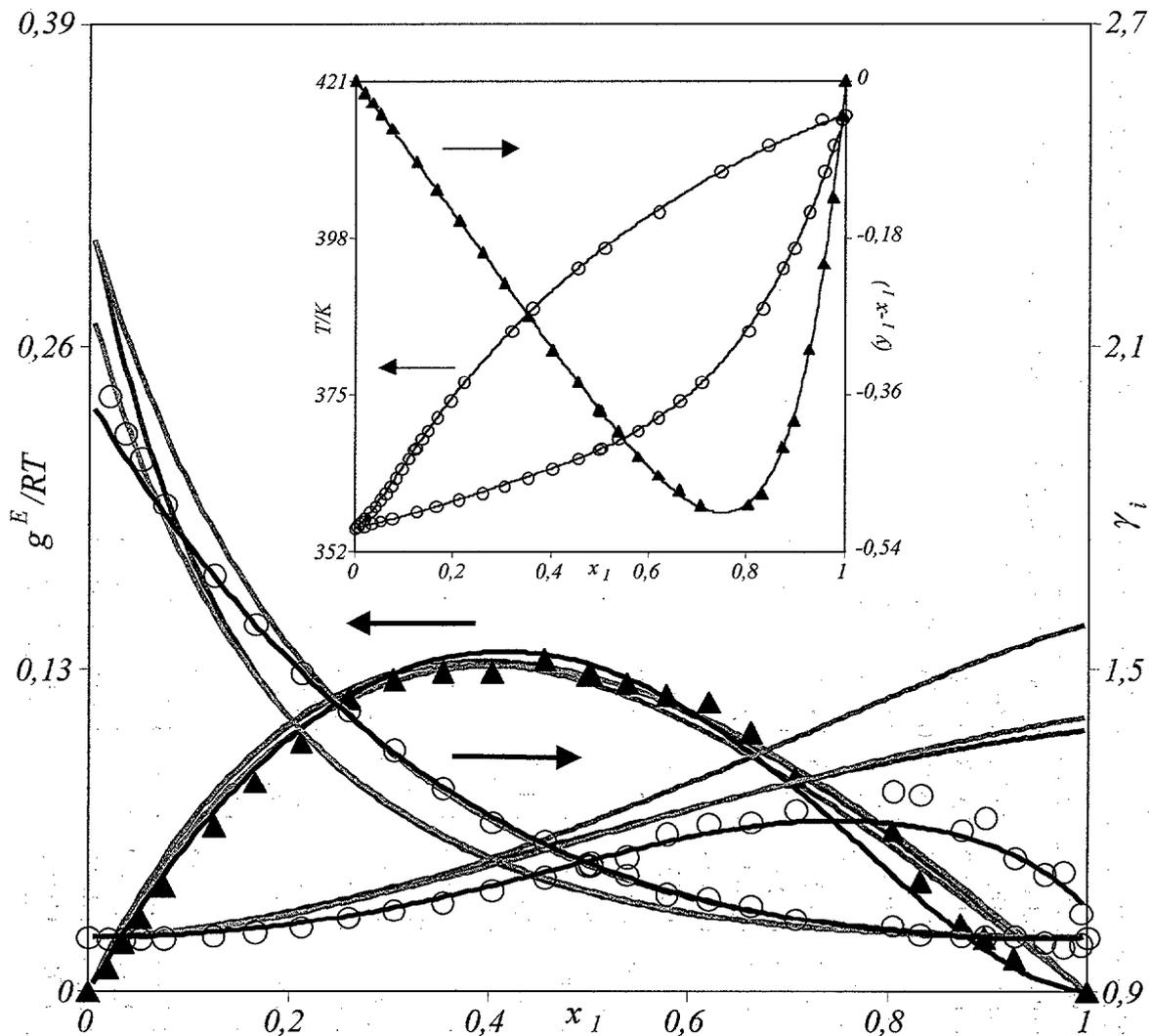
Tabla (E-27a). Datos experimentales y calculados del ELV a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
355,39	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	415,99	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
355,81	0,0191	0,0054	2,008	0,996	0,009						
356,14	0,0351	0,0097	1,938	0,996	0,019						
356,47	0,0520	0,0142	1,891	0,996	0,029						
356,93	0,0753	0,0200	1,807	0,998	0,042						
357,94	0,1251	0,0320	1,674	1,003	0,067						
358,78	0,1662	0,0415	1,583	1,009	0,084						
359,74	0,2123	0,0518	1,492	1,020	0,100						
360,68	0,2599	0,0627	1,424	1,036	0,118						
361,73	0,3047	0,0725	1,350	1,050	0,126						
363,00	0,3540	0,0836	1,279	1,066	0,129						
364,30	0,4033	0,0948	1,213	1,088	0,128						
365,78	0,4555	0,1100	1,181	1,112	0,134						
367,15	0,4987	0,1216	1,135	1,136	0,127						
367,34	0,5024	0,1237	1,138	1,134	0,127						
368,68	0,5385	0,1365	1,117	1,150	0,124						
369,83	0,5782	0,1478	1,081	1,193	0,119						
371,70	0,6197	0,1679	1,072	1,212	0,116						
374,23	0,6624	0,1938	1,060	1,215	0,105						
376,91	0,7070	0,2212	1,034	1,238	0,086						
384,45	0,8041	0,3193	1,022	1,273	0,064						
387,65	0,8321	0,3607	1,006	1,265	0,044						
393,55	0,8732	0,4548	1,004	1,200	0,027						
396,45	0,8967	0,5083	1,000	1,223	0,021						
401,90	0,9268	0,6198	1,003	1,148	0,013						
407,70	0,9571	0,7468	0,991	1,119	-0,004						
411,60	0,9758	0,8418	0,982	1,122	-0,015						
415,30	0,9928	0,9520	0,987	1,044	-0,013						



**Tabla (E-27b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol) a 101,32 kPa.

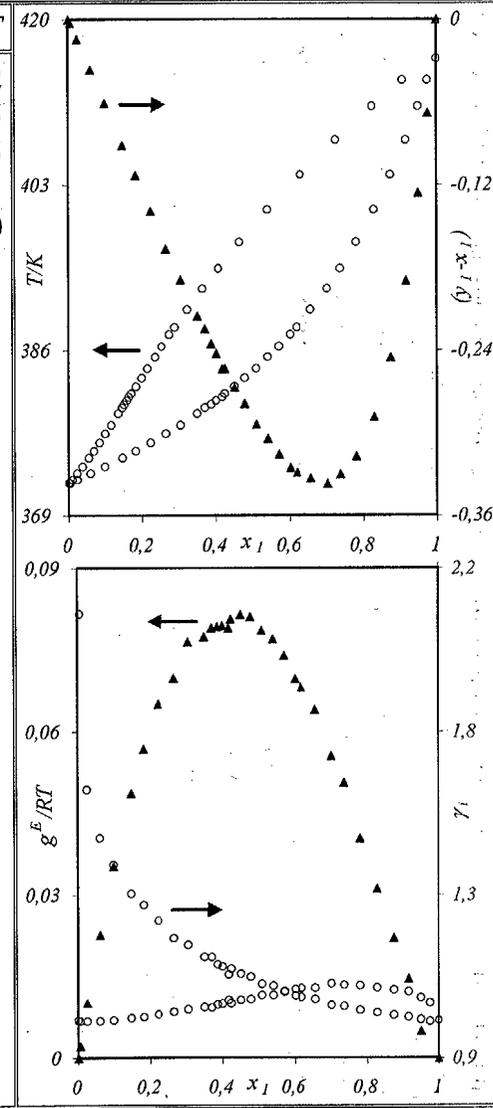
MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$		
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 1289,9$	$\Delta\lambda_{21} = 1395,5$	0,098	0,010	870,7		
NRTL, $\alpha = -0,57$	$\Delta g_{12} = 1979,7$	$\Delta g_{21} = -410,8$	0,147	0,010	813,7		
UNIQUAC ( $z=10$ ) "zetas" $k = 6,46$	$\Delta u_{12} = -412,0$	$\Delta u_{21} = 937,2$	0,095	0,010	181,6		
	$A_{01} = 7404,8$	$A_{02} = -1,813$	0,022	0,008	117,1		
	$A_{11} = 2616,5$	$A_{12} = 0,159$					
	$A_{21} = 1945,3$	$A_{22} = -0,238$					
Ecuación: (10-7)		$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$		3,26	-0,750	-2,556	2,881		0,003
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$		1,07	-44,32	-9,10	-110,53		0,36
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$		0,15	-8,88	158,83	-115,63		0,21



**Figura (E-27).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ propan-2-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

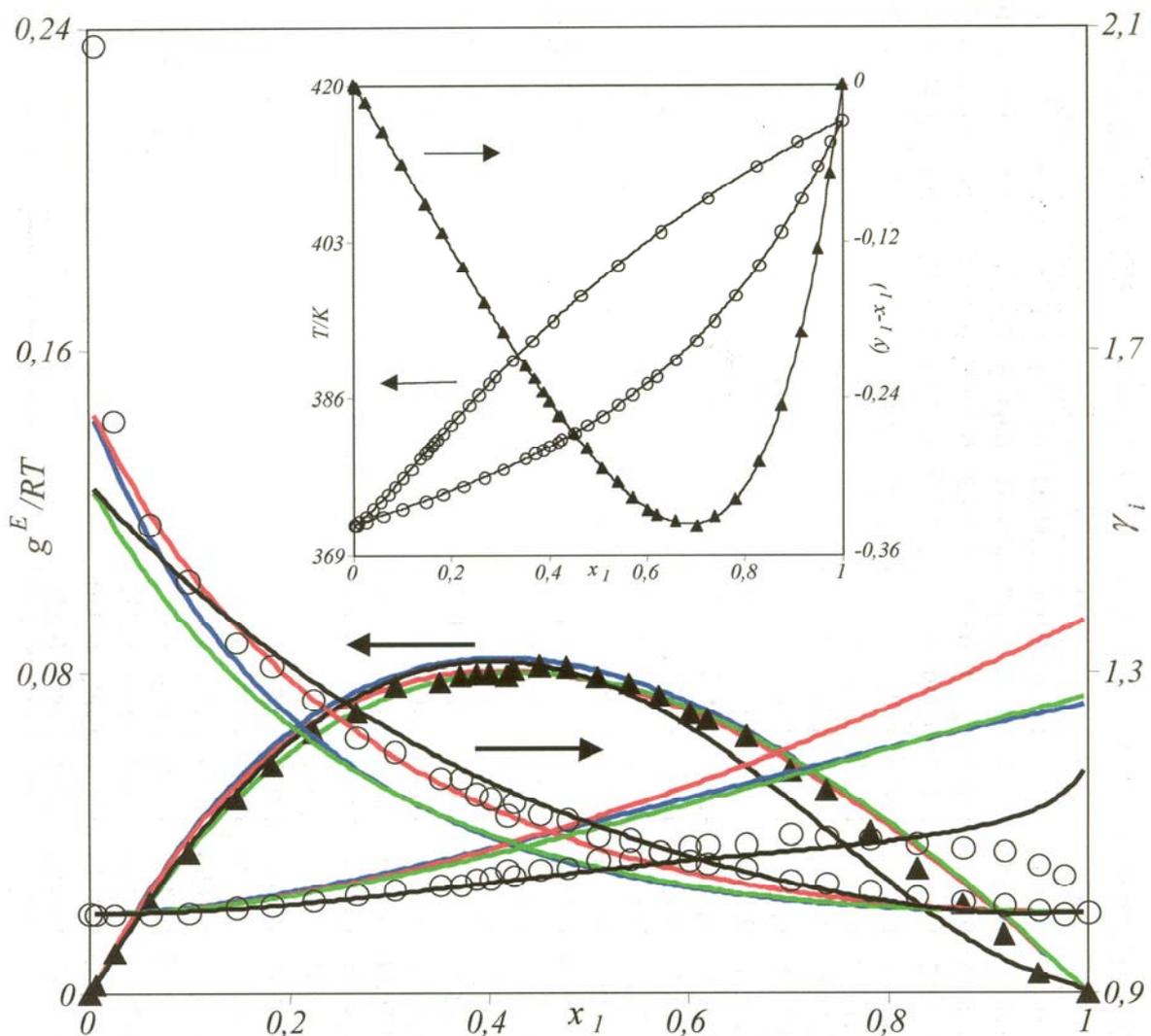
Tabla (E-28a). Datos experimentales y calculados del *ELV* a 101,32 kPa para el sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol). Representaciones.

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$	$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/RT$
372,39	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	404,04	0,8744	0,6292	1,014	1,081	0,022
372,37	0,0052	0,0028	2,079	0,998	0,002	407,61	0,9155	0,7260	1,009	1,076	0,015
372,71	0,0246	0,0104	1,613	0,998	0,010	411,08	0,9498	0,8241	1,002	1,060	0,005
373,36	0,0603	0,0240	1,485	0,999	0,023	413,79	0,9750	0,9072	0,998	1,046	0,001
374,06	0,0989	0,0384	1,414	1,001	0,035	415,99	1,0000	1,0000	1,000	-	0,000
374,94	0,1469	0,0556	1,337	1,007	0,049						
375,66	0,1821	0,0691	1,308	1,010	0,057						
376,50	0,2236	0,0845	1,265	1,016	0,065						
377,45	0,2668	0,1003	1,219	1,023	0,070						
378,33	0,3058	0,1167	1,201	1,030	0,076						
379,50	0,3505	0,1354	1,169	1,036	0,077						
380,10	0,3706	0,1460	1,168	1,034	0,079						
380,45	0,3869	0,1516	1,149	1,043	0,079						
380,85	0,4006	0,1583	1,143	1,044	0,079						
381,21	0,4175	0,1639	1,122	1,055	0,079						
381,55	0,4241	0,1707	1,138	1,046	0,081						
382,27	0,4505	0,1834	1,124	1,054	0,081						
383,16	0,4774	0,1988	1,116	1,056	0,081						
384,12	0,5084	0,2146	1,097	1,067	0,079						
385,32	0,5401	0,2359	1,091	1,067	0,077						
386,40	0,5703	0,2546	1,077	1,076	0,074						
387,62	0,6009	0,2758	1,065	1,083	0,070						
388,37	0,6186	0,2898	1,062	1,085	0,068						
390,18	0,6573	0,3243	1,056	1,086	0,064						
392,34	0,7019	0,3650	1,040	1,097	0,055						
394,40	0,7379	0,4077	1,037	1,094	0,051						
397,12	0,7810	0,4641	1,027	1,092	0,040						
400,45	0,8285	0,5402	1,021	1,086	0,031						



**Tabla (E-28b).** Coeficientes obtenidos para los modelos de correlación a los datos de *ELV* y bondad del ajuste para el sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol) a 101,32 kPa.

MODELO	Coeficientes		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$	$s(h^E)$		
WILSON	$\Delta\lambda_{12} = 1311,9$	$\Delta\lambda_{21} = 398,1$	0,089	0,004	1215,2		
NRTL, $\alpha = -2,44$	$\Delta g_{12} = 698,0$	$\Delta g_{21} = 308,3$	0,104	0,003	1173,0		
UNIQUAC ( $z=10$ )	$\Delta u_{12} = -587,6$	$\Delta u_{21} = 917,0$	0,098	0,003	162,3		
"zetas" $k=9,91$	$A_{01} = 8128,1$	$A_{02} = -2,197$	0,068	0,005	160,9		
	$A_{11} = -2757,8$	$A_{12} = 0,426$					
	$A_{21} = 868,73$	$A_{22} = -0,149$					
Ecuación: (10-7)		$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P_k)$
$P_1 = y_1 - x_1$		1,37	-0,590	-1,236	0,350	-1,471	0,001
$P_2 / (K) = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$		1,64	-26,01	-40,84			0,14
$P_3 / (K) = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$		0,19	-10,78	60,61	-31,21		0,07



**Figura (E-28).** Representación de los datos de equilibrio del sistema ( $x_1$ butanoato de propilo+ $x_2$ butan-2-ol) a la presión de 101,32 kPa. —, ecuación de las zetas modificada; —, Wilson; —, NRTL; —, UNIQUAC.

***Apéndice F***  
***Parámetros Físicos***  
***de Productos Puros***

## 20. APÉNDICE F. PARAMETROS FÍSICOS DE PRODUCTOS PUROS

Tabla (F-1).- Constantes características de los compuestos puros, ésteres de alquilo, alcoholes y alcanos.

Compuesto	$\frac{T_c}{K}$	$\frac{P_c}{kPa}$	$\frac{V_c}{m^3 mol^{-1}}$	$Z_{RA}$	$\omega$	$a$	$b$
Metanoato de Propilo	538,00 <sup>1</sup>	4063,1 <sup>1</sup>	285,0 <sup>1</sup>	0,2589 <sup>2</sup>	0,318 <sup>1</sup>	-0,0108 <sup>4</sup>	0,0
Etanoato de Propilo	549,40 <sup>1</sup>	3364,0 <sup>1</sup>	345,0 <sup>1</sup>	0,2524 <sup>2</sup>	0,394 <sup>1</sup>	-0,0075 <sup>4</sup>	0,0
Propanoato de Propilo	578,00 <sup>1</sup>	3110,0 <sup>1</sup>	389,0 <sup>1</sup>	0,2584 <sup>*</sup>	0,376 <sup>1</sup>	-0,0063 <sup>4</sup>	0,0
Butanoato de Propilo	594,00 <sup>1</sup>	2800,0 <sup>1</sup>	442,0 <sup>1</sup>	0,2581 <sup>*</sup>	0,448 <sup>1</sup>	-0,0051 <sup>4</sup>	0,0
Etanol	516,25 <sup>1</sup>	6383,5 <sup>1</sup>	166,9 <sup>1</sup>	0,2470 <sup>*</sup>	0,637 <sup>1</sup>	0,0878 <sup>4</sup>	0,0572 <sup>4</sup>
Propan-1-ol	536,71 <sup>1</sup>	5169,6 <sup>1</sup>	218,5 <sup>1</sup>	0,2485 <sup>2</sup>	0,628 <sup>1</sup>	0,0878 <sup>4</sup>	0,0447 <sup>4</sup>
Butan-1-ol	562,93 <sup>1</sup>	4412,7 <sup>1</sup>	274,5 <sup>1</sup>	0,2570 <sup>*</sup>	0,594 <sup>1</sup>	0,0878 <sup>4</sup>	0,0367 <sup>4</sup>
Propan-2-ol	508,30 <sup>1</sup>	4762,0 <sup>1</sup>	220,0 <sup>1</sup>	0,2540 <sup>*</sup>	0,669 <sup>1</sup>	0,0878 <sup>4</sup>	0,0537 <sup>4</sup>
Butan-2-ol	535,95 <sup>1</sup>	4194,0 <sup>1</sup>	269,0 <sup>1</sup>	0,2565 <sup>*</sup>	0,571 <sup>1</sup>	0,0878 <sup>4</sup>	0,0487 <sup>4</sup>
n-Heptano	540,26 <sup>1</sup>	2772,3 <sup>1</sup>	428,0 <sup>1</sup>	0,2610 <sup>2</sup>	0,349 <sup>1</sup>	0,0 <sup>4</sup>	0,0 <sup>4</sup>
n-Nonano	594,60 <sup>1</sup>	2330,5 <sup>1</sup>	548,0 <sup>1</sup>	0,2550 <sup>2</sup>	0,444 <sup>1</sup>	0,0 <sup>4</sup>	0,0 <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Daubert y Danner (1984); <sup>2</sup> Spencer y Danner (1972); <sup>3</sup> Riddick y col. (1986); <sup>4</sup> Tsonopoulos (1974);

\* Valores calculados

# ***Apéndice G. Parámetros de Modelos Teóricos***

## 21. APÉNDICE G. PARÁMETROS DE MODELOS TEÓRICOS

### G-1. TABLA. Parámetros del modelo ASOG

Tabla (G-1). Parámetros energéticos del modelo ASOG, Tochigi y col., (1990).

$m_{mn}$	$n_{mn}$	$CH_2$		$OH$		$COO$	
$CH_2$		0,0	0,0	-41,2503	7686,4	-15,2623	515,0
$OH$		4,7125	-3060,0	0,0	0,0	0,0583	-455,3
$COO$		-0,3699	162,6	-0,0296	2,6	0,0	0,0

### G-2. TABLA. Parámetros del modelo UNIFAC en sus distintas versiones

Tabla (G-2a). Parámetros estructurales para UNIFAC, Hansen y col., (1991)

Grupos	$CH_2$			$OH$	$CCOO$		$HCOO$
	$CH$	$CH_2$	$CH_3$	$OH$	$CH_2COO$	$CH_3COO$	$HCOO$
$R_k$	0,4469	0,6744	0,9011	1,0000	1,6764	1,9031	1,2420
$Q_k$	0,228	0,540	0,848	1,200	1,420	1,728	1,188

Tabla (G-2b). Parámetros energéticos del modelo UNIFAC, Hansen y col., (1991).

$A_{mn}$	$CH_2$	$OH$	$CCOO$	$HCOO$
$CH_2$	0,00	986,10	232,10	507,00
$OH$	156,40	0,00	101,10	267,80
$CCOO$	114,80	245,40	0,00	372,90
$HCOO$	329,30	139,40	-261,10	0,00

Tabla (G-3a). Parámetros estructurales para el modelo UNIFAC, Gmehling y col., (1993)

Grupos	CH <sub>2</sub>			OH		CCOO		HCOO
	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	OH <sup>(p)</sup>	OH <sup>(s)</sup>	CH <sub>2</sub> COO	CH <sub>3</sub> COO	HCOO
R <sub>k</sub>	0,6325	0,6325	0,6325	1,2302	1,0630	1,2700	1,2700	1,9000
Q <sub>k</sub>	0,3554	0,7081	1,0608	0,8927	0,8663	1,4228	1,6286	1,8000

<sup>(p)</sup> Alcanol primario; <sup>(s)</sup> Alcanol secundario

Tabla (G-3b). Parámetros energéticos del modelo UNIFAC, Gmehling y col. (1993).

a <sub>mn,i</sub>	Parámetro	CH <sub>2</sub>	OH	CCOO	HCOO
CH <sub>2</sub>	a'' <sub>mn,0</sub>	0,0	2777,000	98,656	508,40
	a'' <sub>mn,1</sub>	0,0	-4,6740	1,9294	-0,6215
	a'' <sub>mn,2</sub>	0,0	1,5510E-3	-3,1330E-3	0,0
OH	a'' <sub>mn,0</sub>	1606,000	0,0	973,800	235,900
	a'' <sub>mn,1</sub>	-4,7460	0,0	-5,6330	-0,5874
	a'' <sub>mn,2</sub>	0,9181E-3	0,0	7,6900E-3	0,0
CCOO	a'' <sub>mn,0</sub>	632,22	310,400	0,0	342,40
	a'' <sub>mn,1</sub>	-3,3912	1,5380	0,0	0,0
	a'' <sub>mn,2</sub>	3,9280E-3	-4,885E-5	0,0	0,0
HCOO	a'' <sub>mn,0</sub>	238,50	839,600	-251,70	0,0
	a'' <sub>mn,1</sub>	-0,5358	-1,2150	0,0	0,0
	a'' <sub>mn,2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0

