



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**DISEÑO DE
BLENDS DE COMBUSTIBLES
BASADO EN
PROPIEDADES TERMODINÁMICAS**

Mariana González Prieto

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2018

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en ingeniería química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre abril de 2012 y marzo de 2018, bajo la dirección de la doctora Selva Pereda.

Mariana González Prieto

	<p>UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR</p> <p>Secretaría General de Posgrado y Educación Continua</p> <p>La presente tesis ha sido aprobada el / / , mereciendo la calificación de(.....)</p>
---	--

Agradecimientos

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por la financiación que hizo posible mi formación de posgrado y finalmente la escritura de esta tesis. Estoy muy contenta de que PLAPIQUI haya sido el ambiente en el que desarrollé mi trabajo, rodeándome de buenas personas para aprender, crecer y disfrutar cada día de trabajo.

El concepto de contribución grupal lo considero valioso tanto para elegir un modelo termodinámico como para lograr cualquier objetivo en la vida, es por eso que estas primeras páginas me gustaría destinarlas a agradecer a todas las personas que me acompañaron y me ayudaron a generar, escribir y presentar este trabajo de tesis.

En primer lugar quiero agradecer a mis padres que me enseñaron el gusto por aprender y el amor por el trabajo y a mis hermanos, con quienes empecé a practicarlos. Durante mi formación de grado tuve la oportunidad de coincidir con personas como Esteban Brignole, Susana Bottini y Selva Pereda que me transmitieron su pasión por la investigación.

Quiero agradecerle a mi directora de tesis Selva Pereda por darme la oportunidad de trabajar con ella, por las valiosas reuniones en las que siempre aprendo algo más y de las que me llevo nuevas ideas para seguir pensando y mejorando. Valoro su confianza y su exigencia que considero fundamentales para lograr buenos resultados. También me siento muy contenta de haber podido formarme al lado de mi compañero Francisco Sánchez. Estoy muy agradecida por todo lo que me enseñó durante estos años, por preocuparse y ocuparse de que todo el trabajo que hicimos juntos sea sólido, este correctamente presentado y finalmente nos podamos sentir orgullosos de nuestros resultados.

Agradezco la calidez del grupo de termodinámica de PLAPIQUI, su amistad y la buena predisposición para compartir con alegría un ratito de cada día.

Agradezco a Matías por acompañarme durante todo mi trabajo de tesis, transformando todo lo bueno en algo genial y haciendo mucho más fácil atravesar los momentos de más tensiones.

Finalmente agradezco a los jurados de esta tesis por su tiempo y sus comentarios que me permitieron aprender y mejorar la última versión de este trabajo.

Resumen

La valorización de la biomasa es un área en permanente evolución, relevante de investigación y que continuará atrayendo el interés del sector industrial a medida que más y más consumidores estén preocupados por el impacto ambiental del uso de recursos fósiles no renovables. Señal de ello son las grandes inversiones realizadas por la industria química tradicional (BASF, DUPONT, Braskem, Mitsubishi, entre otras) en nuevas vías de síntesis de químicos y materiales, a partir de recursos renovables. Además, existen beneficios económicos significativos si en futuros desarrollos tecnológicos se procesa biomasa residual. El notable potencial de la biomasa, como fuente alternativa de productos químicos, combustibles y materiales demanda nuevas tecnologías para procesar eficientemente materias primas complejas y diversas. Por su parte, impulsar el desarrollo de biorrefinerías eficientes obliga a integrar el diseño de nuevos procesos con el diseño de productos innovadores que faciliten la inserción de estos en el mercado. En este contexto, es importante el desarrollo de modelos termodinámicos predictivos y de algoritmos de simulación de propiedades de mezclas robustos, tanto en el ámbito productivo (diseño y simulación de biorrefinerías) como en el de blends de combustibles, que permitan predecir el desempeño de biocombustibles al ser utilizados, por ejemplo, como aditivos de combustibles convencionales.

Esta tesis realiza dos contribuciones principales: 1) modelado del equilibrio de fases de sistemas involucrados en la conversión de biomasa, dirigida a la síntesis de biocombustibles y 2) desarrollo de herramientas para el diseño de productos multicomponentes que, en particular, se aplican al diseño de mezclas de combustibles y biocombustibles.

El Capítulo 1 brinda una visión general sobre las tendencias actuales en biorrefinerías y biocombustibles. Se presentan los compuestos que constituyen la plataforma de biobasadas y sus principales rutas de conversión a biocombustibles. En esta tesis se amplía el al-

cance de la Ecuación de Estado a Contribución Grupal con Asociación (GCA-EoS). Este modelo ha sido aplicado con éxito a la descripción del comportamiento de fases de mezclas que involucran biocombustibles de primera generación (etanol y biodiesel) y numerosos productos naturales. En el Capítulo 2, luego de describir el modelo termodinámico GCA-EoS, su base teórica y tabla de parámetros, se discuten las principales estrategias de parametrización desarrolladas durante este trabajo de tesis. El Capítulo 3 presenta el modelado del equilibrio entre fases de mezclas de CO₂ con las series homólogas de *n*-alcanos y *n*-alcoholes. Estos sistemas son de particular interés para el desarrollo de tecnologías intensificadas por presión que están siendo altamente aplicadas en la síntesis de compuestos biobasados y donde el CO₂ es el solvente por excelencia. El Capítulo 4 desarrolla el trabajo realizado en torno a extender la tabla de parámetros de la GCA-EoS a nuevos biocombustibles furánicos. Por último, el Capítulos 5 está dedicado al modelado termodinámico de éteres con alcanos y alcoholes. Esta extensión se aplica a la predicción del equilibrio de fases de sistemas constituidos por compuestos polifuncionales como poliéteres y glicol éteres.

En la segunda parte de la tesis, la GCA-EoS se aplica a la simulación de propiedades de blends y se integra a una herramienta de diseño de productos multicomponentes basado en propiedades termodinámicas. En el Capítulo 6 se presentan los algoritmos desarrollados para simular matemáticamente ensayos experimentales que determinan las principales propiedades reguladas por normas nacionales e internacionales. Finalmente, el Capítulo 7 presenta el algoritmo de optimización, basado en técnicas metaheurísticas, que permite encontrar mezclas sustitutas que cumplan con un conjunto de propiedades especificadas para el combustible (presión de vapor Reid, curva de destilación y perfil de composición PIANOX). El diseño de blends es una aplicación de interés particular para esta tesis; sin embargo, está claro que la herramienta desarrollada puede ser extendida y aplicada al diseño de productos multicomponentes en una diversidad de aplicaciones.

Summary

Currently, biomass valorization is a research field of growing interest and has gain special attention in the industrial sector as more and more consumers are concerned about the environmental impact of using non-renewable fossil resources. Sign of it are the large investments done by the traditional chemical industry (BASF, DUPONT, Braskem, Mitsubishi) in new synthesis routes of chemicals and materials from renewable resources. Moreover, significant economic benefits can be achieved if future technological developments process residual biomass. Biomass potential as an alternative source of chemical, fuels and materials require new technologies capable of efficiently process complex and inhomogeneous raw materials. On the other hand, boosting the development of efficient biorefineries requires integrating the design of new processes with the design of innovative products that facilitate the insertion of these in the market. In this context predictive thermodynamic models and robust property simulation algorithms are required for both, process and product conceptual design and optimization.

This thesis makes two main contributions for the development of: 1) a thermodynamic model for biorefineries, with focus on biofuel synthesis and 2) a tool for multicomponent product design, specifically applied to fuel/biofuel blends design.

Chapter 1 provides an overview about current trends in biorefineries and biofuels. It also introduces the main platform chemicals obtained from biomass processing and their further conversion routes towards biofuels. In this thesis the scope of application of the Group Contribution with Association Equation of State (GCA-EoS) is extended in the biorefineries context and to include new biofuels. This thermodynamic model has been successfully applied to mixtures involving first generation biofuels (bioethanol and biodiesel) and several natural products. Chapter 2 describes the GCA-EoS model, its theoretical bases and discusses the parametrization strategies developed during this research work. Chapter 3

reviews the modeling of CO₂ phase behavior with the *n*-alkane and *n*-alcohol homologous series. These systems are of interest for developing pressure intensified technologies highly applied in the synthesis of platform chemicals. Chapter 4 is focus on extending GCA-EoS table of parameters to new furanic biofuels. Finally, Chapter 5 introduces the thermodynamic modeling of ethers with alkanes and alcohols, extension of the GCA-EoS that allows predicting the phase behavior of systems including polyfunctional compounds such as polyether and glycol ethers, also considered next generation biofuels.

In the second part of this thesis, the GCA-EoS is applied to the simulation of fuel blend properties and the development of a tool for designing blends based on thermodynamic properties. The developed algorithms for modeling experimental tests methods, regulated by national and international standards, are presented in Chapter 6. Finally, Chapter 7 presents an optimization algorithm based on metaheuristics techniques that allows searching for surrogate mixtures that fulfill specified fuel properties (Reid vapor pressure, distillation curve and PIANOX composition). Beyond blend design, the tools developed in this thesis could be extended and applied to other multicomponent product design.

Tabla de contenidos

Prefacio	III
Agradecimientos	V
Resumen	VII
Summary	IX
Tabla de contenidos	VII
Capítulo 1. Introducción.....	1
1. Tendencias en biorrefinerías	4
2. Tendencias en biocombustibles.....	8
3. Referencias.....	15
Capítulo 2. Modelo termodinámico para biorrefinerías	19
1. Modelado termodinámico en el contexto de biocombustibles.....	22
2. Ecuación de estado a contribución grupal con asociación: GCA-EoS	26
3. Parametrización del modelo.....	33
4. Referencias.....	43
Capítulo 3. Modelado del equilibrio de fases de sistemas binarios de CO ₂ con las series homólogas de <i>n</i> -alcanos y <i>n</i> -alcoholes.....	49
1. Extensión de la GCA-EoS	52
2. Resultados y Discusión	61
3. Equilibrio de fases en sistemas con compuestos ramificados	75
4. Conclusiones	81
5. Referencias.....	82
Capítulo 4. Extensión de la GCA-EoS a biocombustibles furánicos	95
1. Extensión de la GCA-EoS	97
2. Resultados y Discusión	102
3. Equilibrio de fases a alta presión de compuestos polifuncionales derivados de biomasa	111
4. Conclusiones	116
5. Referencias.....	117
Capítulo 5. Extensión de la GCA-EoS a éteres polifuncionales	121
1. Extensión de la GCA-EoS	124
2. Resultados y Discusión	130
3. Conclusiones	157
4. Referencias.....	158
Capítulo 6. Propiedades de combustibles y blends	165

1. Propiedades de combustibles	166
2. Propiedades de blends con biocombustibles	172
3. Regulación de la calidad de combustibles.....	181
4. Simulación de propiedades de combustibles	183
5. Conclusiones	204
6. Referencias.....	205
Capítulo 7. Diseño de blends.....	209
1. Metodología para el diseño de mezclas	213
2. Caracterización de combustibles convencionales	220
3. Diseño de blends sin caracterizar gasolina base.....	234
4. Diseño de blends con propiedades de gasolinas convencionales	240
5. Discusión de resultados.....	245
6. Referencias.....	250
Capítulo 8. Conclusiones y trabajos futuros	253
1. Trabajos futuros	257
Anexo A	A.1
1. Etil propil éter (EPE) + metanol.....	A.1
2. Tetraetilenglicol dimetil éter (TeEGDME) con metanol.....	A.2
3. Referencias.....	A.3
Anexo B	A.5
Anexo C	A.7

Capítulo 1. Introducción

El potencial de Argentina en materia de energías renovables requiere de la implementación de estrategias energéticas a largo plazo para su desarrollo. Los vientos de la Patagonia concentran el mayor potencial eólico del país, la región del Noroeste y Cuyo poseen excelentes condiciones para el desarrollo de la energía solar, mientras que la región del Noreste y Centro son propicias para la generación de biomasa. Cualquier fuente de energía renovable que contribuya en la diversificación de la matriz energética brinda, al mismo tiempo, oportunidades económicas, sociales, ambientales y estratégicas.

En comparación con la energía eólica y fotovoltaica, la energía generada a partir de biomasa aborda un campo de aplicación mucho más extenso. La cantidad de tecnologías desarrolladas en materia eólica y solar es reducida y la electricidad es su único producto. Sin embargo, la generación de biomasa (agricultura y silvicultura) y su conversión por medios mecánicos, termoquímicos, procesos biológicos y bioquímicos da lugar a una amplia variedad de compuestos, adecuados para ser introducidos en diversos sistemas de conversión de energía, así como también se perfilan como precursores de una amplia variedad de materiales, químicos, fármacos, o incluso alimentos.

El rol de la biomasa en la construcción de nuestro espacio de vida es indiscutible. El hombre ha utilizado por siglos, directa e indirectamente, la biomasa para satisfacer necesidades y expandir sus ambiciones. Hace sólo 200 años, el suministro de energía de la población mundial dependía exclusivamente de las energías renovables. La principal fuente de energía fue la leña para calefacción, cocina e iluminación de residencias [1]. Cuando los combustibles fósiles (carbón y más tarde petróleo y gas) asumieron el papel principal como fuente y portadores de energía, se convirtieron también en recursos primarios para la generación de electricidad. Entre las renovables, sin lugar a dudas, la biomasa como fuente de carbono retomará una posición esencial, no

sólo como portador de energía, sino también como constituyente de una gran variedad de productos químicos que contribuyen al bienestar de la sociedad.

El mundo enfrenta cambios y uno de los más importantes está relacionado con el crecimiento de la población mundial. Un reporte reciente de Naciones Unidas indica que la población mundial alcanzó los 7.2 billones en 2014 y se espera un incremento de 2 billones de habitantes para 2050 [2]. En combinación con una mejora en el nivel de vida, estas tendencias llevarán a una mayor demanda de alimentos procesados y bienes, lo que introducirá presión sobre el sistema de suministro de energía. La proyección indica que hacia fines de siglo se duplicará el consumo global de energía [1]. Por ello, se prevé que las demandas superarán pronto la capacidad actual de la infraestructura basada en recursos fósiles [3]. En particular, la industria química, que apuntala a la mayoría de las industrias, tiene un gran desafío por delante. Para poder abordar cuestiones claves como evolucionar al uso de recursos renovables (o mejor dicho retornar a ellos), evitar procesos peligrosos y contaminantes, y fabricar productos seguros y compatibles con el medio ambiente, se deben desarrollar vías de síntesis y purificación de productos químicos y cadenas de suministro sostenibles y ecológicas.

La *quimurgia*, actualmente llamada química verde, es la rama de la química que se aplica a la agricultura o que utiliza los productos agrícolas como materias primas. Una definición más amplia dice que es el uso de recursos renovables, generalmente material vegetal o microbiano, para la producción de materiales y energía. La *quimurgia* fue también un movimiento social durante los años 1920 y 1930 cuando había grandes excedentes de materiales agrícolas y problemas económicos severos en sectores rurales de Estados Unidos. El uso de productos agrícolas como materias primas industriales se consideró como un medio para resolver los problemas económicos. Una consecuencia significativa de este movimiento fue la fundación de los laboratorios regionales del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA, por las siglas en inglés de *United States Department of Agriculture*) sin dudas un gran referente del tema a nivel mundial.

En su origen, son muchos los hitos destacados en esta disciplina: la fabricación de papel resistente a partir de pino, lo que lleva a la fundación de la industria de la pulpa; los primeros trabajos sobre la manipulación de proteínas vegetales, que condujeron a tecnologías para la producción de 'carne sintética'; el negocio de aceites vegetales y ácidos grasos usados en una amplia variedad de productos químicos que incluyen jabón, detergentes, emulsificantes, cosméticos y revestimientos [3].

Una distinción que se puede hacer en el campo de la *quimurgia* es entre el uso de productos naturales que son cultivados únicamente con fines industriales y aquellos que se cultivan principalmente para elaboración de alimentos. Los árboles constituyen el mayor *comodity* renovable cultivado casi exclusivamente para uso industrial. Por otra parte, los *comodities* que se cultivan principalmente para alimentación se utilizan con fines industriales cuando la producción es excedente o no son aptos para el propósito previsto. Históricamente, cuando los excedentes agrícolas son altos, la distinción entre uso industrial y alimentario no es significativa. No son nuevas las grandes industrias basadas en productos alimenticios donde por ejemplo, los productos de la separación de almidón de maíz y trigo suelen ser utilizados en la industria del papel y textil. En forma análoga, el aceite de semillas oleaginosas se epoxida para producir plastificantes y es el origen de una variedad de oleoquímicos derivados, como los mencionados en el párrafo anterior.

En resumen, el uso de biomasa como recurso industrial y/o energético no es un concepto nuevo, cuenta con más de dos siglos de historia. Sin embargo, el auge de los recursos fósiles retrasó el desarrollo de tecnologías sustentables, haciendo difícilmente competitivos nuevos emprendimientos de procesamiento de recursos renovables en escala. Con las nuevas tecnologías genéticas en el campo de la biología, la intensificación de cultivos tradicionales y energéticos, los sistemas de cultivos y la aparición de nuevos recursos como las microalgas, la conversión de biomasa vuelve a tener un rol protagónico como una vía para agregar valor económico a los productos de la esperada revolución verde.

1. Tendencias en biorrefinerías

El término biorrefinería se acuñó hace poco más de dos décadas y, en sus orígenes, definió a aquellos polos procesadores de biomasa que, además de producir alimentos y bienes de consumo, generaban combustibles y potencia. Al desafío de valorizar biomasa, se suma actualmente la presión creciente de reducir el impacto ambiental de toda actividad humana. No ajeno a ello, la tendencia en refinación de biomasa traslada también el foco a los residuos. Tal como pretende esquematizar la Figura 1.1, al concepto de biorrefinación de la producción primaria, se suma la conversión de residuos producto de la agroindustria, los propios del consumo urbano e incluso los de la actividad agropecuaria.

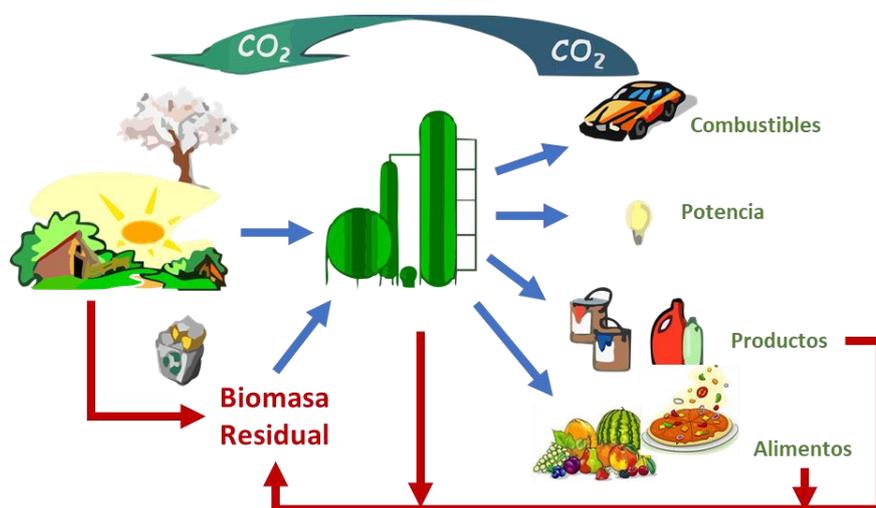


Figura 1.1 Biorrefinerías y procesamiento circular

En particular, los grandes polos procesadores de biomasa, como los ingenios azucareros, complejos oleoquímicos y plantas de pulpa y papel, son los precursores del concepto produciendo también biocombustibles (etanol, biodiesel y licores de lignina, respectivamente). Sin embargo, aún hoy enfrentan dificultades para viabilizar económicamente el procesamiento del 100% de sus residuos. Sin dudas los complejos oleoquímicos son los que se encuentran más maduros en este aspecto.

El potencial económico de los residuos queda demostrado con emprendimientos comerciales como el que lleva a cabo la empresa holandesa *AVR* que produce en Holanda calor y potencia a partir del procesamiento de residuos importados desde Italia e Inglaterra, a pesar del costo de transportar por cientos de kilómetros 400.000 toneladas de residuos por año. Cabe destacar, que cuando se indica el bajo costo de recursos residuales, éstos pueden incluso implicar costos negativos, si su procesamiento constituye una vía de reducir impacto ambiental regulado por normativas actuales.

El tipo y origen de los residuos puede ser muy diverso, ello obliga a clasificarlos por su descripción estructural (carbohidratos, lípidos, proteínas y lignocelulosa), y el desarrollo de tecnologías de conversión es acorde a la fracción a la que esté abocada. La mayor parte de la biomasa (60-80%) consiste en carbohidratos, que se pueden dividir en carbohidratos de almacenamiento (almidón, inulina y sacarosa) y polisacáridos estructurales, como celulosa, hemicelulosa y quitina [4]. En particular, la lignocelulosa, el material fibroso que constituye las paredes celulares de las plantas, está disponible en cantidades muy grandes (se estima 170 billones de toneladas al año [5]), pero es más difícil de convertir que la biomasa de primera generación, como la sacarosa y el almidón. La lignocelulosa está constituida por tres componentes poliméricos principales: ~20% lignina, ~40% celulosa, y ~25% hemicelulosa (ver Figura 1.2). Tal como se muestra, de cada una de estas fracciones se puede obtener mediante tratamientos adecuados glucosa, xilosa y compuestos fenólicos, respectivamente.

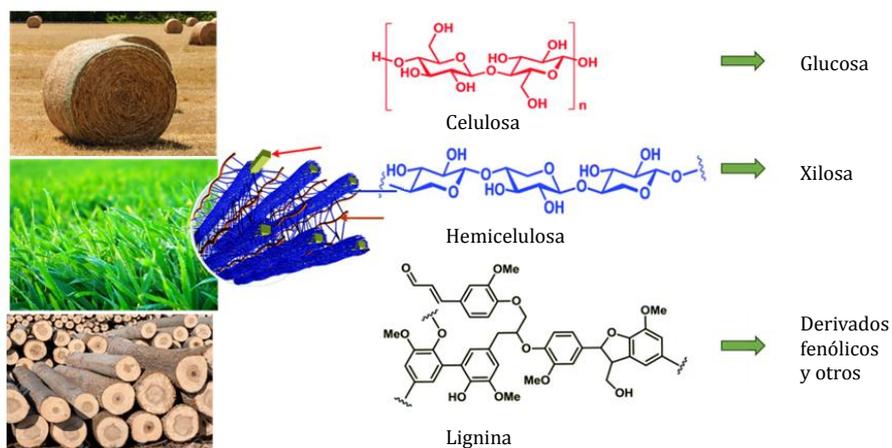


Figura 1.2 Componentes primarios de la lignocelulosa y productos de depolimerización

Son numerosos los estudios dedicados a la obtención de compuestos químicos y biocombustibles a partir de lignocelulosa. Isikgor y Becer [6] realizaron recientemente una revisión del tema y reportan más de 200 compuestos químicos y sus rutas de síntesis a partir de compuestos de la plataforma química que se puede derivar de la lignocelulosa.

Independientemente de si el producto final es un combustible líquido o una sustancia para la plataforma química, el primer obstáculo a superar es la conversión primaria de la lignocelulosa. Tiene que despolimerizarse y desoxigenarse parcialmente y existen básicamente dos rutas para lograr esto: hidrólisis y termoquímica. En este sentido, la química verde hace el camino inverso a las rutas petroquímicas. La Figura 1.3 esquematiza dicho escenario, el procesamiento de recursos fósiles en sus primeras etapas está constituido por hidrocarburos combustibles, que deben funcionalizarse (en general, mediante reacciones de oxidación) para producir materiales más complejos y polímeros. Por el contrario, la ruta verde se inicia con materiales polimerizados, a partir de los cuales se puede obtener una variedad de compuestos altamente oxigenados, y por ello de alta reactividad, que constituyen una plataforma química a partir de la cual puede obtenerse una gran diversidad de materiales.

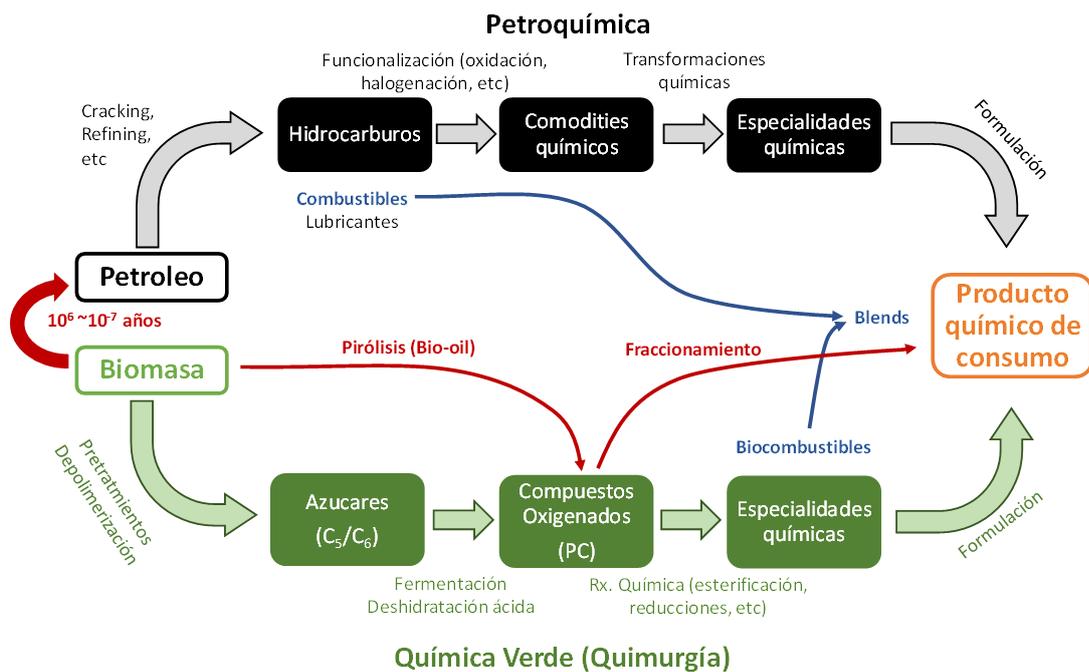


Figura 1.3 Comparación de rutas de transformación química del petróleo y la biomasa [7]

En la Figura 1.4 se presenta la estructura de los 12 compuestos órgano oxigenados que conforman la plataforma de compuestos (PC) biobasados destacados por el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE, por sus siglas en inglés) [8,9].

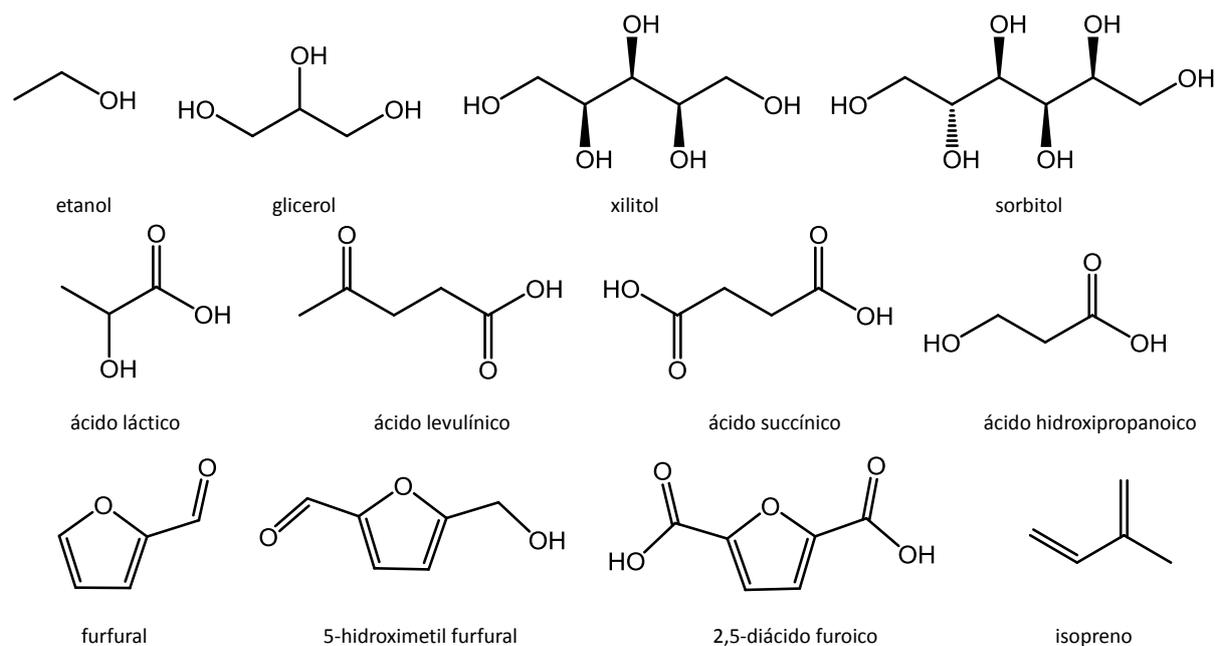


Figura 1.4 Químicos obtenidos a partir de biomasa, precursores de una amplia variedad de químicos, materiales y combustibles.

Hasta ahora las políticas de incentivos están fuertemente volcadas a estimular la producción de biocombustibles. La intención no fue inocente, los biocombustibles pueden consumirse en grandes volúmenes impulsando el procesamiento de biomasa en escala. Se esperaba que este incentivo estimulara simultáneamente a la producción de químicos de alto valor agregado, única vía para alcanzar el desarrollo de biorrefinerías económicamente rentables sin depender de subsidios a la producción. Sin embargo, las proyecciones indican que los incentivos a biocombustibles están frenando el desarrollo industrial de químicos biobasados en la actualidad. Son varios autores los que señalan que el estímulo debe trasladarse a solventes y químicos renovables, como una manera de impulsar la producción de biocombustible autosustentable.

2. Tendencias en biocombustibles

La Argentina presenta condiciones favorables para el desarrollo de biorrefinerías de distinto tipo. Su amplia extensión de territorio, la variedad climática y la diversidad de sus suelos son ventajas importantes para la producción de biomasa. Además, cuenta con un sector agrícola competitivo a nivel mundial acompañado de un importante sector agroindustrial y una extensión significativa de bosques nativos e implantados. Por otro lado, la adopción temprana de la primera ola de avances tecnológicos en producción de bioetanol y biodiesel de primera generación y la adopción de políticas de promoción consistentes en esta dirección, colocan a la Argentina en un lugar estratégico. El polo aceitero alrededor de Rosario y la industria de procesamiento de caña de azúcar en el noroeste argentino constituyen una base sólida para el crecimiento en esta dirección [10].

Desde 2007, Argentina posee un marco regulatorio que promueve la producción y uso de biocombustibles. El mercado de biocombustibles está dominado por los de primera generación como el bioetanol y el biodiesel. Los biocombustibles de primera generación son aquellos que se obtienen a partir de biomasa comestible: aceites vegetales o azúcares de caña o maíz. Su pro-

ducción involucra tanto métodos bioquímicos (fermentación de azúcares) como métodos químicos de conversión (transesterificación de aceites vegetales).

El biodiesel obtenido a partir de aceite de soja [11] es actualmente el biocombustible más importante en Argentina. La industria de biodiesel comenzó en 2007 y en la actualidad cuenta con 41 fábricas con una capacidad de producción conjunta de más de 3 millones de toneladas anuales. La mitad de estas plantas se encuentran localizadas en la provincia de Santa Fe y como varias de estas son de gran tamaño, representan el 79% de la capacidad total de producción nacional.

Por otro lado, desde 2016 la regulación argentina establece que el bioetanol para abastecimiento del mercado interno debe ser proporcionado en partes iguales por la industria azucarera y la industria de granos. En total en Argentina hay 14 plantas que producen etanol, nueve de las cuales procesan caña de azúcar [12]: cinco están localizadas en Tucumán, dos en Salta y dos en Jujuy. Las cinco restantes que producen etanol a partir de maíz están localizadas tres en Córdoba (*Promaiz, ACA Bio y Bio 4*), una en la provincia de San Luis (*Diaseer*) y una en Santa Fe (*Vicentin*). La primera planta de producción de etanol a partir de granos fue inaugurada en 2012 y la más reciente en 2014 [13]. En la actualidad argentina posee en conjunto una capacidad de producción de etanol de 965.350 m³ al año, lo que la coloca en el séptimo lugar de productores de etanol a nivel mundial [12].

La evolución de combustibles de primera generación a biocombustibles avanzados establece, o mejor dicho demanda, el uso de materias primas residuales. Asimismo, los biocombustibles avanzados deben ofrecer ventajas sobre los hidrocarburos fósiles y los biocombustibles convencionales, logrando sistemas de propulsión limpios y altamente eficientes.

En una biorrefinería de base lignocelulósica todos los componentes de la biomasa deben ser aprovechados de forma tal que la operación de la misma resulte económicamente factible [14], esto requiere procesar tanto los carbohidratos que componen la celulosa y hemicelulosa (pen-

tosas y hexosas) como la lignina. Una opción para la utilización de lignina es quemarla para la obtención de calor y electricidad. Debido a su alto contenido de especies aromáticas oxigenadas, la lignina puede ser también utilizada como materia prima en la producción de resinas fenólicas o bien, mediante su pirólisis, para la obtención de *bio-oils* y aromáticos [6].

Dentro de los derivados de carbohidratos, en particular, el furfural, el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y los ácidos dicarboxílicos han ganado especial atención recientemente [15] (ver Figura 1.4). Los furfurales se obtienen exclusivamente por rutas de conversión termoquímicas [5], a diferencia de los ácidos dicarboxílicos que pueden obtenerse también por vías bioquímicas. En los procesos de transformación de los carbohidratos de la celulosa y hemicelulosa las principales transformaciones que tienen lugar son las reacciones de deshidratación y descarboxilación. Por esta razón, la plataforma de biobasados está mayoritariamente constituida por compuestos con 5 y 6 átomos de carbono, derivados de pentosas y hexosas, respectivamente. El furfural y el 5-HMF pueden ser obtenidos a partir de la deshidratación de pentosas (xilosa) y hexosas (fructosa) en presencia de un catalizador ácido, respectivamente. En cambio, el ácido levulínico no se obtiene directamente de azúcares sino por medio de la rehidratación del 5-HMF [5]. Por otro lado la fermentación biológica de carbohidratos, principalmente glucosa, constituye la ruta de síntesis de los ácidos succínico e itacónico más prometedora [15].

En particular, las rutas a biocombustibles exigen transformaciones que reduzcan el contenido de oxígeno de los químicos biobasados, con el objetivo de aumentar la densidad energética de los mismos. Además, es importante destacar que estos suelen ser moléculas poco volátiles, a excepción del furfural, debido a la asociación molecular que tiene lugar por la presencia de grupos alcohol y ácidos. Algunas de las reacciones que permiten producir potenciales biocombustibles y productos de alto valor agregado a partir de los furfurales y ácidos carboxílicos se resumen en las Tablas 1.1 y 1.2. Estas muestran también el punto normal de ebullición y la densidad a 25°C de los reactivos y productos, así como también citas a autores que estudiaron en mayor detalle las rutas de conversión involucradas en cada caso.

Tabla 1.1 Candidatos a biocombustibles avanzados derivados de furfurales y sus rutas de síntesis

Químico Plataforma/ Potencial biocomb.	NBP ^a /°C	ρ^b / gcm ⁻³	Fuente	Rutas de síntesis
5-hidroximetilfurfural (5-HMF), NBP = 266°C [16], 1.243 gcm ⁻³ [17]				
2,5-dimetilfurano (2,5-DMF)	92	0.89	[18-22]	
2-furfuril alcohol (2-FFOH)	170	1.128	[23]	
2-butoximetilfurano (2-BMF) ^c	190	0.958	[15]	
1-nonanol (1-NoOH)	214	0.83	[24]	
C ₈ /C ₉ alcanos	126/ 151	0.703/ 0.718	[25]	
5-etoximetilfurfural (5-EMF)	235	1.099	[26-28]	
furfural, NBP = 161.5 °C, $\rho = 1.160$ gcm ⁻³ [29]				
2-metilfurano (2-MF)	63	0.91	[21,30,31]	
furfuril alcohol (2-FFOH)	170	1.128	[31-34]	
furano (F)	31.3	0.936	[31,35]	
2-butiltetrahydrofurano (2-BTHF) ^c	160	0.86	[24,36,37]	
tetrahydrofurano (THF) ^c	66	0.8892	[38,39]	
2-butilfurano (2-BF)	154	0.89	[15,40]	
1-octanol (OcOH)	195	0.82	[41]	

^a punto normal de ebullición, ^b densidad a 25°C, ^c candidatos a biocombustibles que no se muestran en las rutas síntesis debido a que son producto de hidrogenación del anillo furánico a tetrahydrofurano. (*) compuestos de alto valor agregado no adecuados para biocombustibles: 2,5-DFF=2,5-diformilfurano, 2,5-FDCA= ácido 2,5-furanodicarboxílico, FA=ácido furóico, 2,5-BHFM=2,5-dihidroxitometilfurano [9].

Tabla 1.2 Candidatos a biocombustibles avanzados derivados de los ácidos carboxílicos y sus rutas de síntesis

Químicos plataforma/ Potencial biocomb.	NBP ^a /° C	ρ^b / gcm ⁻³	Fuente	Rutas de síntesis
Ácido succínico (SA), NBP = 235.05 °C[42], ρ = 1.050 gcm ⁻³ , a 190°C [43]				
tetrahidrofurano (THF)	66	0.8892	[44,45]	
Ácido levulínico (LA), NBP = 245.05 °C, ρ = 1.134 gcm ⁻³ a 25°C [46]				
2-metiltetrahidro furano (2-MTHF)	80.21	0.854	[47]	
Ésteres valéricos (VE)	126	0.8947	[48]	
Ésteres levulínicos (LE)	206/ 237.5	0.9735 / 1.0111	[49,50]	
γ -valerolactona (GVL)	219	1.0794	[47,51]	
Ácido itacónico (IA), NBP = 327.85 °C, ρ = 1.275 gcm ⁻³ a 166 °C [29]				
3-metiltetrahidrofurano (3-MTHF)	89	0.87	[47]	

^a punto normal de ebullición (*) Productos de alto valor agregado no indicados como biocombustibles: GBL = γ -butirolactona, 2-PY=2-pirrolidona, 1,4-BDO = 1,4-butanodiol, 1,4-PDO = 1,4-pentanodiol, 2-MBDO = 2 metil-1,4-butanodiol, 3-MGBL=3-metil- γ -butirolactona.

Como puede observarse en las Tablas 1.1 y 1.2, las reacciones de obtención de biocombustibles involucran una o múltiples reacciones de hidrogenación. A continuación, se destacan las principales propiedades que favorecen la utilización de los biocombustibles presentados anterior-

mente como aditivos en combustibles convencionales, así como también las características que pueden limitar su empleo en vehículos de transporte. Es importante tener en cuenta que los estudios disponibles se complementan y ninguno resulta conclusivo.

Los compuestos *derivados de furanos*, tales como 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) y 2-metilfurano (2-MF), presentan propiedades más atractivas como mayor densidad energética y mayor octanaje que el etanol para su uso como aditivo en mezclas con combustibles convencionales. El 2,5-DMF además presenta un mayor punto de ebullición y una menor solubilidad en agua. La densidad energética del 2-MF es similar a la del 2,5-DMF mientras que el punto de ebullición y el *flash point* son menores por lo que evita problemas de arranque en el motor. Por su parte, el 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF) tiene mayor densidad energética que el etanol y alta volatilidad [52], por lo que podría ser un candidato interesante como aditivo para combustibles. Sin embargo, éste presenta bajo octanaje y es importante tener en cuenta la tendencia que presentan tanto el 2-MTHF como otros derivados de furano para dar lugar a la formación de peróxidos [50]. La eterificación del HMF con etanol en presencia de un catalizador ácido da lugar a la producción de 5-etoximetil furfural. Este compuesto tiene punto de ebullición y densidad energética comparable a la de un combustible diesel (3% menor a la de la gasolina) y buenas propiedades de flujo. Además, el principal subproducto de su obtención es el etil levulinato, otro potencial biocombustible [27].

Los *esteres de ácido levulínico* presentan baja toxicidad, alta lubricidad, un punto de inflamabilidad adecuado y buenas propiedades de flujo a bajas temperaturas [53]. Una propiedad importante a tener en cuenta al evaluar biocombustibles es la solubilidad mutua con agua ya que impacta en forma directa sobre la tolerancia al agua de los mismos e impacto ambiental frente a derrames. Análogo al etanol, el levulinato de metilo es completamente soluble en agua, mientras que el levulinato de etilo y de butilo tienen una solubilidad en agua de 15% y 1.3% (p/p), respectivamente [54]. Estos últimos poseen un alto punto de ebullición, alrededor de 200 °C, cercano a los compuestos más pesados de una gasolina, por lo que resulta más adecuado para su uso como

aditivos de diesel. Debido a su bajo número de cetano podrían en principio utilizarse como aditivos. Christensen y col. [54,55] estudiaron el efecto del agregado de estos ésteres en mezclas con gasolinas y diesel sobre las propiedades de combustibles.

La γ -valerolactona (GVL) también ha sido estudiada como un potencial biocombustible y es obtenida a partir de hidrogenación y deshidratación de ácido levulínico [47,50]. Según el estudio de Horváth y col. [56] posee propiedades similares al etanol en mezclas con gasolina, presentando la ventaja de no formar azéotropo con agua lo que facilita su concentración. Por otra parte, su mayor densidad energética representa una ventaja adicional frente al etanol, mientras que su baja volatilidad constituye un potencial inconveniente.

Al pentanoato de metilo y etilo se los conoce con el nombre de *valeric biofuels*. Estos compuestos tienen una densidad energética aceptable y una polaridad más apropiada que otros biocombustibles como etanol, butanol, levulinato de etilo, GVL, y 2-MTHF [53]. Sus propiedades de volatilidad e ignición los vuelven compatibles tanto para mezclas con gasolina como diesel, dependiendo de la longitud de la cadena carbonada [48].

Se pueden prever varios escenarios potenciales para biocombustibles en el futuro. En particular, actualmente, se observa una menor presión sobre la voluntad de reemplazar los combustibles fósiles con biocombustibles, ya que otras energías renovables están creciendo rápidamente. Sin embargo, la biomasa es una fuente de moléculas interesantes para mejorar el rendimiento de los motores actuales y futuros. Los biocombustibles avanzados están en desarrollo y nuevos candidatos aparecen constantemente en la literatura.

3. Referencias

- [1] E. Henrich, N. Dahmen, E. Dinjus, J. Sauer, The Role of Biomass in a Future World without Fossil Fuels, *Chemie Ing. Tech.* 87 (2015) 1667–1685. doi:10.1002/cite.201500056.
- [2] Naciones Unidas, *La situación demográfica en el mundo*, Nueva York, 2014.
- [3] J.P. Clark, *Chemurgy*, in: *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, 3rd ed., 2004: pp. 553–564.
- [4] R.A. Sheldon, Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass, *J. Mol. Catal. A Chem.* 422 (2016) 3–12. doi:10.1016/j.molcata.2016.01.013.
- [5] D. Steinbach, A. Kruse, J. Sauer, Pretreatment technologies of lignocellulosic biomass in water in view of furfural and 5-hydroxymethylfurfural production- A review, *Biomass Convers. Biorefinery.* 7 (2017) 247–274. doi:10.1007/s13399-017-0243-0.
- [6] F.H. Isikgor, C.R. Becer, Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers, *Polym. Chem.* 6 (2015) 4497–4559. doi:10.1039/C5PY00263J.
- [7] J.H. Clark, Green chemistry for the second generation biorefinery—sustainable chemical manufacturing based on biomass, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007) 603–609. doi:10.1002/jctb.1710.
- [8] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited, *Green Chem.* 12 (2010) 539. doi:10.1039/b922014c.
- [9] P. Gallezot, Conversion of biomass to selected chemical products, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1538–1558. doi:10.1039/C1CS15147A.
- [10] E.J. Trigo, A. Mentaberry, E.J. Cap, A. Zelada, F. Villarreal, El potencial de la bioeconomía y las biorrefinerías en la Argentina, *Documento de Referencia: Argentina Innovadora 2020*, 2011.
- [11] J. Calzada, C. Molina, La industria del biodiesel en Argentina, *Inf. Sem. Bols. Comer. Rosario.* 1823 (2017) 1–5.
- [12] J. Calzada, F. Di Yenno, Capacidad de producción de etanol de Argentina no llega al 2 % de la de EE.UU., *Inf. Sem. Bols. Comer. Rosario.* 1813 (2017) 2–4.
- [13] L. Sandoval, K. Joseph, *Annual Biofuels Report: Argentina*, 2017.
- [14] K. Özdenkçi, C. De Blasio, H.R. Muddassar, K. Melin, P. Oinas, J. Koskinen, G. Sarwar, M. Järvinen, A novel biorefinery integration concept for lignocellulosic biomass, *Energy Convers. Manag.* 149 (2017) 974–987. doi:10.1016/j.enconman.2017.04.034.
- [15] W. Leitner, J. Klankermayer, S. Pischinger, H. Pitsch, K. Kohse-Höinghaus, Advanced Biofuels and Beyond: Chemistry Solutions for Propulsion and Production, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017) 5412–5452. doi:10.1002/anie.201607257.
- [16] M. González Prieto, F.A. Sánchez, S. Pereda, Thermodynamic model for biomass processing in pressure intensified technologies, *J. Supercrit. Fluids.* 96 (2015) 53–67. doi:10.1016/j.supflu.2014.08.024.
- [17] R.-J. van Putten, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. de Vries, Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources, *Chem. Rev.* 113 (2013) 1499–1597. doi:10.1021/cr300182k.
- [18] Y. Zu, P. Yang, J. Wang, X. Liu, J. Ren, G. Lu, Y. Wang, Efficient production of the liquid fuel 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over Ru/Co₃O₄ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 146 (2014) 244–248. doi:10.1016/j.apcatb.2013.04.026.
- [19] S. Nishimura, N. Ikeda, K. Ebitani, Selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-dimethylfuran (DMF) under atmospheric hydrogen pressure over carbon supported PdAu bimetallic catalyst, *Catal. Today.* 232 (2014) 89–98. doi:10.1016/j.cattod.2013.10.012.
- [20] L. Hu, L. Lin, S. Liu, Chemoselective Hydrogenation of Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural into the Liquid Biofuel 2,5-Dimethylfuran, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 9969–9978. doi:10.1021/ie5013807.
- [21] M. Chatterjee, T. Ishizaka, H. Kawanami, Hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural in

- supercritical carbon dioxide–water: a tunable approach to dimethylfuran selectivity, *Green Chem.* 16 (2014) 1543. doi:10.1039/c3gc42145g.
- [22] T.S. Hansen, K. Barta, P.T. Anastas, P.C. Ford, A. Riisager, One-pot reduction of 5-hydroxymethylfurfural via hydrogen transfer from supercritical methanol, *Green Chem.* 14 (2012) 2457. doi:10.1039/c2gc35667h.
- [23] F.M.A. Geilen, T. Vom Stein, B. Engendahl, S. Winterle, M.A. Liauw, J. Klankermayer, W. Leitner, Highly selective decarbonylation of 5-(hydroxymethyl)furfural in the presence of compressed carbon dioxide, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 6831–6834. doi:10.1002/anie.201007582.
- [24] K.L. Luska, J. Julis, E. Stavitski, D.N. Zakharov, A. Adams, W. Leitner, Bifunctional nanoparticle–SILP catalysts (NPs@SILP) for the selective deoxygenation of biomass substrates, *Chem. Sci.* 5 (2014) 4895–4905. doi:10.1039/C4SC02033B.
- [25] M. Chatterjee, K. Matsushima, Y. Ikushima, M. Sato, T. Yokoyama, H. Kawanami, T. Suzuki, Production of linear alkane via hydrogenative ring opening of a furfural-derived compound in supercritical carbon dioxide, *Green Chem.* 12 (2010) 779. doi:10.1039/b919810p.
- [26] P. Che, F. Lu, J. Zhang, Y. Huang, X. Nie, J. Gao, J. Xu, Catalytic selective etherification of hydroxyl groups in 5-hydroxymethylfurfural over H4SiW12O40/MCM-41 nanospheres for liquid fuel production, *Bioresour. Technol.* 119 (2012) 433–436. doi:10.1016/j.biortech.2012.06.001.
- [27] S. Alipour, H. Omidvarborna, D.-S. Kim, A review on synthesis of alkoxymethyl furfural, a biofuel candidate, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 71 (2017) 908–926. doi:10.1016/j.rser.2016.12.118.
- [28] Z. Yuan, Z. Zhang, J. Zheng, J. Lin, Efficient synthesis of promising liquid fuels 5-ethoxymethylfurfural from carbohydrates, *Fuel.* 150 (2015) 236–242. doi:10.1016/j.fuel.2015.02.020.
- [29] DIPPR801 -Database, *Thermophys. Prop. Database.* (2003).
- [30] S. Iqbal, X. Liu, O.F. Aldosari, P.J. Miedziak, J.K. Edwards, G.L. Brett, A. Akram, G.M. King, T.E. Davies, D.J. Morgan, D.K. Knight, G.J. Hutchings, Conversion of furfuryl alcohol into 2-methylfuran at room temperature using Pd/TiO₂ catalyst, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2280. doi:10.1039/c4cy00184b.
- [31] J.G. Stevens, R.A. Bourne, M. V. Twigg, M. Poliakoff, Real-time product switching using a twin catalyst system for the hydrogenation of furfural in supercritical CO₂, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 8856–8859. doi:10.1002/anie.201005092.
- [32] G. Seo, H. Chon, Hydrogenation of Furfural over Copper-Containing Catalysts, *J. Catal.* 67 (1981) 424–429.
- [33] R. Rao, A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions, *J. Catal.* 171 (1997) 406–419.
- [34] R.F. Perez, M.A. Fraga, Hemicellulose-derived chemicals: one-step production of furfuryl alcohol from xylose, *Green Chem.* 16 (2014) 3942. doi:10.1039/C4GC00398E.
- [35] A. Modak, A. Deb, T. Patra, S. Rana, S. Maity, D. Maiti, A general and efficient aldehyde decarbonylation reaction by using a palladium catalyst, *Chem. Commun.* 48 (2012) 4253. doi:10.1039/c2cc31144e.
- [36] W. Xu, Q. Xia, Y. Zhang, Y. Guo, Y. Wang, G. Lu, Effective Production of Octane from Biomass Derivatives under Mild Conditions, *ChemSusChem.* 4 (2011) 1758–1761. doi:10.1002/cssc.201100361.
- [37] R. Ramos, Z. Tišler, O. Kikhtyanin, D. Kubička, Towards understanding the hydrodeoxygenation pathways of furfural–acetone aldol condensation products over supported Pt catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 1829–1841. doi:10.1039/C5CY01422K.
- [38] W. Zhang, Y. Zhu, S. Niu, Y. Li, A study of furfural decarbonylation on K-doped Pd/Al₂O₃ catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 335 (2011) 71–81. doi:10.1016/j.molcata.2010.11.016.
- [39] C. Godawa, L. Rigal, A. Gaset, Palladium catalyzed hydrogenation of furan: optimization of production conditions for tetrahydrofuran, *Resour. Conserv. Recycl.* 3 (1990) 201–216.

- doi:10.1016/0921-3449(90)90018-Y.
- [40] K.L. Luska, A. Bordet, S. Tricard, I. Sinev, W. Grünert, B. Chaudret, W. Leitner, Enhancing the Catalytic Properties of Ruthenium Nanoparticle-SILP Catalysts by Dilution with Iron, *ACS Catal.* 6 (2016) 3719–3726. doi:10.1021/acscatal.6b00796.
- [41] J. Julis, W. Leitner, Synthesis of 1-Octanol and 1,1-Dioctyl Ether from Biomass-Derived Platform Chemicals, *Angew. Chemie.* 124 (2012) 1–6. doi:10.1002/ange.201203669.
- [42] E.D. Nikitin, A.P. Popov, N.S. Bogatishcheva, Y.G. Yatluk, Critical temperatures and pressures of straight-chain saturated dicarboxylic acids (C4 to C14), *J. Chem. Eng. Data.* 49 (2004) 1515–1520. doi:10.1021/je0498356.
- [43] E.C. Bingham, J.E. Hatfield, The association by the fluidity method of substances which are solid at ordinary temperatures, *J. Appl. Phys.* 6 (1935) 64–68. doi:10.1063/1.1745289.
- [44] U.G. Hong, H.W. Park, J. Lee, S. Hwang, J. Yi, I.K. Song, Hydrogenation of succinic acid to tetrahydrofuran (THF) over rhenium catalyst supported on H₂SO₄-treated mesoporous carbon, *Appl. Catal. A Gen.* 415–416 (2012) 141–148. doi:10.1016/j.apcata.2011.12.022.
- [45] R. Luque, J.H. Clark, K. Yoshida, P.L. Gai, Efficient aqueous hydrogenation of biomass platform molecules using supported metal nanoparticles on Starbons®, *Chem. Commun.* (2009) 5305. doi:10.1039/b911877b.
- [46] H. Uslu, A. Gök, Ş.I. Kirbaşlar, Phase equilibria of (water + levulinic acid + alcohol) ternary systems, *Fluid Phase Equilib.* 273 (2008) 21–26. doi:10.1016/j.fluid.2008.08.004.
- [47] F.M.A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer, W. Leitner, Selective and Flexible Transformation of Biomass-Derived Platform Chemicals by a Multifunctional Catalytic System, *Angew. Chemie.* 122 (2010) 5642–5646. doi:10.1002/ange.201002060.
- [48] J.-P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink, Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuels, *Angew. Chemie.* 122 (2010) 4581–4585. doi:10.1002/ange.201000655.
- [49] A. Voll, W. Marquardt, Benchmarking of next-generation biofuels from a process perspective, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 6 (2012) 292–301. doi:10.1002/bbb.1325.
- [50] J. Yanowitz, E. Christensen, R. McCormick, Utilization of renewable oxygenates as gasoline blending components, 2011.
- [51] R. a Bourne, J.G. Stevens, J. Ke, M. Poliakoff, Maximising opportunities in supercritical chemistry: the continuous conversion of levulinic acid to gamma-valerolactone in CO₂, *Chem. Commun.* 2 (2007) 4632–4634. doi:10.1039/b708754c.
- [52] M. Dahmen, W. Marquardt, Model-Based Design of Tailor-Made Biofuels, *Energy & Fuels.* 30 (2016) 1109–1134. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02674.
- [53] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels, *Green Chem.* 16 (2014) 516. doi:10.1039/c3gc41492b.
- [54] E. Christensen, A. Williams, S. Paul, S. Burton, R.L. McCormick, Properties and Performance of Levulinate Esters as Diesel Blend Components, *Energy & Fuels.* 25 (2011) 5422–5428. doi:10.1021/ef201229j.
- [55] E. Christensen, J. Yanowitz, M. Ratcliff, R.L. McCormick, Renewable Oxygenate Blending Effects on Gasoline Properties, *Energy & Fuels.* 25 (2011) 4723–4733. doi:10.1021/ef2010089.
- [56] I.T. Horváth, H. Mehdi, V. Fábos, L. Boda, L.T. Mika, γ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals, *Green Chem.* 10 (2008) 238–242. doi:10.1039/B712863K.

Capítulo 2. Modelo termodinámico para biorrefinerías

Existen numerosas rutas de conversión de biomasa en desarrollo en la actualidad, algunas son innovadoras mientras que otras constituyen mejoras a tecnologías ampliamente conocidas. A pesar de la gran diversidad de biomasa disponible, independientemente de su fuente, los procesos deben ser capaces de transformar carbohidratos, lípidos, aminoácidos, proteínas, celulosa o lignina. Las rutas de conversión pueden clasificarse en térmica, química y biológica/bioquímica. En la ruta térmica, la biomasa se procesa a alta temperatura en presencia o ausencia de oxígeno con el objeto de degradar su estructura. Por otro lado, la ruta biológica/bioquímica incluye una extensa variedad de reacciones químicas catalizadas por microorganismos o enzimas que convierten la materia prima fermentable (azúcares simples) en combustibles o productos de alto valor agregado. A pesar de que esta vía es generalmente más lenta que la térmica, las reacciones que se llevan a cabo producen menos subproductos o contaminantes permitiendo la obtención de productos específicos. Finalmente, las rutas químicas de conversión de biomasa en su mayoría involucran reacciones de deshidratación, hidrólisis y transesterificación que pueden favorecerse mediante el uso de catalizadores o pueden llevarse a cabo con solventes supercríticos [1]. Las Tablas 2.1 a 2.3 resumen las vías de reacción más desarrolladas y los compuestos involucrados en cada una de las tres rutas de conversión de biomasa comentada. Asimismo, las tablas informan los grupos funcionales que describen a cada familia de compuestos característicos. Como puede observarse, la gran variedad de compuestos presentes se reduce a diez familias: hidrocarburos, ésteres, éteres, alcoholes, ácido carboxílicos, aldehídos y cetonas, aminas, agua y gases. Esto implica que, además de los hidrocarburos típicos de las refinerías, en las biorrefinerías es posible encontrar todas las familias de compuestos orgánicos.

Tabla 2.1 Vía térmica de conversión de biomasa

Vía térmica	Compuestos	Grupos Funcionales
Gasificación y licuefacción [1-4]	Gases (hidrógeno, dióxido y monóxido de carbono, metano, nitrógeno)	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , N ₂
	Hidrocarburos (pentanos, hexano, octano, hexeno) (ciclopentano, ciclohexano, metil ciclohexano) (BTEX, alquil bencenos, naftenos)	CH _x , CH _x =CH _y cyCH _x , CH _x aCH, aCCH _x CH _x
Pirólisis [2-6]	Ácidos orgánicos (acético, 2-hidroxi butanoico, ácidos pentanoicos)	CH _x , COOH, OH
	Aldehídos y cetonas, lineales y cíclicas (acetona, glioxal, 2-butenal, 2-butanona, ciclopentanona)	CH _x , CH _x =CH _y , cy-CH _x , CHO, CO
	Esteres (2-propenyl acetate, metil butanoato)	CH _x , CH _x =CH _y , CH _x COO
	Furanos (furfural)	aCH, a(CH _x OCH _y), CHO
	Alcoholes y azúcares (metanol, etanol, levoglucosano)	CH _x , CH _x OH, cyCH _x , cyO
	Fenoles (cresol, xilenol y alquil fenoles)	aCH, aCCH _x , aCOH
	Eteres fenólicos (guaiacol, metil guaicol)	aCH, aCCH _x , aCOCH _x
	Derivados de hidrocarburos (2-metil-1,4-pentadieno, 2-hexeno)	CH _x , CH _x =CH _y

Tabla 2.2 Vía biológica/bioquímica de conversión de biomasa

Vía biológica/bioquímica	Compuestos	Grupos Funcionales
Digestión anaeróbica [7]	Gases (dióxido de carbono, metano)	CO ₂ , CH ₄ ,
	Ácidos orgánicos	CH _x , COOH
Fermentación [8-10]	Gases (dióxido de carbono, hidrógeno, metano, nitrógeno)	CO ₂ , H ₂ , CH ₄ , N ₂
	Alcoholes poli funcionales (etanol, butanol, glicerol, pentanol, hidroxifeniletanol)	CH _x , CH _x OH, aCH, aCOH
	Ácidos orgánicos (propanoico, pentanoico, succinico, hidroxifeniletanoico)	CH _x , COOH, aCH, a CH _x OH
	Furanos (furfural, hidroximetil furural)	aCH, a(CH _x OCH _y), COOH, CH _x , CH _x OH
	Cetonas (acetona)	CH _x , CH _x CO
	Aceites	CH _x , CH _x =CH _y , COOCH _x ,
Hidrólisis enzimática [11]	Azúcares y alcoholes (glucosa, xilosa, arabinosa, glicerol)	cyCH _x , cyO, cyCH _x OH, CH _x OH, CH _x
	Aminoácidos (glicina, ácido aspártico, serina, prolina)	COOH, CH _x NH ₂ , CH _x , CH _x OH, aCH, cyCH _x , cyCH _x NH
	Furanos (furfural, hidroximetilfurfural)	aCH, a(CH _x OCH _y), CHO, CH _x OH, CH _x
	Ácidos orgánicos (acético, 4-oxopentanoico, ácidos grasos)	CH _x , COOH, CH _x CO, CH _x =CH _y

Tabla 2.3 Vía química de transformación de biomasa

Vía química	Compuestos	Grupos Funcionales	
Agua supercrítica (hidrólisis) [12-14]	Azúcares (celobiosa, glucosa, fructosa)	cy-CH _x , cyO, CH _x OH	
	Alcoholes y poli alcoholes (etanol, xilosol, glicerol)	CH _x , CH _x OH	
	Glicol-aldehídos y furanos (glicol aldehído, hidroximetilfurfural, furfural)	aCH, a(CH _x OCH _y), CHO, CH _x OH, CH _x	
	Cetonas y ácidos orgánicos (butanona, ácido fórmico, ácido levulínico)	CH _x , COOH, CH _x CO	
	Aromáticos (BTEX, polifenoles, ácidos)	aCH, aCOH, aCCOOH, CH _x	
	Aminas (metil amina, etanol amina, etilamina)	CH _x , CH _x NH _y , CH _x OH	
	Aldehídos y cetonas (formaldehído, etanol, acetona)	CH _x , CH _x CO, CH _x OH	
	Aminoácidos (glicina, ácido aspártico, serina, prolina)	COOH, CH _x NH ₂ , CH _x , CH _x OH, cyCH _x , cyCH _x NH	
	Ácidos orgánicos (fórmico, acético, ácido málico, ácido glicólico, ácidos pirúvico y fumárico)	CH _x , CH _x CO, COOH, CH _x OH	
	Deshidratación [15,16]	Éteres cíclicos y azúcares (fructosa, THF, metil-THF, tetrahidropirano)	cyCH _x , cyO, cyCH _x OH
		Alcoholes y poli alcoholes (metanol, etanol, pentanodiol, hexanotriol, xilosol, glicerol)	CH _x , CH _x OH
Furanos (furfural, hidroximetil furfural, dimetil furanol)		aCH, a(CH _x OCH _y), CHO, CH _x , CH _x OH	
Gases (hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, metano, etano)		H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆	
Hidrocarburos (butano, pentano, hexano, octano)		CH _x	
Ácidos orgánicos (butanoico, pentanoico, hexanoico)		CH _x , COOH	
Cetonas (acetona, butanona, hexanona)		CH _x , CH _x CO	
Hidrólisis ácida [17]		Monosacáridos (glucosa, fructosa)	cyCH _x , cyO, cyCH _x OH
		Aromáticos polifuncionales (metoxi-hidroxi-benzaldehídos, ácido dihidrx benzoico, ácido metoxi-α-hidroxi-benzoacético)	aCH, aCOH, CH ₃ O, CHO,
		Ácidos orgánicos poli funcionales (acético, oxo-pentanoico, hidroxipropanoico, 2-butanodioico)	CH _x , COOH, CH _x OH, CH _x CO
	Ácidos furánicos (ácidos furancarboxílico, furanacético, hidroximetilfurancarboxílico)	aCH, a(CH _x OCH _y), COOH, CH _x , CH _x OH	
	Transesterificación [18-20]	Alcoholes (metanol, etanol, glicerol)	CH _x , CH _x OH
Mono, di y triglicéridos y ésteres		CH _x , COO, CH _x =CH _y , CH _x OH	
Ácidos grasos (ácidos linoleico, oleico, palmítico)		CH _x , COOH, CH _x =CH _y	

Cualquiera de los procesos listados en las Tablas 2.1 a 2.3 involucran mezclas que contienen compuestos órgano-oxigenados. El comportamiento de fases de estas mezclas es altamente no ideal debido a la presencia de efectos de asociación y solvatación. Además en procesos como gasificación o digestión anaeróbica se requiere el conocimiento de la solubilidad de gases en líquidos en un amplio rango de condiciones. Para el diseño de nuevas tecnologías, procesos y

productos innovadores como los biocombustibles avanzados es necesario contar con modelos termodinámicos capaces de predecir el equilibrio multifásico de estas mezclas complejas.

1. Modelado termodinámico en el contexto de biocombustibles

La termodinámica clásica establece que la condición necesaria de equilibrio de un sistema multifásico multicomponente se alcanza cuando la temperatura (T), la presión (P) y la fugacidad de cada componente (f_i) son idénticas en las fases presentes. Para efectuar cálculos de equilibrio de fases es necesario definir la funcionalidad matemática del coeficiente de fugacidad de cada compuesto i presente, bajo las condiciones del sistema. Los enfoques más difundidos para calcular el equilibrio de fases de mezclas son el $\gamma - \varphi$ (modelos de energía de Gibbs de exceso) y el $\varphi - \varphi$ (ecuaciones de estado). Dentro de los modelos $\gamma - \varphi$ los más populares son NRTL [21], UNIQUAC [22] y UNIFAC [23] (versión a contribución grupal de UNIQUAC). Estos modelos son particularmente atractivos por su simpleza matemática; sin embargo, su campo de aplicación está limitado a sistemas a baja presión, a diferencia de las ecuaciones de estado que son consistentes en todo el espacio de las variables composición, presión y temperatura. Es importante destacar que las tecnologías de alta presión cumplen un rol importante en el desarrollo de procesos regidos por los principios de la química verde y han sido aplicadas, por ejemplo, al procesamiento y fraccionamiento de productos naturales desde sus orígenes [24].

En el ámbito de combustibles derivados del petróleo, los modelos termodinámicos más utilizados son las ecuaciones de estado cúbicas como Soave-Redlich-Kwong [25] o Peng-Robinson [26]. Estos modelos simples permiten obtener una descripción precisa del equilibrio de fases de hidrocarburos a bajas y altas presiones, de forma rápida debido a sus robustas y bien establecidas técnicas de solución. El principal problema de las ecuaciones de estado clásicas aparece al momento de modelar mezclas binarias y multicomponente que incluyen compuestos polares. A pesar de la flexibilidad que otorgan las reglas de mezclado tipo G^E para el término atractivo como las propuestas por Hurón y Vidal [27] y Wong-Sandler [28], fallan en la descripción física de

las interacciones de tipo asociativo características de mezclas que forman enlaces tipo puente-H. Por esta razón, a pesar de poseer una gran habilidad para correlacionar sistemas binarios, no logran una correcta descripción predictiva del equilibrio de fases para sistemas ternarios [29] o en otros casos a penas logran una mejora marginal respecto de las reglas de mezclado clásicas [30,31]. En el trabajo de Gros y col. [32] se destaca la importancia de contar con una descripción adecuada de las fuerzas asociativas al momento de modelar, por ejemplo, la volatilidad relativa del agua en mezclas de etanol-propano. También se destaca la importancia de la contribución asociativa al modelar, con un único set de parámetros, sistemas multifásicos de hidrocarburos, tanto parafínicos como aromáticos, con agua, alcoholes, y/o fenol [33,34]. Por último, las ecuaciones de estado cúbicas, tipo PR y SRK, también presentan limitaciones para modelar mezclas constituidas por compuestos asimétricos en tamaño molecular [35], hecho típicamente encontrado en procesos de conversión de biomasa o procesamiento de productos naturales.

Respecto al diseño de biocombustibles, tanto para su síntesis y purificación, como para evaluar su potencial como combustibles, se requiere de un modelo termodinámico robusto capaz de describir el comportamiento de mezclas multicomponente que muestran equilibrio multifásico en un amplio rango de condiciones de presión y temperatura. Además, resulta valiosa la capacidad predictiva del modelo ya que continuamente aparecen nuevos químicos plataforma o biocombustibles obtenidos a partir de los diversos caminos de reacción, dada la amplia variedad de fuentes de biomasa. Cabe destacar que, tal como se introdujo en este capítulo, es característico en el procesamiento de biomasa la presencia de una gran variedad de compuestos órgano-oxygenados y agua, sinónimo de mezclas con una fuerte asociación molecular. Una alternativa superadora a las ecuaciones clásicas, son las ecuaciones de estado que incluyen un término asociativo para describir de forma específica las interacciones tipo puente hidrógeno que tienen lugar en moléculas como agua, alcoholes, ácidos o bien de solvatación entre moléculas como por ejemplo éteres y alcoholes o compuestos aromáticos y agua.

Al momento de describir fluidos con fuerzas atractivas fuertemente orientadas, la nueva generación de ecuaciones de estado más utilizadas aplican un enfoque basado en mecánica estadística conocido como teoría de perturbación de Wertheim [36,37]. Ecuaciones de estado como SAFT [38], GCA-EoS [29] y CPA-EoS [39] usan esta teoría para modelar el equilibrio de fases de mezclas que involucran tanto componentes polares como no-polares. Estos modelos son semi-empíricos, lo que significa que su base teórica no es suficiente como para predecir completamente propiedades termodinámicas. No obstante, luego de entrenarlos para la reproducción de datos experimentales, procedimiento comúnmente llamado *ajuste de parámetros*, son capaces de predecir el comportamiento de fases bajo las condiciones cercanas a la de los datos experimentales y en los mejores casos también extrapolar los mismos. Una alternativa que otorga mayor capacidad predictiva a las ecuaciones de estado con asociación es la contribución grupal. Este enfoque resulta atractivo ya que permite predecir el comportamiento de fases de sistemas no incluidos en la parametrización pero que están formados por grupos funcionales contemplados en el ajuste de parámetros del modelo. Algunas versiones son, por ejemplo, la GCA-EoS [32], la GC-PPC-SAFT [40,41] y la GC-SAFT-VR [42,43].

La contribución grupal es una opción particularmente atractiva en el contexto de biorrefinerías. A pesar de que el procesamiento de biomasa produce numerosas especies oxigenadas, todas pertenecen a ciertas familias de compuestos orgánicos como alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres, entre otros. Por lo tanto, todas las mezclas pueden ser descriptas por un número reducido de grupos funcionales como se mostró en las Tablas 2.1 a 2.3.

La Ecuación de Estado a Contribución Grupal con Asociación (GCA-EoS por su sigla en inglés) es la primera ecuación de estado con asociación que aplica el enfoque de contribución de grupos. En sus orígenes la GCA-EoS fue utilizada para modelar mezclas en procesos de deshidratación de etanol y obtención de productos naturales. En una segunda etapa, la GCA-EoS se extiende a la familia de aceites vegetales y derivados para aplicaciones vinculadas principalmente a la industria alimenticia. Estos antecedentes fueron de gran utilidad para modelar mezclas que involu-

cran biocombustibles de primera generación. Cotabarren y col. [44] presentan en su trabajo el modelado de mezclas involucradas en la producción y purificación de biodiesel a partir de aceite vegetal. Los parámetros obtenidos por los autores permiten correlacionar y predecir el equilibrio líquido-vapor (ELV) de mezclas de biodiesel y glicerol con metanol, etanol y agua. Junto a estos, también se incluyó el equilibrio líquido-líquido (ELL) de binarios de biodiesel con glicerol y agua y de ácidos láurico y esteárico con glicerol. Por otro lado, en una serie de trabajos de Soria y col. se presenta el modelado de mezclas de hidrocarburos lineales [34], ramificados [45] y cíclicos [46] con alcoholes y agua. Estos trabajos, en conjunto con el trabajo de Sánchez y col. [47], constituyen una herramienta de gran importancia para el modelado de procesos relacionados con la producción y purificación de bioetanol y predicción de propiedades de blends de alcohol con hidrocarburos.

En esta tesis se revisa la parametrización de la GCA-EoS de sistemas de CO₂ con las series homólogas de *n*-alcanos y alcoholes, desarrollando nuevas estrategias de parametrización que otorgan poder predictivo al modelo en mezclas multifásicas. Este sistema es de particular interés porque las tecnologías con CO₂ presurizado son ampliamente reconocidas por su carácter sustentable para el procesamiento de biomasa. Es muy frecuente que sistemas con CO₂ presenten inmiscibilidad en fase líquida, sobre todo en sistemas acuosos con compuestos orgánicos, también en mezclas de compuestos orgánicos polares con no-polares. La revisión propuesta en esta tesis sienta una base robusta para futuras extensiones del modelo para el desarrollo de tecnologías que utilicen CO₂ como solvente. Por otra parte, en lo que refiere específicamente a nuevos biocombustibles, se modelan compuestos derivados del furano por su potencial comprobado como la nueva generación de biocombustibles. Por último, también se trabajó en la extensión del modelo a compuestos polifuncionales con grupos funcionales éter y alcoholes. En particular, se parametrizó el modelo con mezclas conteniendo éteres con alcanos y alcoholes, que otorgan capacidad predictiva para modelar poliéteres y alcoxialcoholes. Esta última parametrización y la de compuestos furánicos fueron utilizadas para evaluar blends de combustibles con aditivos oxigenados, presentado en el último capítulo de esta tesis.

2. Ecuación de estado a contribución grupal con asociación: GCA-EoS

Existen tres formas comunes de formular una ecuación de estado: explícita en presión (P) como las ecuaciones de estado clásicas tipo SRK y PR; explícita en factor de compresibilidad, como por ejemplo la ecuación Virial; o cuantificando la energía de Helmholtz total del sistema (A). Esta última es una alternativa interesante debido a que permite calcular otras propiedades termodinámicas a partir de sus derivadas [48]:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} \quad 2.1$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, \mathbf{n}} \quad 2.2$$

$$\mu_i = - \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \quad 2.3$$

$$H = \frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)}_{V, \mathbf{n}} \quad 2.4$$

donde n es el número de moles, T la temperatura, P la presión, V el volumen total, S la entropía total del sistema, μ_i el potencial químico del compuesto i y H la entalpía total del sistema. Las variables resaltadas en negrita corresponden a magnitudes vectoriales. La GCA-EoS está formulada a partir de la energía de Helmholtz residual, A^R , cuya expresión está constituida por tres contribuciones, volumen libre (A^{vl}), atractiva (A^{att}) y asociativa (A^{asoc}):

$$A^R = A^{vl} + A^{at} + A^{asoc} \quad 2.5$$

Cada una de estas tres magnitudes representan contribuciones con un sentido físico específico para representar las propiedades termodinámicas del sistema. La expresión del coeficiente de fugacidad se obtiene derivando la energía de Helmholtz residual a volumen constante como se indica en la ecuación 2.6.

$$\ln \hat{\varphi}_i = \left(\frac{\partial(A^R/RT)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \ln(Z) \quad 2.6$$

2.1. Contribución repulsiva

La contribución de volumen libre, también llamada *repulsiva*, es el único término de la ecuación que describe a los constituyentes del sistema molecularmente, es decir, no por contribución de grupos. Este término es representado por la ecuación de Carnahan y Starling [49] extendida a mezclas de esferas rígidas por Boublik [50] y Mansoori y col. [51]. Su expresión matemática es:

$$\frac{A^{vl}}{RT} = 3 \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_3} (Y - 1) + \frac{\lambda_2^3}{\lambda_3^2} (Y^2 - Y - \ln Y) + n \ln Y \quad 2.7$$

donde Y representa la inversa del volumen libre adimensional y λ_1, λ_2 y λ_3 son la longitud, área y volumen de un mol de moléculas respectivamente, y se calculan a partir de las siguientes expresiones:

$$Y = \left(1 - \frac{\pi \lambda_3}{6V} \right)^{-1} \quad 2.8$$

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{NC} n_i d_i^k \quad (k = 1, 2, 3) \quad 2.9$$

en las que n_i es el número de moles del componente i , NC el número total de componentes en la mezcla, V el volumen total y d_i el diámetro de esfera rígida de la especie i . La ecuación 2.10 muestra la dependencia del d_i con la temperatura.

$$d_i = 1.065655 d_{c,i} \left[1 - 0.12 \exp\left(\frac{-2 T_{c,i}}{3 T}\right) \right] \quad 2.10$$

donde $T_{c,i}$ es la temperatura crítica del compuesto i y $d_{c,i}$ es su diámetro crítico.

Tal como se dijo más arriba, este término describe a los compuestos que constituyen a la mezcla de manera molecular. En principio, el modelo fue formulado de esta forma para obtener resultados precisos a la hora de calcular presiones de vapor de compuestos puros constituidos y parametrizados por contribución grupal [52]. No obstante, con el tiempo también se han desarrollado correlaciones empíricas para calcular diámetros críticos a contribución grupal. En resumen, existen varias alternativas para determinar este parámetro dependiendo de la naturaleza del compuesto. En el caso particular de compuestos moleculares (descritos por un solo grupo) y sin asociación, el d_c es usualmente calculado a partir de la temperatura y presión crítica del compuesto puro con la ecuación 2.11. Esta ecuación junto a las ecuaciones 2.12 y 2.13 garantizan la invariancia de las derivadas primera y segunda de la presión respecto del volumen [53].

$$d_c = 0.44718667 \cdot \sqrt[3]{\frac{R \cdot T_c}{P_c}} \quad 2.11$$

$$Z_c = 0.35895 \quad 2.12$$

$$g_c = 0.09927761 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{q^2 \cdot P_c} \quad 2.13$$

Por otro lado, para solventes descritos grupalmente es usual calcular el d_c a fin de representar un punto de saturación del compuesto puro. Empero existen componentes para los cuales no hay disponible información sobre su presión de vapor ni sus propiedades críticas, ya sea porque son muy poco volátiles y/o se descomponen a temperaturas moderadas. En estos casos es posible estimar el valor de d_c a contribución grupal a partir de correlaciones desarrolladas *ad hoc* para distintas familias de compuestos, como por ejemplo la propuesta por Espinosa y col. [35]. Esta correlación fue pensada originalmente para aceites, grasas y otros componentes de alto peso molecular. Por otro lado, Pereda y col. [54] sobre la base de la correlación anterior, proponen predecir el d_c a partir de la densidad de líquido saturado a 298 K. Esta correlación fue originalmente aplicada a líquidos iónicos, aunque también ha dado buenos resultados para otros compuestos poco volátiles [55].

2.2. Contribución atractiva

El término atractivo tiene en cuenta las llamadas fuerzas dispersivas entre grupos funcionales: interacciones de van der Waals, dipolo-dipolo y cuadrupolares. La contribución atractiva de la GCA-EoS es una expresión de tipo van der Waals combinada con una regla de mezclado dependiente de la densidad, basada en una versión a contribución grupal del modelo NRTL [21].

$$\frac{A^{\text{at}}}{RT} = -\frac{z}{2} \frac{\tilde{q}^2 g_m}{RTV} \quad 2.14$$

donde,

$$g_m = \sum_{i=1}^{NG} \theta_i \sum_{j=1}^{NG} \frac{\theta_j \tau_{ji} g_{ji}}{\sum_{k=1}^{NG} \theta_k \tau_{ki}} \quad 2.15$$

$$\tilde{q} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NG} n_i v_{ij} q_j \quad 2.16$$

z es el número de coordinación fijo en 10 [56], v_{ij} es el número de grupos j en la molécula i ; θ_i representa la fracción de superficie el grupo i y se calcula como:

$$\theta_j = \frac{1}{\tilde{q}} \sum_{i=1}^{NC} n_i v_{ij} q_j \quad 2.17$$

y q_j es el área relativa asignada al grupo j . Este parámetro se obtiene haciendo el cociente entre el área de van der Waals \mathcal{A}_i , y el área del segmento de referencia, \mathcal{A}_{ref} , cuyo valor es $2.5 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$.

$$q_i = \frac{\mathcal{A}_i}{\mathcal{A}_{\text{ref}}} \quad 2.18$$

Los valores de \mathcal{A}_i son determinados por técnicas de cristalografía y geometría molecular, tal como explica el trabajo de Bondi [57].

El parámetro τ_{ij} toma en cuenta las desviaciones a la regla de mezclado de soluciones regulares, esto es, mezclas en las que cada molécula percibe interacciones no uniforme de su entorno debido a que las mismas no están distribuidas de forma aleatoria en el seno del fluido (composición local). Este se define como:

$$\tau_{ij} = \exp\left(\alpha_{ij} \frac{\tilde{q} \Delta g_{ij}}{R T V}\right) \quad 2.19$$

en donde

$$\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{jj} \quad 2.20$$

siendo g_{ij} la energía de interacción por unidad de superficie entre los grupos i y j , y α_{ij} son denominados parámetros de no aleatoriedad, pudiendo ser asimétricos ($\alpha_{ij} \neq \alpha_{ji}$). La energía de interacción g_{ij} se calcula como

$$g_{ij} = k_{ij} \sqrt{g_{ii} g_{jj}} \quad (k_{ij} = k_{ji}) \quad 2.21$$

donde k_{ij} es llamado parámetro de interacción binaria, el cual es simétrico. Éste corrige las desviaciones a la regla de combinación que supone una media geométrica entre las energías de interacción de un grupo puro (g_{ii}). La dependencia con la temperatura de los parámetros g_{ii} y k_{ij} son:

$$g_{ii} = g_{ii}^* \left[1 + g'_{ii} \left(\frac{T}{T_i^*} - 1 \right) + g''_{ii} \ln \left(\frac{T}{T_i^*} \right) \right] \quad 2.22$$

$$k_{ij} = k_{ij}^* \left[1 + k'_{ij} \ln \left(\frac{2 T}{T_i^* + T_j^*} \right) \right] \quad 2.23$$

donde g_{ii}^* y k_{ij}^* representan la energía atractiva y el parámetro de interacción binaria evaluados a las temperaturas de referencia T^* y $(T_i^* + T_j^*)/2$, respectivamente. El parámetro T^* en general toma un valor universal de 600 K para grupos funcionales comunes. En cambio, para aquellos grupos que representan compuestos moleculares (gases o los primeros compuestos de cada

serie homologa), la T^* es la temperatura crítica del compuesto puro. Algunos compuestos moleculares con los que se trabaja en esta tesis son: agua (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), metanol ($MeOH$) y etanol ($EtOH$).

2.3. Contribución asociativa

Este término contempla la capacidad de asociación que tienen algunos componentes para formar complejos macromoleculares. El ejemplo clásico de este tipo de complejos es la formación de enlaces de tipo puente hidrógeno, como los que se forman en mezclas que contienen agua o alcoholes. Una mezcla en la cual sus componentes tienen capacidad de asociación contiene no solo monómeros de moléculas sino también grupos o conglomerados de moléculas, afectando de manera específica las propiedades termodinámicas del sistema [58]. Naturalmente, este término sólo está presente en mezclas que contienen componentes polares que posean una zona de la molécula cargada de manera positiva (usualmente un átomo de hidrógeno en unión covalente con un elemento electronegativo) y negativa (comúnmente un par de electrones libres en átomo electronegativo) como se esquematiza en la Figura 2.1.

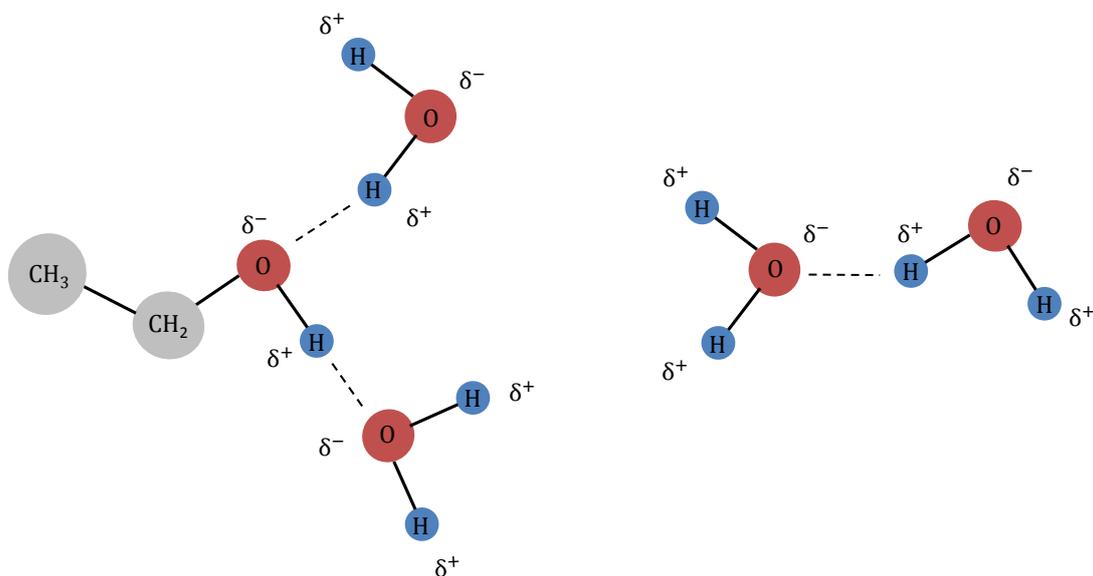


Figura 2.1 Esquema de interacción puente hidrógeno entre moléculas de agua y etanol (asociación cruzada) y entre moléculas de agua (autoasociación).

En el marco teórico de la GCA-EoS, el término asociativo es una formulación a contribución grupal de término asociativo que se plantea en la ecuación SAFT (siglas en inglés de *Statistical Associating Fluid Theory*) propuesta por Chapman y col. [38],

$$\frac{A^{\text{assoc}}}{RT} = \sum_{i=1}^{NGA} n_i^* \left[\sum_{k=1}^{M_i} \left(\ln X_{ki} - \frac{X_{ki}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad 2.24$$

donde NGA representa el número de grupos asociativos presentes en la mezcla, n_i^* el número de moles de grupo asociativo i , X_{ki} la fracción de grupo i no asociado a través del sitio k , y M_i es el número de sitios de asociación del grupo i . El número total de moles de grupo asociativo i es calculado a partir del número de grupos asociativos i presentes en la molécula m (v_{mi}^*) y el número total de moles de la especie m (n_m) a través de la siguiente expresión:

$$n_i^* = \sum_{m=1}^{NC} v_{mi}^* n_m \quad 2.25$$

Por su parte la fracción de grupos i no asociado al sitio k se calcula como lo indica la ecuación 2.26.

$$X_{ki} = \left(1 + \sum_{j=1}^{NGA} \sum_{l=1}^{M_j} \frac{n_j^* X_{lj} \Delta_{ki,lj}}{V} \right)^{-1} \quad 2.26$$

donde queda claramente expresado que la fracción no asociada X_{ki} también depende del volumen molar y de la fuerza de asociación, $\Delta_{ki,lj}$, cuya definición sigue la expresión 2.27:

$$\Delta_{ki,lj} = \kappa_{ki,lj} \left[\exp \left(\frac{\varepsilon_{ki,lj}}{RT} \right) - 1 \right] \quad 2.27$$

La fuerza de asociación entre el sitio k del grupo i y el sitio l del grupo j depende de la temperatura y de los parámetros de asociación, $\kappa_{ki,lj}$ y $\varepsilon_{ki,lj}$, los cuales representan el volumen y la energía de asociación, respectivamente.

3. Parametrización del modelo

Las tres contribuciones a la energía de Helmholtz del sistema descritas hasta acá cuentan con parámetros característicos. Los mismos se resumen en la Tabla 2.4 clasificados según el fenómeno físico que describen.

Tabla 2.4 Parámetros de la GCA-EoS

Contribución	Parámetro			Atributo
Volumen libre ^a	Compuesto puro	Diámetro de esfera rígida	d_c	Fijo ^c
		Temperatura crítica	T_c	Fija
Atractivo ^b	Grupo puro (binario)	Temperatura de referencia	T_i^*	Fijo
		Área superficial	q_i	Fijo
		Energía	$g_{ii}^*, g'_{ii}, g''_{ii}$	Ajustable
		Interacción energética	$k_{ij}^*, k'_{i,j}$	Ajustable
		No aleatoriedad	α_{ij}, α_{ji}	Ajustable
Asociativo ^b	Grupo puro (binario)	Energía de auto asociación	ε_{ik-lk}	Fijo
		Volumen de auto asociación	κ_{ik-ik}	Fijo
		Energía de asociación cruzada	ε_{ik-lj}	Regla combinación/Ajustable ^d
		Volumen de asociación cruzada	κ_{ik-lj}	Regla combinación/Ajustable ^d

^a término molecular, ^b término a contribución grupal, ^c calculado a partir del punto crítico para compuestos moleculares, de la densidad o datos de presión de vapor para compuestos descriptos a contribución grupal, ^d ajustados a datos binarios de compuestos que solvatan

La parametrización de un modelo multiparamétrico como la GCA-EoS es una tarea compleja. Como en todo modelo semi-empírico, la precisión alcanzada depende de la disponibilidad de datos experimentales, tanto de su cantidad y variedad, como de su calidad. También debe considerarse la aplicación para la que se requiere el modelo, identificando rango operativo de variables (presión, temperatura y composiciones) y el tipo de sistema. Esto último puede parecer sencillo pero en modelos a contribución grupal son diversos los sistemas alternativos que pueden dar soporte durante la parametrización. En el caso particular de modelos multiparamétricos, es fundamental el desarrollo de estrategias para obtener los parámetros adecuados, tal que, no sólo resulten válidos para correlacionar e interpolar datos, sino también extrapolar con buena capacidad predictiva. En el caso de usar contribución de grupos, dicha extrapolación no solo involucra las variables de campo sino también el salto a otros compuestos no considerados en la parametrización.

Previo a determinar los parámetros adecuados, se requiere definir grupos funcionales, muchos ya se encuentran definidos en trabajos previos. Sin embargo, en esta tesis se definieron nuevos grupos éter y furano, siguiendo los criterios generales propuestos por Wu y Sandler [59]: 1) el grupo funcional debe tener la misma geometría independiente de la molécula en la que aparezca, 2) cada átomo del grupo, y por lo tanto el grupo como un todo, debe tener la misma carga neta independiente de la molécula en la que se encuentre y, por último, 3) cada grupo funcional debe ser del menor tamaño posible de forma tal que la molécula pueda ser dividida en un conjunto de grupos eléctricamente neutros. En su trabajo, los autores determinan la carga de cada átomo en distintas moléculas y su geometría haciendo uso de cálculos *ab initio* basados en mecánica cuántica.

La definición de grupos asociativos generalmente es directa, ya que se puede identificar qué grupos tienen capacidad de formar unión puente hidrógeno. Sin embargo, existen casos en que no es intuitiva y requiere de una búsqueda exhaustiva de datos sobre comportamiento fisicoquímico de compuestos que contengan al grupo en cuestión, tanto propiedades macroscópicas como resultados de simulación molecular. Este último fue el caso enfrentado en el modelado de sistemas con CO₂, molécula reconocida como no polar en estado puro, no así en mezclas con compuestos polares.

Varios autores estudiaron la solvatación entre el CO₂ y alcoholes, particularmente interesante son los trabajos de Hemmaplardh y King [60], Coan y King [61] y Gupta y col. [62] quienes midieron el segundo coeficiente virial de compuestos que presentan autoasociación (agua, metanol y etanol) diluidos en diferentes solventes no polares (CO₂, N₂, H₂, He, Ar, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, N₂O). Los autores muestran que los segundos coeficientes viriales son más negativos en CO₂ que en los otros solventes lo que sugiere la existencia de interacciones de solvatación aún en fase gaseosa de baja densidad. Por otro lado Fulton y col. [63] midieron la fracción no asociada de alcoholes desde metanol hasta 1-dodecanol en etano y CO₂ supercrítico utilizando espectroscopia FT-IR. Encontraron que la fracción autoasociada de alcoholes es menor en CO₂ que en etano,

indicando nuevamente la existencia de un complejo CO_2 -alcohol. Además, varios autores [64][65][66] han estudiado esta interacción utilizando métodos *ab initio*. Específicamente, reportan evidencia de una interacción de solvatación tipo dador-aceptor de electrones (DAE) entre el átomo de carbono del CO_2 y los electrones del oxígeno del compuesto polar. Sin embargo, Saharay y col. [66] también reportan evidencia de formación de puente hidrógeno entre el etanol y CO_2 , pero mencionan que las interacciones de tipo DAE son favorecidas respecto al puente hidrógeno. El mismo resultado se obtuvo mediante estudios de simulación Monte Carlo de etanol en CO_2 supercrítico [67]. En base a estos indicios experimentales, el CO_2 se trata en esta tesis como una especie aceptora de electrones.

En la literatura se encuentran diversos trabajos que modelan CO_2 con ecuaciones de estado tipo SAFT [68][69][39] y que proponen modelarlo como compuesto asociativo [70][71][72][73]. Sin embargo, existe cierta incertidumbre a la hora de definir su estructura asociativa y el número de sitios activos. Algunos autores hacen el ejercicio de modelarlo con diferentes enfoques: una especie capaz de solvatar a través de 1 o 2 sitios o bien con distintos esquemas de asociación (2B, 3B, 4C ver Figura 2.2) buscando que sea el resultado alcanzado el que indique cual es la mejor estructura.

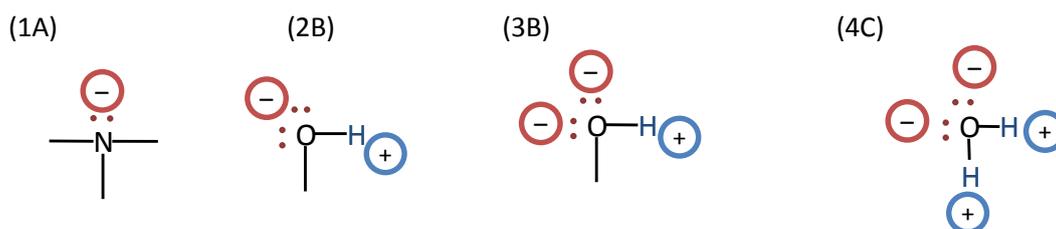


Figura 2.2 Esquemas asociativos. Adaptado de [53].

En este trabajo de tesis, previo a fijar el número de sitios de asociación del CO_2 (M_{CO_2}), se evaluó el efecto de este parámetro sobre la contribución asociativa a los coeficientes de fugacidad de una mezcla binaria de CO_2 + alcohol alifático a ambos extremos de dilución infinita. En estos casos particulares la contribución asociativa del factor de compresibilidad (Z^{asoc}) es despre-

ciable por lo tanto la expresión de la contribución asociativa de la GCA-EoS al coeficiente de fugacidad del componente j en la mezcla, $\hat{\varphi}_j^{\text{asoc}}$ se puede expresar mediante la ecuación 2.28 presentada en el trabajo de Soria y col. [45].

$$\ln \hat{\varphi}_j^{\text{asoc}} = \sum_{i=1}^{NGA} v_i^* \sum_{k=1}^{M_i} \ln X_{ki} \quad 2.28$$

De las ecuaciones 2.26 y 2.28, la contribución asociativa al coeficiente de fugacidad a dilución infinita del alcohol tiene la siguiente expresión:

$$\ln \hat{\varphi}_{\text{alcohol}}^{\text{asoc}, \infty} = \ln X_{\text{OH}(-)}^{\infty} = \ln \left(\frac{1}{1 + M_{\text{CO}_2} \Delta_{\text{cruz}} \rho_1} \right) \quad 2.29$$

donde $X_{\text{OH}(-)}^{\infty}$ es la fracción no asociada de los sitios electronegativos del grupo OH a dilución infinita y ρ_1 es la densidad del CO_2 puro. La fuerza de asociación cruzada entre el sitio negativo del hidroxilo y el sitio positivo del CO_2 se calcula como $\Delta_{\text{cruz}} = \kappa_{\text{cruz}} \left[\exp \left(\frac{\varepsilon_{\text{cruz}}}{RT} \right) - 1 \right]^1$.

Vale aclarar que, en el extremo de dilución infinita, el grupo alcohol está rodeado únicamente por CO_2 , el cual sólo posee sitios positivos. Por esta razón, la contribución del sitio positivo del OH se desvanece debido a que no puede encontrar sitios electronegativos en seno de la mezcla. Es importante notar que si se reemplaza Δ_{cruz} en la ecuación 2.29, siempre que el producto $M_{\text{CO}_2} \times \kappa_{\text{cruz}}$ se mantenga constante, la contribución asociativa al coeficiente de fugacidad a dilución infinita del alcohol no cambiara con distintos valores de M_{CO_2} , en tanto el valor del volumen de asociación se modifique acorde.

Por otro lado, la contribución asociativa al coeficiente de fugacidad a dilución infinita del CO_2 en alcohol es:

¹ Nótese que a fin de simplificar la notación, los cuatro subíndices que caracterizan la asociación fueron reemplazados por el subíndice “cruz”.

$$\ln \hat{\varphi}_{\text{CO}_2}^{\text{asoc}, \infty} = M_{\text{CO}_2} \ln X_{\text{CO}_2(+)}^{\infty} = M_{\text{CO}_2} \ln \left(\frac{1}{1 + X_{\text{OH}(-)}^{\text{puro}} \Delta_{\text{cruz}} \rho_2} \right) \quad 2.30$$

donde $X_{\text{CO}_2(+)}^{\infty}$ corresponde a la fracción no asociada de los sitios electropositivos del CO_2 a dilución infinita, ρ_2 es la densidad del alcohol puro y $X_{\text{OH}(-)}^{\text{puro}}$ es la fracción no-asociada del sitio electronegativo de OH. Por lo tanto, en este caso la contribución asociativa al logaritmo del coeficiente de fugacidad es proporcional a M_{CO_2} . De cualquier modo, el efecto de este parámetro es despreciable en este límite debido a que $X_{\text{CO}_2(+)}^{\infty}$ es cercano a uno. En otras palabras, los compuestos que presentan fuertes interacciones de tipo puente hidrógeno como los alcoholes se encuentran fuertemente auto-asociados en el límite de alta pureza, o sea $X_{\text{OH}(-)}^{\text{puro}}$ es cercano a cero. En este caso el efecto de M_{CO_2} es pequeño y fácil de corregir a través de pequeñas perturbaciones en los parámetros de interacción del término dispersivo de la ecuación de estado.

En conclusión, se observa que el efecto de utilizar distintos valores de M_{CO_2} puede compensarse durante la parametrización con un valor apropiado del volumen de asociación cruzada, κ_{cruz} , en aquellas mezclas binarias que presentan interacciones de tipo asociación cruzadas débiles. Como consecuencia, el CO_2 se modela en el Capítulo 3 como una especie capaz de solvatar como un aceptor de electrones. Además, el número de sitios de asociación de la molécula se fijó arbitrariamente en 2 debido a que un valor de 1 resultaba en un volumen de asociación OH/ CO_2 inusualmente elevado.

La deducción teórica desarrollada en los párrafos anteriores pretende demostrar que la calidad del ajuste puede ser independiente del número de sitios de asociación del CO_2 , cuando este es considerado como una especie solvatante. Los límites de dilución infinita suelen ser escenarios donde las no-idealidades se expresan con mayor claridad, además de que permiten simplificar las contribuciones asociativas para realizar la derivación anterior. Para evaluar el comportamiento del modelo fuera de dichos límites, luego de parametrizar los sistemas binarios de CO_2

con alcoholes (Capítulo 3), se comprobará el efecto del número de sitios de asociación en todo el rango de concentraciones.

Una vez definidos los grupos que conforman el sistema bajo estudio, la primera etapa en la parametrización del modelo consiste en la confección de una base de datos que incluya una gran cantidad de datos experimentales y de la mayor variedad posible. Esto es, presiones de vapor de compuestos puros, datos de ELV, ELL, equilibrio fluido supercrítico-líquido (ELFS) y puntos críticos, de todos los compuestos y sistemas binarios que incluyan los grupos a parametrizar. El siguiente paso es seleccionar el set de datos a correlacionar, es decir, aquellos datos a los que se ajusta el modelo. Los datos no incluidos en la parametrización sirven para verificar la calidad del ajuste, desafiando la capacidad predictiva de la parametrización lograda. Si existen datos que no son correctamente modelados con el set de parámetros encontrado, estos se deben incorporar a la correlación y realizar un nuevo ajuste de los parámetros.

La función objetivo a minimizar está dada por la ecuación 2.31.

$$\text{F.O.} = \sum_{i=1}^{\text{NSat}} e_{\text{sat},i}^2 + \sum_{i=1}^{\text{NEq}} e_{\text{eq},i}^2 \quad 2.31$$

donde NSat y NEq representan el número de datos de presión de saturación y equilibrio binario incluidos en la parametrización y $e_{\text{sat},i}$ y $e_{\text{eq},i}$ se calculan como:

$$e_{\text{sat},i}^2 = w_{\text{Psat}}^2 \left(1 - \frac{P_{\text{calc},i}^{\text{sat}}}{P_{\text{exp},i}^{\text{sat}}} \right)^2 \quad 2.32$$

$$e_{\text{eq},i}^2 = \text{IFL}_i w_{\text{Pi}}^2 (P_{\text{exp},i} - P_{\text{calc},i})^2 + (1 - \text{IFL}_i) w_{\text{xi}}^2 (x_{\text{exp},i} - x_{\text{calc},i})^2 \dots \quad 2.33$$

$$+ w_{\text{yi}}^2 (y_{\text{exp},i} - y_{\text{calc},i})^2$$

donde P es la presión, x e y la fracción molar de la fase líquida y vapor, respectivamente, y w_P , w_x y w_y son los factores de peso de los errores en P , x e y . IFL es una variable auxiliar cuyo valor

queda determinado por el tipo de cálculo flash que se emplee: 0 para un flash a T y P y 1 para cálculo de puntos de burbuja.

A lo largo del trabajo de tesis se han utilizado distintos métodos de cálculo para obtener el equilibrio termodinámico a fin de evaluar la función objetivo definida en la ecuación 2.33. Específicamente, se ha utilizado cálculo de punto de burbuja para datos de ELV, especificando T y composición del líquido. Por otro lado, en el caso de datos de ELL y ELFS se realiza un flash multifásico especificando composición de la alimentación, T y P . Además, los factores de peso de los datos experimentales se fijan idénticos a la inversa de su valor experimental, en el caso de datos cercanos al punto crítico, el factor de peso se incrementa en diez veces. Esta metodología permite alcanzar una mejor representación de los locus críticos de los sistemas correlacionados, sin ajustar específicamente curvas de puntos críticos. La función objetivo representada por la ecuación 2.31 es minimizada utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt con derivadas aproximadas por diferencias finitas, implementado en Fortran 77.

Son varios los enfoques propuestos en la literatura para parametrizar modelos termodinámicos. El que más abunda es el gobernado por el ajuste de datos de ELV o ELL, ya sea isobáricos o isotérmicos. Esto significa que tienen en cuenta escenarios particulares de un comportamiento de fases global. Es importante destacar que, en el contexto de conversión de biomasa, la inmiscibilidad en fase líquida y el comportamiento multifásico es usual. Por otra parte, la gran mayoría de los modelos SAFT son moleculares, lo que hace que cada binario sea ajustado en forma independiente. En cambio, en modelos que aplican un enfoque de contribución de grupos la parametrización de cada componente impacta sobre los restantes de la familia orgánica que se esté abordando. El enfoque a contribución de grupos tiene un desafío adicional que es predecir el comportamiento global de fases para una familia de compuestos con un único set de parámetros. Por ello, no sólo es necesario tener en cuenta las zonas de inmiscibilidad y curvas críticas del sistema que se está modelando, sino también cómo se transforman las mismas con el cambio de peso molecular de una dada familia de compuestos orgánicos. En este trabajo de tesis se

sientan las bases para una estrategia de parametrización robusta, utilizando información sobre la transformación del comportamiento de fases disponible para sistemas de CO₂ con las series homologas de alcanos y alcoholes normales.

3.1. Transformación del comportamiento de fases en series homologas

Los sistemas binarios se pueden clasificar en dos grandes grupos, aquellos en los que la línea crítica líquido-vapor que une las curvas de presión de vapor de los compuestos puros es continua y aquellos en la que es discontinua. Luego, las mezclas que caen dentro de cada grupo se clasifican dependiendo si ocurre separación entre fases líquidas, y en el caso de tener lugar, según las características de las líneas de equilibrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Una línea de tres fases termina cuando al menos dos de las tres fases se vuelven idénticas. Esto se indica como la intersección de una línea de tres fases con una línea crítica. Para el caso de un ELLV, si las dos fases líquidas se vuelven idénticas, la línea ELLV debe interceptarse con el locus crítico líquido-líquido. De forma similar, si la fase vapor se vuelve idéntica a una de las fases líquidas, la línea ELLV debe terminar en una línea crítica líquido-vapor. Las intersecciones se llaman punto crítico terminal superior (UCEP, por la sigla en inglés de *upper critical end point*) si ocurren en un máximo de temperatura sobre la línea ELLV, o punto crítico terminal inferior (LCEP por la sigla en inglés de *lower critical end point*) si se ubican en un mínimo de temperatura [74]. El número y tipo de líneas críticas y puntos finales críticos son los que distinguen las distintas clases de los diagramas propuestos por Konynenburg y Scott [75]. Las cinco categorías definidas por los autores cubren el comportamiento de la mayoría de los binarios estudiados experimentalmente, las mismas se presentan en la Figura 2.3.

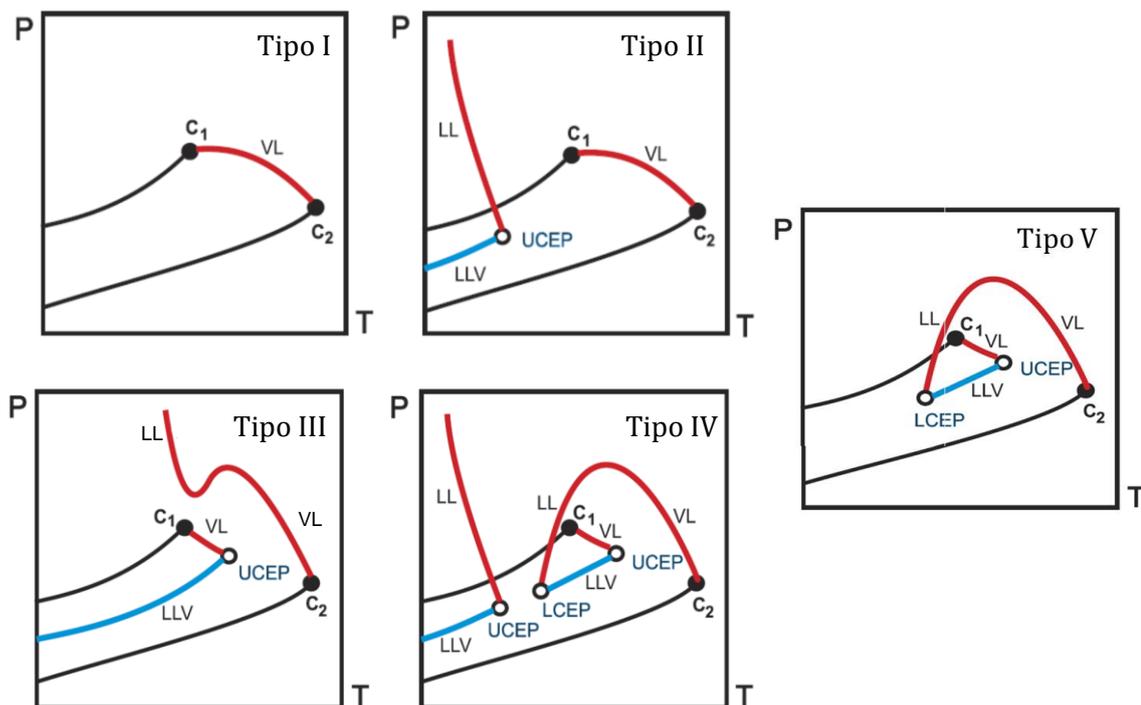


Figura 2.3 Proyección PT de los distintos tipos de comportamiento de fases de acuerdo a la clasificación de van Konynenburg y Scott [75]. Líneas rojas: líneas críticas, líneas azules: ELLV, líneas negras: presión de vapor de compuestos puros, c_1 y c_2 : punto crítico del compuesto 1 y 2, respectivamente. Adaptado de [76].

El comportamiento de fases Tipo I tiene lugar entre moléculas de tamaño similar e interacciones casi ideales, no presentan ELL, pero muchos sistemas pueden formar azeótropos [74]. A medida que aumenta la no idealidad de la mezcla aparece una región de ELL y al comportamiento de fases del binario se lo llama Tipo II. Los sistemas que presentan un comportamiento de fases Tipo II presentan un locus crítico continuo L-V que se extiende entre los puntos críticos de los compuestos puros. Además, la inmiscibilidad líquido-líquido a bajas temperaturas, da lugar a la aparición de una segunda línea crítica líquido-líquido también llamada temperatura crítica de solución superior (UCST, por la sigla en inglés de *upper critical solution temperature*), la cual comienza en la línea de equilibrio trifásico LLV como puede observarse en la Figura 2.3. El punto en la proyección P - T que corresponde a la intersección de la línea crítica LL con la línea de tres fases LLV es el UCEP. En la Figura 2.3 se muestra la línea crítica LL con una pendiente negativa, sin embargo, podría ser positiva o bien presentar un máximo o mínimo en temperatura. En muchos casos la aparición de una fase sólida obstruye la aparición de una separación de

fases líquida a baja temperatura. Cuando este es el caso, no estamos en condiciones de distinguir entre un sistema Tipo I, completamente miscible, y uno Tipo II. Por ejemplo, los binarios de CO_2 con alcanos de 6 a 12 carbonos presentan comportamiento de fases Tipo II pero con pentano la inmiscibilidad líquido-líquido es inhibida por la precipitación de CO_2 .

La principal característica del comportamiento de fases Tipo III es la existencia de inmiscibilidad líquida desde bajas temperaturas hasta el final de la existencia líquida del compuesto liviano cerca de su punto crítico. La línea crítica LV comienza desde su punto crítico hasta la línea de equilibrio LLV en el punto UCEP, en general, esta línea es corta debido a que la línea LLV usualmente se encuentra cercana a la curva de presión de vapor del compuesto más liviano. Esto indica como regla general que el UCEP está ubicado cerca del punto crítico del compuesto liviano. Cuanto mayor es la diferencia de volatilidades de los compuestos de la mezcla, más cerca se encuentra la línea LLV de la curva de presión de vapor del compuesto liviano. La línea crítica LV que comienza en el punto crítico del compuesto más pesado diverge a altas presiones.

El comportamiento Tipo IV es inusual, presenta separación de fases líquidas a bajas y altas temperaturas, pero la mezcla es completamente miscible en el rango de temperaturas intermedias. Como consecuencia el sistema presenta una línea crítica LL a baja temperatura que diverge a altas presiones y una línea crítica LV discontinua. Además, los sistemas con comportamiento de fases Tipo IV poseen dos UCEP y un LCEP debido a la discontinuidad de la línea de tres fases LLV.

Por último, en los sistemas de comportamiento de fases Tipo V, la línea crítica líquido-vapor que se origina en el punto crítico del compuesto pesado regresa a temperaturas y presiones bajas convirtiéndose en una línea de puntos críticos líquido-líquido que termina en el LCEP de la línea ELLV. Esta última se inicia en el punto crítico terminal inferior (LCEP) y termina en el punto crítico terminal superior (UCEP). Desde este último punto nace una línea crítica líquido-vapor que termina en el punto crítico del componente liviano.

El tipo de comportamiento de fases de una mezcla depende de las interacciones y asimetría de tamaño entre los componentes del binario. La Tabla 2.5 muestra el tipo de comportamiento de fases de varios solventes con las familias homologas de *n*-alcanos y *n*-alcoholes. En particular el CO₂, muestra la misma transición para ambas familias, esto es I → II → IV → III, a medida que la cadena hidrocarbonada aumenta [77].

Tabla 2.5 Comportamiento de fases de las series homólogas de *n*-alcanos y *n*-alcoholes con solventes verdes (adaptado de [77])

Solvente	Tipo I	Tipo II	Tipo IV	Tipo V	Tipo III
<i>n-alcanos</i>					
CO ₂	C ₁ -C ₆ *	C ₇ -C ₁₂	C ₁₃		C ₁₄ -C ₃₂
etano	C ₁ -C ₁₇			C ₁₈ -C ₂₃	C ₂₄ -C ₂₈
propano	C ₁ -C ₂₉			C ₃₀ -C ₅₀	C ₆₀
<i>alcoholes</i>					
CO ₂	C ₁ -C ₂	C ₃ -C ₄	C ₅		C ₆ -C ₁₄
etano				C ₁ -C ₁₀	C ₁₀ -C ₁₆
propano	C ₁ -C ₁₆			C ₁₇ -C ₂₆	

* la precipitación de CO₂ sólido interfiere con el equilibrio líquido-líquido de baja temperatura

La estrategia de parametrización propuesta consiste en identificar un set de parámetros que permita describir el equilibrio de fases multifásico de binarios de una serie homóloga reproduciendo de forma correcta la transformación del comportamiento de fases a medida que se incrementa el peso molecular del segundo compuesto dentro de la serie. Esta estrategia no es sencilla debido a que el comportamiento de toda la serie homóloga debe ser descrito con el mismo set de parámetros, modificando únicamente el número de grupos funcionales.

4. Referencias

- [1] K. Srirangan, L. Akawi, M. Moo-Young, C.P. Chou, Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources, *Appl. Energy*. 100 (2012) 172–186.
- [2] S.N. Naik, V. V Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai, Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 578–597. doi:10.1016/j.rser.2009.10.003.
- [3] M. Balat, M. Balat, E. Kirtay, H. Balat, Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals . Part 1 : Pyrolysis systems, *Energy Convers. Manag.* 50 (2009) 3147–3157. doi:10.1016/j.enconman.2009.08.014.
- [4] P. Mckendry, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 47–54.
- [5] M. Bertero, G. de la Puente, U. Sedran, Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning, *Fuel*. 95 (2012) 263–271. doi:10.1016/j.fuel.2011.08.041.

- [6] M. Bertero, H.A. Gorostegui, C.J. Orrabalis, C.A. Guzmán, E.L. Calandri, U. Sedran, Characterization of the liquid products in the pyrolysis of residual chañar and palm fruit biomasses, *Fuel*. 116 (2014) 409–414. doi:10.1016/j.fuel.2013.08.027.
- [7] A.J. Ward, D.M. Lewis, F.B. Green, Anaerobic digestion of algae biomass: A review, *Algal Res.* 5 (2014) 204–214. doi:10.1016/j.algal.2014.02.001.
- [8] L.A. Hazelwood, J.-M. Daran, A.J.A. van Maris, J.T. Pronk, J.R. Dickinson, The Ehrlich Pathway for Fusel Alcohol Production: a Century of Research on *Saccharomyces cerevisiae* Metabolism, *Appl. Environmental Microbiol.* 74 (2008) 2259–2266. doi:10.1128/AEM.02625-07.
- [9] S. Apprich, Ö. Tirpanalan, J. Hell, M. Reisinger, S. Böhmendorfer, S. Siebenhandl-Ehn, S. Novalin, W. Kneifel, Wheat bran-based biorefinery 2: Valorization of products, *LWT - Food Sci. Technol.* 56 (2014) 222–231. doi:10.1016/j.lwt.2013.12.003.
- [10] E. Sydney Bittencourt, C. Larroche, A.C. Novak, R. Nouaille, S.J. Sarma, K.S. Brar, L.A.J. Letti, V.T. Soccol, C.R. Soccol, Economic process to produce biohydrogen and volatile fatty acids by a mixed culture using vinasse from sugarcane ethanol industry as nutrient source, *Bioresour. Technol.* 159 (2014) 380–386. doi:10.1016/j.biortech.2014.02.042.
- [11] M. Reisinger, Ö. Tirpanalan, M. Prückler, F. Huber, W. Kneifel, S. Novalin, Wheat bran biorefinery – A detailed investigation on hydrothermal and enzymatic treatment, *Bioresour. Technol.* 144 (2013) 179–185. doi:10.1016/j.biortech.2013.06.088.
- [12] A.A. Castro Vega, L.I. Rodríguez Varela, J.J. Díaz Velásquez, Subcritical hydrothermal conversion of organic wastes and biomass. Reaction pathways, *Rev. Ing. E Investig.* 27 (2007) 41–50.
- [13] A. Molino, M. Migliori, F. Nanna, P. Tarquini, G. Braccio, Semi-continuous biomass gasification with water under sub critical conditions, *Fuel*. 112 (2013) 249–253.
- [14] A. Molino, M. Migliori, F. Nanna, Glucose gasification in near critical water conditions for both syngas production and green chemicals with a continuous process, *Fuel*. 115 (2014) 41–45.
- [15] Y. Román-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, J.A. Dumesic, Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates, *Nature*. 21 (2007) 982–986. doi:10.1038/nature05923.
- [16] N. Li, G.A. Tompsett, T. Zhang, J. Shi, C.E. Wyman, G.W. Huber, Renewable gasoline from aqueous phase hydrodeoxygenation of aqueous sugar solutions prepared by hydrolysis of maple wood, *Green Chem.* 13 (2011) 91–101. doi:10.1039/c0gc00501k.
- [17] C. Luo, D.L. Brink, H.W. Blanch, Identification of potential fermentation inhibitors in conversion of hybrid poplar hydrolyzate to ethanol, *Biomass and Bioenergy*. 22 (2002) 125–138.
- [18] S. Saka, D. Kusdiana, Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*. 80 (2001) 225–231.
- [19] G. Soto, A.R. Vélez, P.E. Hegel, G.D.B. Mabe, S. Pereda, Fatty acids recovery from vegetable oil wet sludge by supercritical alcoholysis, *J. Supercrit. Fluids*. 79 (2013) 62–66.
- [20] A. Velez, G. Soto, P. Hegel, G. Mabe, S. Pereda, Continuous production of fatty acid ethyl esters from sunflower oil using supercritical ethanol, *Fuel*. 97 (2012) 703–709. doi:10.1016/j.fuel.2012.02.024.
- [21] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [22] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.* 21 (1975) 116–128. doi:10.1002/aic.690210115.
- [23] Å. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC, 1st ed., ELSEVIER, 1977.
- [24] J.M. Del Valle, J.C. De la Fuente, D.A. Cardarelli, Contributions to supercritical extraction of vegetable substrates in Latin America, *J. F.* 67 (2005) 35–57. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.05.051.
- [25] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem.*

- Eng. Sci. 27 (1972) 1197–1203. doi:10.1016/0009-2509(72)80096-4.
- [26] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59–64. doi:10.1021/i160057a011.
- [27] M.-J. Huron, J. Vidal, New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 3 (1979) 255–271. doi:10.1016/0378-3812(79)80001-1.
- [28] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, *AIChE J.* 38 (1992) 671–680. doi:10.1002/aic.690380505.
- [29] M.S. Zabaloy, G.D.B. Mabe, S.B. Bottini, E.A. Brignole, Vapor liquid equilibria in ternary mixtures of water-alcohol-non polar gases, *Fluid Phase Equilib.* 83 (1993) 159–166. doi:10.1016/0378-3812(93)87018-V.
- [30] R.P. Danner, P.A. Gupte, Density dependent local composition models: an interpretive review, *Fluid Phase Equilib.* 29 (1986) 415–430. doi:10.1016/0378-3812(86)85040-3.
- [31] P.A. Gupte, T.E. Daubert, A study of density-dependent local composition mixing rules for prediction of multicomponent phase equilibria, *Fluid Phase Equilib.* 59 (1990) 171–193. doi:10.1016/0378-3812(90)85033-7.
- [32] H.P. Gros, S.B. Bottini, E.A. Brignole, A group contribution equation of state for associating mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 116 (1996) 537–544. doi:10.1016/0378-3812(95)02928-1.
- [33] S. Espinosa, M.S. Díaz, T. Fornari, Extension of the group contribution associating equation of state to mixtures containing phenol, aromatic acid and aromatic ether compounds, *Fluid Phase Equilib.* 231 (2005) 197–210. doi:10.1016/j.fluid.2005.02.007.
- [34] T.M. Soria, F.A. Sánchez, S. Pereda, S.B. Bottini, Modeling alcohol+water+hydrocarbon mixtures with the group contribution with association equation of state GCA-EoS, *Fluid Phase Equilib.* 296 (2010) 116–124. doi:10.1016/j.fluid.2010.02.040.
- [35] S. Espinosa, S.B. Bottini, E.A. Brignole, Process Analysis and Phase Equilibria for the Removal of Chemicals from Fatty Oils Using Near-Critical Solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3024–3033. doi:10.1021/ie000014d.
- [36] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics, *J. Stat. Phys.* 35 (1984) 19–34. doi:10.1007/BF01017362.
- [37] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites, *J. Stat. Phys.* 42 (1986) 459–476. doi:10.1007/BF01127721.
- [38] W.G.W.G. Chapman, K.E.K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids, *Fluid Phase Equilib.* 52 (1989) 31–38. doi:10.1016/0378-3812(89)80308-5.
- [39] G.M. Kontogeorgis, E.C. Voutsas, I. V. Yakoumis, D.P. Tassios, An Equation of State for Associating Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 4310–4318. doi:10.1021/ie9600203.
- [40] D. Nguyen-Huynh, T.K.S. Tran, S. Tamouza, J.P. Passarello, P. Tobaly, J.C. De Hemptinne, Modeling phase equilibria of asymmetric mixtures using a group-contribution SAFT (GC-SAFT) with a kij correlation method based on London's theory. 2. Application to binary mixtures containing aromatic hydrocarbons, n-alkanes, CO₂, N₂, and H₂S, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8859–8868. doi:10.1021/ie071644j.
- [41] J. Rozmus, J.-C.C. de Hemptinne, P. Mougin, Application of GC-PPC-SAFT EoS to amine mixtures with a predictive approach, *Fluid Phase Equilib.* 303 (2011) 15–30. doi:10.1016/j.fluid.2010.12.009.
- [42] M.C. dos Ramos, C. McCabe, On the prediction of ternary mixture phase behavior from the GC-SAFT-VR approach: 1-Pentanol+dibutyl ether+n-nonane, *Fluid Phase Equilib.* 302 (2011) 161–168. doi:10.1016/j.fluid.2010.11.003.
- [43] C. McCabe, A. Gil-Villegas, G. Jackson, F. Del Rio, The Thermodynamics of heteronuclear molecules formed from bonded square-well (BSW) segments using the SAFT-VR approach, *Mol. Phys.* 97 (1999) 551–558. doi:10.1080/00268977400101101.
- [44] N.S. Cotabarren, P.E. Hegel, S. Pereda, Thermodynamic model for process design, simulation and optimization in the production of biodiesel, *Fluid Phase Equilib.* 362 (2014) 108–112. doi:10.1016/j.fluid.2013.09.019.

- [45] T.M. Soria, A.E. Andreatta, S. Pereda, S.B. Bottini, Thermodynamic modeling of phase equilibria in biorefineries, *Fluid Phase Equilib.* 302 (2011) 1–9. doi:10.1016/j.fluid.2010.10.029.
- [46] T.M. Soria, F.A. Sánchez, S. Pereda, S.B. Bottini, Modeling the phase behavior of cyclic compounds in mixtures of water, alcohols and hydrocarbons, *Fluid Phase Equilib.* 361 (2014) 116–129. doi:10.1016/j.fluid.2013.10.023.
- [47] F.A. Sánchez, S. Pereda, E.A. Brignole, GCA-EoS: A SAFT group contribution model—Extension to mixtures containing aromatic hydrocarbons and associating compounds, *Fluid Phase Equilib.* 306 (2011) 112–123.
- [48] M.L. Michelsen, J.M. Mollerup, An Outline of the Classical Thermodynamics, in: E.H. Stenby (Ed.), *Thermodyn. Model. Fundam. Comput. Asp.*, 2nd ed., Holte, 2007: pp. 1–59.
- [49] N.F. Carnahan, K.E. Starling, Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 635–636. doi:10.1063/1.1672048.
- [50] T. Boublík, Hard-Sphere Equation of State, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 471–472. doi:10.1063/1.1673824.
- [51] G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, T.W. Leland, T.W. Leland Jr., Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 1523–1525. doi:10.1063/1.1675048.
- [52] S. Skjold-Jørgensen, Gas solubility calculations. II. Application of a new group-contribution equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 16 (1984) 317–351. doi:10.1016/0378-3812(84)80005-9.
- [53] F.A. Sánchez, *Ingeniería de Equilibrio de Fases en Biorrefinerías*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, 2013.
- [54] S. Pereda, S. Raeissi, A.E. Andreatta, S.B. Bottini, M. Kroon, C.J. Peters, Modeling gas solubilities in imidazolium based ionic liquids with the [Tf₂N] anion using the GC-EoS, *Fluid Phase Equilib.* 409 (2016) 408–416. doi:10.1016/j.fluid.2015.10.037.
- [55] F.A. Sánchez, T.M. Soria, S. Pereda, A.H. Mohammadi, D. Richon, E.A. Brignole, Phase Behavior Modeling of Alkyl - Amine + Water Mixtures and Prediction of Alkane Solubilities in Alkanolamine Aqueous Solutions with Group Contribution with Association Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7085–7092. doi:10.1021/ie100421m.
- [56] Å. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapor-liquid equilibria using UNIFAC. A group contribution method, in: H. Renon (Ed.), *Fluid Phase Equilib.*, 1st ed., Elsevier Ltd, Amsterdam, 1977: pp. 27–64. doi:10.1016/0378-3812(77)80014-9.
- [57] A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441–451. doi:10.1021/j100785a001.
- [58] R.J. Elliott, C.T. Lira, *Molecular Association and Solvation*, in: *Introd. Chem. Eng. Thermodyn.*, 1st ed., Prentice Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ, 1999: pp. 529–573.
- [59] H.S. Wu, S.I. Sandler, Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods. 1. Theory and the basis for group identifications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 881–889. doi:10.1021/ie00053a010.
- [60] B. Hemmaplardh, A.D. King, Solubility of methanol in compressed nitrogen, argon, methane, ethylene, ethane, carbon dioxide, and nitrous oxide. Evidence for association of carbon dioxide with methanol in the gas phase, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 2170–2175. doi:10.1021/j100659a018.
- [61] A.D. King, C.R. Coan, Solubility of water in compressed carbon dioxide, nitrous oxide, and ethane. Evidence for hydration of carbon dioxide and nitrous oxide in the gas phase, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1857–1862. doi:10.1021/ja00737a004.
- [62] S.K. Gupta, R.D. Lesslie, A.D. King, Solubility of alcohols in compressed gases. Comparison of vapor-phase interactions of alcohols and homomorphic compounds with various gases. I. Ethanol in compressed helium, hydrogen, argon, methane, ethylene, ethane, carbon dioxide, and nitrous oxide, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 2011–2015. doi:10.1021/j100635a020.
- [63] J.L. Fulton, G.G. Yee, R.D. Smith, Hydrogen Bonding of Simple Alcohols in Supercritical

- Fluids, in: 1992: pp. 175–187. doi:10.1021/bk-1992-0514.ch014.
- [64] A.J. Cox, T.A. Ford, L. Glasser, Ab initio molecular orbital calculations of the infrared spectra of interacting water molecules. Part 4. Interaction energies and band intensities of the complexes of water with carbon dioxide and nitrous oxide, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 312 (1994) 101–108. doi:10.1016/S0166-1280(09)80011-0.
- [65] Y. Danten, T. Tassaing, M. Besnard, Vibrational Spectra of CO₂-Electron Donor–Acceptor Complexes from ab Initio, *J. Phys. Chem. A.* 106 (2002) 11831–11840. doi:10.1021/jp021598v.
- [66] M. Saharay, S. Balasubramanian, Electron Donor–Acceptor Interactions in Ethanol–CO₂ Mixtures: An Ab Initio Molecular Dynamics Study of Supercritical Carbon Dioxide, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 3782–3790. doi:10.1021/jp053839f.
- [67] W. Xu, J. Yang, Y. Hu, Microscopic Structure and Interaction Analysis for Supercritical Carbon Dioxide–Ethanol Mixtures: A Monte Carlo Simulation Study, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 4781–4789. doi:10.1021/jp810193b.
- [68] S.H. Huang, M. Radosz, L. Cited, Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1994–2005.
- [69] D. Nguyen-Huynh, J.P. Passarello, P. Tobaly, J.C. De Hemptinne, Modeling phase equilibria of asymmetric mixtures using a group-contribution SAFT (GC-SAFT) with a kij correlation method based on London's theory. 1. Application to CO₂ + n-Alkane, methane + n-alkane, and ethane + n-alkane systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8847–8858. doi:10.1021/ie071643r.
- [70] C.J. Gregg, F.P. Stein, M. Radosz, Phase Behavior of Telechelic Polyisobutylene in Subcritical and Supercritical Fluids. 4. SAFT Association Parameters from FTIR for Blank, Monohydroxy, and Dihydroxy PIB 200 in Ethane, Carbon Dioxide, and Chlorodifluoromethane, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 1167–1175. doi:10.1021/jp983157a.
- [71] D. NguyenHuynh, J.-P.P. Passarello, J.-C.C. de Hemptinne, F. Volle, P. Tobaly, Simultaneous modeling of VLE, LLE and VLLE of CO₂ and 1,2,3 and 4 alkanol containing mixtures using GC-PPC-SAFT EOS, *J. Supercrit. Fluids.* 95 (2014) 146–157. doi:10.1016/j.supflu.2014.07.022.
- [72] M.B. Oliveira, A.J. Queimada, G.M. Kontogeorgis, J.A.P. Coutinho, Evaluation of the CO₂ behavior in binary mixtures with alkanes, alcohols, acids and esters using the Cubic-Plus-Association Equation of State, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2011) 876–892. doi:10.1016/j.supflu.2010.09.036.
- [73] I. Tsvintzelis, G.M. Kontogeorgis, M.L. Michelsen, E.H. Stenby, Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part II: Binary mixtures with CO₂, *Fluid Phase Equilib.* 306 (2011) 38–56. doi:10.1016/j.fluid.2011.02.006.
- [74] J.P. O'Connell, J.M. Haile, Phase Diagrams for Real Systems, in: C.U. Press (Ed.), *Thermodyn. Fundam. Appl.*, New York, 2005: pp. 366–414.
- [75] P.H. V. Konynenburg, R.L. Scott, Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 298 (1980) 495–540. doi:10.1098/rsta.1980.0266.
- [76] M. Gençaslan, M. Keskin, Investigation of critical lines and global phase behavior of unequal size of molecules in binary gas–liquid mixtures in the combined pressure–temperature–concentration planes around the van Laar point, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* 457 (2016) 454–464. doi:10.1016/j.physa.2016.03.114.
- [77] S. Pereda, E.A. Brignole, Ingeniería del Equilibrio entre fases, *An. Acad. Nac. Cs. Ex., Fís. Y Nat.* 66 (2014) 95–121.

Capítulo 3. Modelado del equilibrio de fases de sistemas binarios de CO₂ con las series homólogas de *n*-alcanos y *n*-alcoholes

La conversión de biomasa genera mezclas complejas con alto contenido de oxígeno que debe ser removido para producir combustibles. Por ello, en una gran proporción los biocombustibles resultan el producto de una o múltiples reacciones de hidrogenación. En este contexto, el uso de fluidos supercríticos constituye una oportunidad interesante para combinar procesos de reacción y separación. Son diversos los ejemplos de reacciones de hidrogenación intensificadas con el uso de fluidos supercríticos [1,2] que, bajo condiciones apropiadas, eliminan resistencias a la transferencia de masa típicamente presente en reacciones gas-líquido catalizadas por un sólido. En los ejemplos más favorables, el tamaño de los equipos disminuye notablemente, reduciendo los costos de producción. Hecho vital para impulsar el desarrollo industrial de biocombustibles avanzados.

El CO₂ es el solvente por excelencia en tecnologías intensificadas por presión o supercríticas. En particular, el CO₂ tiene una temperatura crítica cercana a la temperatura ambiente, no es inflamable ni tóxico, es inerte y barato. En estas tecnologías, generalmente se utilizan alcoholes como co-solvente para incrementar la solubilidad de los compuestos polares en CO₂ [3,4].

El modelado del equilibrio de fases de mezclas de alcanos y alcoholes con CO₂ es un desafío para cualquier ecuación de estado. La tarea es aún más compleja para modelos a contribución grupal que deben utilizar un único set de parámetros para describir el comportamiento de fases de los binarios de toda la serie homóloga. La no idealidad de la mezcla afecta fuertemente el comportamiento de fases del binario, causando transformaciones del tipo de comportamiento de fases a medida que se incrementa el peso molecular del *n*-alcano/*n*-alcohol. De acuerdo con la clasifica-

ción de van Konynenburg y Scott [5], las mezclas binarias de CO₂ con *n*-alcanos desde *n*-heptano hasta *n*-undecano presentan un comportamiento de fases Tipo II, el binario CO₂ con *n*-tridecano es Tipo IV y los binarios con alcanos de mayor peso molecular son Tipo III. Peters y col. [6–11] demostraron experimentalmente que aquellos sustratos capaces de auto-asociar desplazan esta transición a sustratos de menor peso molecular, siendo mayor el desplazamiento cuanto mayor sea la asociación. Respecto de los binarios de CO₂ con la serie homóloga de *n*-alcohol, los binarios hasta butanol son Tipo II, la transición ocurre en pentanol, cuyo binario es Tipo IV, y para alcoholes de mayor peso molecular las mezclas con CO₂ presentan un comportamiento Tipo III [12]. Raeissi y col. [13] presentan una discusión detallada de estas transformaciones basada en información experimental. La Figura 3.1 presenta las proyecciones presión-temperatura (*PT*) y composición-temperatura (*xT*) de los comportamientos de fases Tipo II, IV y III de la clasificación de van Konynenburg y Scott.

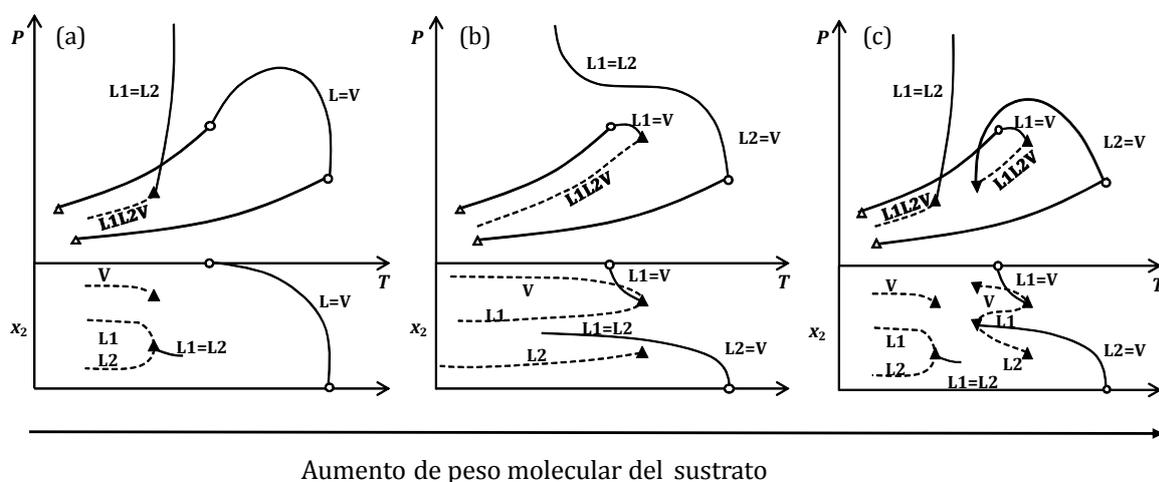


Figura 3.1 Tipos de comportamiento de fases que presentan los binarios de CO₂ con la serie homóloga de *n*-alcanos y *n*-alcoholes de acuerdo con la clasificación de van Konynenburg y Scott [5]. (a) Tipo II, (b) Tipo III, (c) Tipo IV. Proyecciones *PT* y *xT*.

Varios autores [14–21] han correlacionado binarios aislados de CO₂ con la serie homóloga de alcanos a partir de datos isotérmicos o isobáricos. También existen disponibles en la literatura numerosos trabajos sobre la extensión de ecuaciones avanzadas para el modelado de mezclas de CO₂ con alcoholes [14,15,22–26]. La mayoría analiza algunos alcoholes, de bajo [23,27,28] o

de alto peso molecular [29,30], y sólo proyecciones aisladas de comportamiento de fases global. Este tipo de modelado puede dar lugar a predicciones incorrectas fuera del rango de los datos experimentales utilizados para la correlación, indicando separación de fases líquidas para binarios completamente miscibles [14,15] o viceversa.

Por otro lado, no son pocos los autores [31–37] que han destacado la importancia de considerar el comportamiento de fases global de los binarios y han dirigido sus esfuerzos al modelado de la transición del tipo de comportamiento de fases por medio de distintos enfoques: utilizando parámetros transferibles en modelos moleculares, es decir, los mismos parámetros para todas las interacciones binarias de la serie homóloga, por medio de correlaciones generalizadas de los parámetros o bien con un enfoque a contribución grupal.

Polishuk y col. proponen un enfoque llamado GPDA (por las siglas en inglés de *Global Phase Diagram Approach*), para predecir el comportamiento de fases de series homólogas ajustando puntos clave de todos los sistemas, como UCSTs o máximos en presión crítica de algunos binario. Utilizando la ecuación de estado cúbica C4-EoS, con reglas de mezclado cuadráticas, logran describir correctamente la transformación de los tipos de comportamiento de fases y sólo cualitativamente puntos de saturación para la serie homóloga de CO₂ con alcanos [33,38] (*n*-decano a *n*-hexatriacontano) y alcoholes (etanol a hexanol) [39]. Por otro lado, Llovel y Vega [40] utilizan un modelo basado en la teoría de perturbación, Soft-SAFT, y modelan teniendo en cuenta el tipo de comportamiento de fase de los binarios durante la parametrización. Los autores proponen ajustar el binario en el que se produce la transición del tipo de comportamiento de fases, es decir los binarios Tipo IV, CO₂ + *n*-tridecano y CO₂ + 1-pentanol y transferir el mismo parámetro de interacción a la respectiva serie homóloga.

Los modelos mencionados en el párrafo anterior aplican un enfoque de tipo molecular para describir las mezclas. Por su parte, Nguyen-Huynh y col. utilizan el modelo GC-PC-SAFT para modelar el equilibrio de binarios de CO₂ con alcanos hasta *n*-tetracontano [41] y con alcoholes hasta octandecanol [42]. Para el caso del modelado de CO₂ con alcoholes, los autores consideran que

el CO₂ solvata con estos por medio de dos sitios de asociación, y calculan los parámetros de asociación utilizando la regla de combinación CR1 asignándole al CO₂ una fuerza de auto-asociación idéntica a la del H₂S. En ninguno de los trabajos se menciona el desempeño del modelo respecto de la transformación del tipo de fases a lo largo de las series homólogas.

1. Extensión de la GCA-EoS

Los compuestos puros que forman las mezclas bajo estudio, esto es CO₂, alcanos y alcoholes, y sus parámetros se encuentran definidos en la tabla de parámetros de la GCA-EoS. Las dos familias de sistemas binarios se representan mediante tres grupos funcionales: CO₂, CH₃/CH₂ y CH₂OH, ampliamente estudiados en trabajos previos. La Tabla 3.1 resume los parámetros obtenidos de literatura para describir cada grupo puro.

Tabla 3.1 Parámetros de grupo puro de la contribución atractiva de la GCA-EoS.

Grupo <i>i</i>	q_i	$T_i^*(K)$	g_i^* (atm cm ⁶ mol ⁻²)	g_i'	g_i''	Fuente
CH ₃	0.848	600.0	316910	-0.9274	0	[43]
CH ₂	0.540	600.0	356080	-0.8755	0	[43]
CHCH ₃	1.076	600.0	303749	-0.8760	0	[44]
CH ₃ (B)	0.848	600.0	282715	-0.6393	0	[44]
CH ₂ (B)	0.540	600.0	294523	-0.8233	0	[44]
CO ₂	1.261	304.2	531890	-0.5780	0	[43]
CH ₃ OH	1.432	512.60	547425	-0.6195	0.2488	[45]
C ₂ H ₅ OH	1.972	514.00	438929	-0.6945	0.1448	[45]
CH ₂ OH	1.124	512.60	531330	-0.3201	-0.0168	[45]

(B): grupo unido a un carbono cuaternario.

Antes de estudiar el modelado de sistemas binarios, es importante verificar que el modelo describa adecuadamente las propiedades de compuesto puro, esto es, puntos críticos y presión de vapor. Como se puede ver en las Tablas 3.2 y 3.3, la GCA-EoS logra un muy buen desempeño para la familia de alcanos y alcoholes lineales estudiados en este capítulo. Las tablas también incluyen para cada compuesto su diámetro crítico (dc), parámetro molecular del término repulsivo de la GCA-EoS. Es importante destacar que, en el caso del CO₂, con un diámetro crítico de 3.1287 cm mol^{-1/3} ajustado al punto crítico, la GCA-EoS predice su temperatura y presión crítica con un error relativo de 0.2% y su presión de vapor con un error relativo promedio del 1% (en el rango de temperaturas reducidas de 0.7 a 0.95).

Modelado del equilibrio de fases de sistemas binarios de CO₂ con las series homólogas de n-
alcanos y n-alcoholes

Tabla 3.2 Predicción de propiedades críticas y presión de vapor (PV) de alcanos con la GCA-EoS.

Compuesto	T_c (K)	d_c^a (cm mol ^{-1/3})	ARD P_c (%) ^b	ARD T_c (%) ^b	ΔT_r	AARD PV (%) ^c
propano	369.83	4.0066	1.3	2.1	0.44-0.95	4.8
<i>i</i> -butano	407.80	4.3511	0.8	2.0	0.45-0.95	3.8
<i>n</i> -butano	425.12	4.3617	0.4	0.8	0.45-0.95	2.8
<i>i</i> -pentano	460.40	4.6597	0.2	0.1	0.54-0.95	1.0
<i>n</i> -pentano	469.70	4.6880	0.1	0.7	0.41-0.95	2.6
3-methylpentano	504.60	4.9469	0.9	1.6	0.48-0.95	2.9
<i>n</i> -hexano	507.60	4.9907	0.2	0.2	0.48-0.95	3.4
<i>n</i> -heptano	540.20	5.2726	0.4	0.4	0.50-0.95	3.0
<i>i</i> -octano	543.80	5.4126	0.4	0.4	0.49-0.95	4.6
2.5-Dimethylhexano	550.00	5.5232	0.8	3.4	0.50-0.95	3.2
<i>n</i> -octano	568.70	5.5371	0.4	0.5	0.51-0.95	3.0
<i>n</i> -nonano	594.60	5.7868	0.6	1.0	0.52-0.95	2.7
2-methylnonano	610.00	6.0174	0.8	2.7	0.53-0.95	3.7
3-methylnonano	613.00	6.0096	1.1	4.0	0.53-0.95	2.6
4-methylnonano	610.00	6.0281	1.1	5.3	0.52-0.95	2.8
<i>n</i> -decano	617.70	6.0239	0.7	1.2	0.53-0.95	3.4
<i>n</i> -undecano	639.00	6.2497	0.8	1.1	0.54-0.95	3.0
<i>n</i> -dodecano	658.00	6.4659	0.8	1.5	0.55-0.95	2.7
<i>n</i> -tridecano	675.00	6.6739	0.8	0.4	0.56-0.95	2.6
<i>n</i> -tetradecano	693.00	6.8724	1.0	0.1	0.56-0.95	2.8
<i>n</i> -pentadecano	708.00	7.0648	1.0	0.3	0.57-0.95	2.5
<i>n</i> -hexadecano	723.00	7.2506	1.2	0.6	0.58-0.95	2.8
<i>n</i> -octadecano	747.00	7.6079	1.1	1.9	0.60-0.95	3.0
<i>n</i> -nonadecano	758.00	7.7854	1.1	2.6	0.60-0.95	3.1
<i>n</i> -eicosano	768.00	7.9457	0.9	2.8	0.61-0.95	2.5
<i>n</i> -heneicosano	778.00	8.1071	0.9	3.2	0.62-0.95	3.9
<i>n</i> -docosano	787.00	8.2656	0.8	3.1	0.62-0.95	5.5
<i>n</i> -tetracosano	804.00	8.5717	0.7	3.9	0.63-0.95	3.3
<i>n</i> -octacosano	832.00	9.1479	0.4	5.3	0.65-0.95	4.8
<i>n</i> -dotriacontano	855.00	9.6921	0.1	7.1	0.66-0.95	5.9
<i>n</i> -hexatriacontano	874.00	10.183	0.3	9.1	0.68-0.95	9.0

^a diámetro crítico ajustado a un punto de saturación, ^bARD: desviación relativa absoluta respecto al valor experimental [46], ^cARRD: desviación absoluta relativa promedio respecto a los datos experimentales [46]

Tabla 3.3 Predicción de propiedades críticas y presión de vapor (PV) de alcoholes con la GCA-EoS.

Compuesto	T_c (K)	d_c^a (cm mol ^{-1/3})	ARD T_c (%) ^b	ARD P_c (%) ^b	ΔT_r	AARD PV (%) ^c
metanol	512.6	3.1531	0.3	1.6	0.50–0.95	1.4
etanol	514.0	3.5876	0.0	0.1	0.52–0.95	0.7
1-propanol	536.8	4.0297	0.4	0.7	0.53–0.95	1.7
1-butanol	563.0	4.4000	0.5	1.0	0.60–0.95	1.7
1-pentanol	588.1	4.7390	1.1	0.4	0.53–0.95	2.5
1-hexanol	610.3	5.0341	0.9	0.3	0.53–0.95	2.7
1-heptanol	632.6	5.3109	1.0	0.4	0.54–0.95	4.3
1-octanol	652.5	5.5775	0.7	0.7	0.55–0.95	4.5
1-nonanol	670.7	5.8240	1.3	1.6	0.55–0.95	4.2
1-decanol	687.3	6.0616	1.3	1.5	0.55–0.95	4.2
1-undecanol	703.6	6.2967	1.7	3.4	0.56–0.95	3.4
1-dodecanol	719.4	6.4984	1.6	2.9	0.57–0.95	4.8
1-tridecanol	734.0	6.7026	1.6	6.6	0.57–0.95	4.6
1-tetradecanol	744.9	6.9043	1.4	5.2	0.58–0.95	4.6
1-pentadecanol	759.0	7.0923	1.6	7.8	0.58–0.95	4.4
1-hexadecanol	770.0	7.2828	1.2	5.0	0.59–0.95	4.2
1,2-etanodiol	720.0	3.7510	3.5	8.2	0.50–0.79	10
1,8-octanodiol ^d	752.0	5.6085	1.6	11	–	–

^a diámetro crítico ajustado a un punto de saturación, excepto los compuestos moleculares (metanol y etanol) el cual se fija para satisfacer las condiciones críticas [45], ^b ARD: desviación relativa absoluta respecto a los datos experimentales[46], ^cARRD: desviación relativa absoluta promedio respecto a los datos experimentales[46], ^d propiedades críticas de Nikitin y col. [47]

Con el objetivo de simular el equilibrio entre fases en distintas aplicaciones tecnológicas, trabajos previos [43,48,49] modelaron sistemas binarios de CO₂ con alcanos utilizando la GCA-EoS. Dado que estos binarios no presentan asociación, los primeros trabajos fueron realizados con la ecuación que dió origen a la GCA-EoS, esto es la GC-EoS. ambas idénticas cuando no existen fuerzas de asociación en el sistema modelado. Jorgensen y col. [43] modelaron CO₂ con hidrocarburos livianos, hasta decano. Luego, con el objetivo de extender el modelo a hidrocarburos de alto peso molecular y derivados oleoquímicos, otros autores [48,49] re-ajustan los parámetros binarios correspondientes. En vista de la importancia tecnológica de contar con un modelo que también describiera adecuadamente estos sistemas con alcoholes, en este trabajo de tesis se intentó extender a la GCA-EoS sobre la base de los parámetros preexistentes de interacción entre CO₂ y grupos alifáticos. Cabe destacar que fijados los parámetros de grupo puro y la interacción binaria entre CO₂ y CH₃/CH₂, el único grado de libertad remanente para ajustar los binarios

de CO₂ con la serie homologa de alcoholes, son los parámetros de interacción binaria CO₂/CH₂OH y la asociación cruzada característica de estos grupos. La imposibilidad de lograr un modelado adecuado, con un único set de parámetros binarios para toda la serie homologa de n-alcoholes con CO₂, incluyendo los diagramas globales y la transición del tipo de comportamiento, además de los clásicos puntos de saturación, condujo a una revisión de los parámetros binarios del CO₂ con los grupos alifáticos.

Para los sistemas estudiados en este capítulo existen numerosos datos experimentales publicados en la literatura, por lo que, en primer lugar, se conforma un base de datos donde se reúnen datos experimentales de todos aquellos binarios que involucran los grupos a parametrizar. La base de datos de la serie homóloga de alcanos incluye alcanos lineales y ramificados desde C₃-C₃₆ en un rango de temperatura de 210 a 660 K y presiones hasta 400 atm. Metano y etano se describen molecularmente, como todos los primeros compuestos de cada serie, y sus parámetros de interacción binaria con CO₂ se mantienen idénticos a los originales [43].

La nueva parametrización de la interacción binaria entre el grupo CO₂ y los grupos CH₃ y CH₂ se llevó a cabo utilizando sólo datos ELV de los sistemas binarios con n-butano y n-decano y ELLV del sistema clave CO₂ + n-tridecano, donde ocurre la transición del tipo de comportamiento. La función objetivo utilizada en la parametrización es la que se presentó en el Capítulo 2. Los nuevos parámetros de interacción binaria son determinados sobre la base de los parámetros de grupo puro fijados en trabajos anteriores [43–45] (ver Tabla 3.1).

Inicialmente los parámetros de interacción se fijan en los valores $k_{ij}^* = 1, k'_{ij} = \alpha_{ij} = \alpha_{ji} = 0$, reduciendo las reglas de mezclado del modelo, a las clásicas de un fluido de van der Waals. Además, las interacciones binarias de CO₂ con los grupos CH₃ y CH₂ se mantienen idénticas hasta la optimización final. En un primer paso sólo se permite variar el parámetro de interacción binaria (k_{ij}^*), luego su dependencia con la temperatura (k'_{ij}) y finalmente los parámetros de no aleatoriedad (α_{ij} y α_{ji}). Cualquier parámetro que no mejore sustancialmente el desempeño del modelo se regresa al valor inicial. Finalmente se permite diferenciar los parámetros entre el CO₂

y los grupos parafínicos con el objetivo de alcanzar un ajuste más fino. Todos los parámetros que durante la parametrización mantuvieron sus valores iniciales se modificaron para mejorar la correlación final pero, nuevamente, si los resultados no mejoran sustancialmente estos retornan a su valor original. Una vez obtenido un set de parámetros adecuados para describir puntos de saturación, se utiliza el software GPEC®, desarrollado por Cismondi y col. [50,51], para calcular curvas críticas y evaluar el tipo de comportamiento de fase predicho por el modelo para cada sistema binario correlacionado. Si alguno resulta incorrecto, los parámetros son modificados manualmente de forma de conseguir el comportamiento de fases correcto. Cada perturbación resulta en un set inicial de los parámetros de interacción, por lo que se repite el procedimiento de parametrización descrito anteriormente hasta lograr representar el equilibrio de fases de los sistemas correlacionados, respetando los tipos de comportamiento indicados por sus curvas críticas. La Tabla 3.4 muestra el set de parámetros finales y en la Tabla 3.5 el desempeño del modelo para correlacionar los datos seleccionados.

Tabla 3.4 Parámetros de interacción binaria entre grupos atractivos de la GCA-EoS

Grupos					
<i>i</i>	<i>j</i>	k_{ij}^*	k_{ij}'	α_{ij}	α_{ji}
CO ₂	CH ₃ /(B)CH ₃	0.9185	0.0469	-26.0	4.0
	CH ₂ /(B)CH ₂ /CHCH ₃	0.9100	0.0469	-21.0	0

Tabla 3.5 Datos experimentales de los binarios CO₂ + *n*-alcanos utilizados para correlacionar la GCA-EoS

Alcano	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (bar)	AARD <i>P</i> (%)	AARD <i>y</i> _{CO₂} (%)	N	Fuente
<i>Equilibrio líquido-vapor</i>						
<i>n</i> -butano	311	4–75	1.5	1.0	21	[52]
<i>n</i> -decano	278.444	3–188	5.5	0.15	25	[53]
Alcano	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (bar)	AAD (AAD%)		N	Fuente
<i>Equilibrio líquido-líquido-vapor</i>						
<i>n</i> -tridecano	255–314	21–87	0.014 (1.8)	0.011 (33)	29	[54,55]

AAD: desviación absoluta promedio, AARD: desviación absoluta relativa promedio, N: número de datos experimentales

La transición del tipo de comportamiento de fases de una serie homóloga se puede visualizar de forma simple graficando la temperatura de UCEPs y LCEP, que representan inicio o fin de curvas críticas, en función del número de carbonos de la cadena hidrocarbonada (N). Los sistemas que

presentan dos UCEPs y un LCEP marcan la transición del tipo de fases, esto es, son sistemas con comportamiento Tipo IV, a valores de N menores es Tipo II y a mayores Tipo III. La Figura 3.2 compara el desempeño de la GCA-EoS con parámetros previos y la alcanzada con los nuevos parámetros ajustados. Es evidente que el primer ajuste de la GC-EoS, propuesto por Skjold-Jørgensen [43], predice la transición entre *n*-heptano y *n*-octano. Los parámetros propuestos por Espinosa y col. [48] hacen que los sistemas entre *n*-decano y *n*-tridecano sean Tipo IV, en tanto el modelado de Cismondi y col. [49] predice la transición en *n*-undecano. Este trabajo no pretende comparar la calidad de las parametrizaciones previas, que fueron realizadas con bases de datos diferentes y para aplicaciones *ad hoc*, cuyo objetivo no fue capturar el comportamiento global, sino correlacionar y predecir un tipo de dato específico. El presente análisis es realizado para confirmar que la imposibilidad de parametrizar los sistemas binarios CO₂+alcoholes no estaba basada en un trabajo incorrecto de parametrización de CO₂ con el grupo alcohol, sino en los parámetros que describen la cadena hidrocarbonada. El nuevo set de parámetros binarios presentado en este capítulo describe correctamente la transición en el carbono 13, prediciendo que el binario CO₂ + *n*-tridecano tiene un comportamiento de fases Tipo IV (ver Figura 3.2).

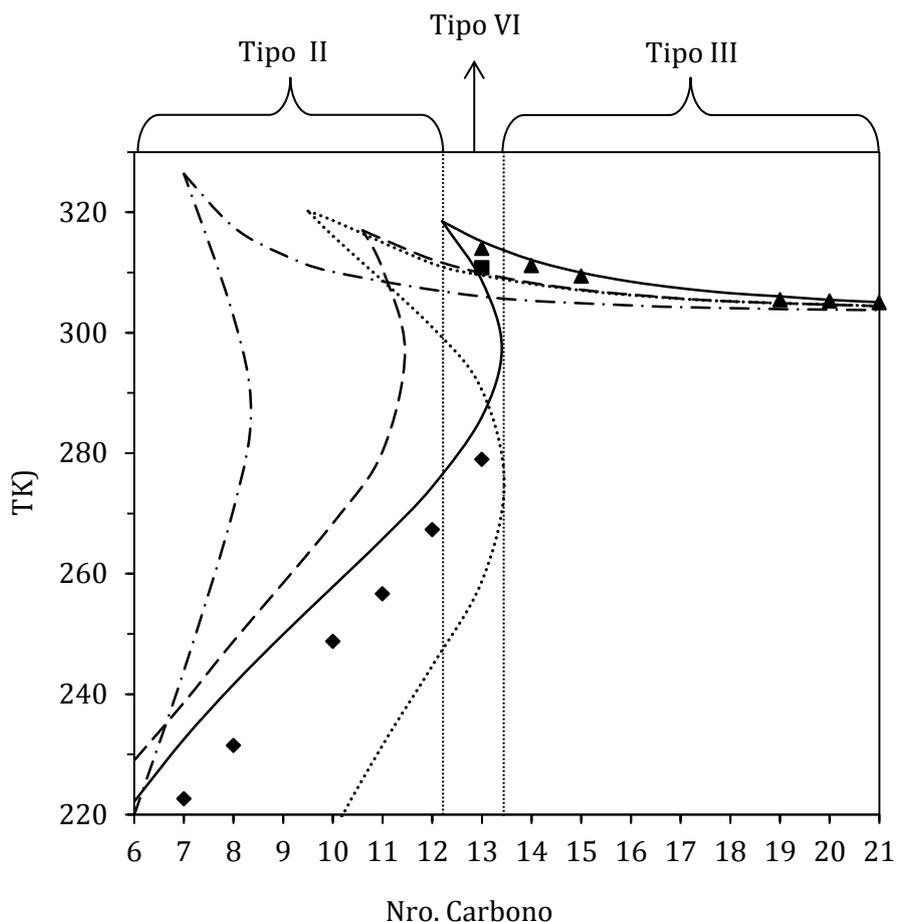


Figura 3.2 Transición del comportamiento de fases en los binarios $\text{CO}_2 + n$ -alcanos. Símbolos: datos experimentales [56,57] (◆, ▲) UCEPs, (■) LCEP. Las líneas corresponden a la unión de puntos críticos terminales predichos para números de carbono enteros a partir de las distintas parametrizaciones de la GCA-EoS: (-.-.-) Skjold-Jørgensen [43], (.....) Espinosa y col. [48], (----) Cismonti y col. [49] y (—) esta tesis.

Una vez fijos los valores de los parámetros entre los grupos CO_2 y CH_3/CH_2 , se procede a determinar los parámetros de asociación cruzada e interacción binaria entre el CO_2 y el grupo alcohol. La base de datos construida para los alcoholes incluye 30 binarios de CO_2 con alcoholes primarios, lineales y ramificados, de cadena carbonada de hasta 16 átomos de carbono en un rango de temperatura de 230 a 573 K y presiones hasta 400 atm. Al igual que en el caso anterior, los primeros compuestos de la serie, metanol y etanol, son moleculares. Sin embargo, estos comparten los mismos parámetros de asociación cruzada que el grupo alcohol general CH_2OH que representa a toda la serie. La parametrización de los binarios con alcoholes resulta un desafío importante debido a que a medida que crece la cadena alquílica del alcohol, menor influencia

tienen los nuevos parámetros sobre los cálculos del equilibrio termodinámico. Por este motivo la parametrización se lleva a cabo con los alcoholes de menor peso molecular.

Como se demostró en el Capítulo 2 de la tesis, los coeficientes de fugacidad de la contribución asociativa del alcohol y CO₂ a dilución infinita no dependen del número de sitios de asociación de la molécula, sino del producto del número de sitios por el volumen de asociación. Por lo tanto, el número de sitios puede ser compensado con un volumen de asociación adecuado en aquellas mezclas con asociaciones cruzadas débiles. El número de sitios de asociación del CO₂ se fijó en dos debido a que un valor de uno conduce a un volumen de asociación cruzada inusualmente elevado. Para determinar los parámetros entre el grupo CO₂ y el grupo alcohol se utilizaron datos de los binarios con 1-butanol, 1-hexanol y 1-heptanol a varias temperaturas. Como el metanol y el etanol son moleculares, también parte de sus datos de equilibrio con CO₂ se utilizaron para la correlación del modelo. El resto de la base de datos se utiliza para comprobar capacidad predictiva del modelo desarrollado.

En primer lugar, se fija el valor de la asociación cruzada en $\varepsilon = 1000 K$ y $\kappa = 0.5 \frac{cm^3}{mol}$, los cuales corresponden a una típica asociación cruzada débil y se permite al optimizador ajustar sólo estos parámetros para correlacionar los datos indicados anteriormente. A continuación, se inicia el ajuste de los parámetros de interacción binaria siguiendo el mismo procedimiento descrito para los grupos parafínicos. Una vez que la fuerza de asociación cruzada fue determinada, los parámetros de interacción binaria entre los grupos CO₂ y metanol/etanol se correlacionan fácilmente. Las Tablas 3.6 y 3.7 presentan los parámetros de interacción binaria y los de asociación hallados, respectivamente. La última también incluye los parámetros de auto-asociación del alcohol, necesarios para simular los sistemas bajo estudio, que fueron obtenidos en trabajos previos [45]. Por su parte, la Tabla 3.8 presenta el desempeño del modelo para correlacionar los datos seleccionados.

Tabla 3.6 Parámetros de interacción binaria entre grupos atractivos de la GCA-EoS

Grupos					
i	j	k_{ij}^*	k_{ij}'	α_{ij}	α_{ji}
CO ₂	CH ₃ OH	0.9146	-0.0788	2.0	0
	C ₂ H ₅ OH	0.9268	0.0408	-9.1	0
	CH ₂ OH	0.9084	0.080	-5.0	0

Tabla 3.7 Parámetros de auto-asociación y asociación cruzada de la GCA-EoS para los binarios CO₂ + alcoholes

Sitio k	Grupo i	Sitio l	Grupo j	$\epsilon_{ki,lj} R^{-1}$ (K)	$\kappa_{ki,lj}$ (cm ³ mol ⁻¹)	Fuente
(+)	OH	(-)	OH	2759 ^a	0.8709 ^a	[45]
(+)	CO ₂	(-)	OH	1583	1.5214	Esta tesis

Tabla 3.8 Correlación de datos experimentales de sistemas binarios CO₂ + alcoholes con la GCA-EoS

Equilibrio líquido-vapor

Alcohol	T (K)	P (bar)	AARD%		N	Fuente
			P	y_{CO_2}		
metanol	230, 373	7.0–120	7.0	2.4	15	[58][59]
	373	20–54	7.6	-	12	[60]
	373	20–54	-	4.4	13	[60]
etanol	293, 353	7.0–120	3.8	1.3	13	[61][62]
1-butanol	293, 430	6.3–145	5.2	1.0	15	[63][64]
1-hexanol	293	8.0–55	8.2	0.23	7	[65]
1-heptanol	293	7.0–57	5.3	0.40	9	[66]

Equilibrio líquido-líquido

Alcohol	T (K)	P (bar)	AAD (AARD%) de x_i en j		N	Fuente
			x_{CO_2} en Alc.	$x_{Alc.}$ en CO ₂		
1-hexanol	293	55–68	0.024 (3.1)	0.034 (51)	6	[65]
1-heptanol	293	57–124	0.020 (2.8)	0.037 (81)	19	[66]

AAD: desviación absoluta promedio, AARD: desviación absoluta relativa promedio, N: número de datos experimentales

Al igual que en el caso de hidrocarburos, la estrategia de parametrización empleada con alcoholes consistió en verificar que los parámetros ajustados permitieran que la GCA-EoS describa correctamente la transición del comportamiento de fases. La Figura 3.3 compara los UCEPs y LCEP experimentales con los calculados por la GCA-EoS para los binarios de CO₂ con la serie homóloga de alcoholes. Como puede observarse, el modelo describe adecuadamente la transición de sistemas Tipo II a Tipo III presentando el sistema binario con pentanol un comportamiento de fases Tipo IV.

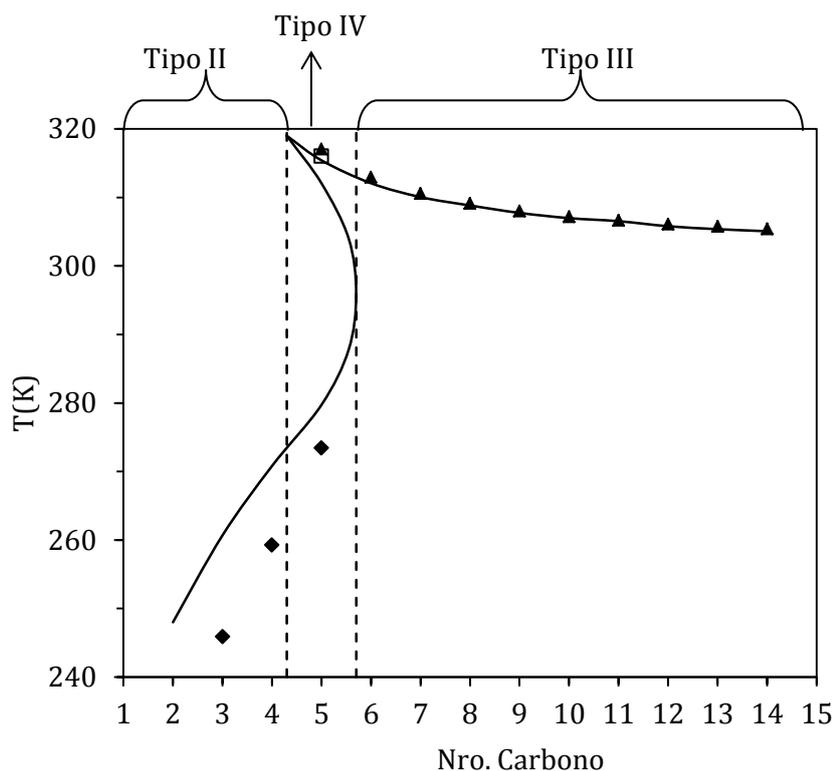


Figura 3.3 Transformación del tipo de comportamiento de fase de sistemas binarios de CO₂ + n-alcoholes. Símbolos: datos experimentales [13] de UCEPs (◆,▲) y LCEP (□). La línea corresponde a la unión de puntos críticos terminales predichos para números de carbono enteros a partir de la parametrización de la GCA-EoS presentada en este capítulo.

2. Resultados y Discusión

Para correlacionar los parámetros de la GCA-EoS se utilizaron en total 75 datos experimentales de equilibrio de CO₂ con 3 n-alcanos y 56 datos con 3 n-alcoholes. Los parámetros hallados permiten predecir 2500 datos de equilibrio de fases de binarios de CO₂ + n-alcanos y 1300 datos experimentales de sistemas de CO₂ con alcoholes.

Binarios de CO₂ con alcanos

La Tabla 3.9 resume la precisión de las predicciones de la GCA-EoS del equilibrio de fases de todos los sistemas incluidos en la base de datos no correlacionados. En la misma se detalla el

rango de temperatura y presión (T y P) que cubren los datos experimentales, el número de datos (N), y la fuente de los datos experimentales para cada binario.

Modelado del equilibrio de fases de sistemas binarios de CO₂ con las series homólogas de n-
alcanos y n-alcoholes

Tabla 3.9 Predicción de datos experimentales de binarios de CO₂ + n-alcanos con la GCA-EoS

Alcano	T(K)	P(bar)	AARD P(%)	AARD y_{CO_2} (%)	N	Fuente
<i>Equilibrio líquido-vapor</i>						
n-propano	240-361	3.0-65	4.1	3.1	173	[67-70]
n-butano	227-418	0.35-82	2.2	2.5	519	[52,71-77]
n-pentano	277-463	2.0-96	2.6	2.6	110	[78-80]
n-hexano	303-393	8.0-116	1.7	0.63	65	[81,82]
	273-303	10-60	1.1	-	24	[83]
n-heptano	310-477	2.0-133	8.6	0.86	62	[84]
	310-413	23-134	8.6	-	117	[85]
n-octano	313-372	15-137	2.3	0.23	48	[86,87]
n-nonano	315-418	20-167	7.7	0.43	44	[88,89]
n-decano	310-584	7.0-186	4.5	0.66	174	[53,86,89-92]
	344	9.0-127	3.1	-	31	[93,94]
n-undecano	315-418	20-200	4.0	0.22	42	[88]
n-dodecano	318	10-90	3.5	0.20	10	[95]
	313-343	1.0-143	4.6	-	56	[96,97]
n-tetradecano	290, 311	9.0-40	15	-	18	[98]
n-pentadecano	293-303	6.0-70	7.0	0.19	22	[99,100]
n-hexadecano	296, 297	4.0-16	9.5	-	4	[101]
Alcano	T(K)	P(bar)	AAD(AARD%) de x_i en j		N	Fuente
			CO ₂ en HC	HC en CO ₂		
<i>Equilibrio líquido-líquido</i>						
n-pentadecano	293-303	56-141	0.021 (2.6)	0.020 (96)	19	[99,100]
<i>Equilibrio líquido-fluido supercrítico</i>						
n-tetradecano	331, 344	14-164	0.022 (5.6)	-	24	[102]
n-tetradecano	344	71-163	-	6.9×10 ⁻³ (44)	22	[102]
n-pentadecano	313-353	5.1-175	0.023 (6.2)	6.0×10 ⁻³ (228)	46	[99]
	313	16-64	0.028 (7.3)	-	8	[103]
n-hexadecano	314-664	20-257	0.024 (4.7)	8.1×10 ⁻³ (33)	64	[90,104-107]
	313, 323	17-145	0.026 (5.1)	-	17	[96,103]
	313, 323	98-153	-	0.019 (75)	7	[96]
n-octadecano	310-353	100-200	0.068 (9.8)	7.7×10 ⁻³ (129)	32	[108]
n-nonadecano	313, 333	3.0-87.0	0.024 (7.1)	-	47	[56,109]
n-eicosano	310-473	5.0-344	0.021 (5.8)	-	135	[96,101,110-113]
	315-348	100-320	-	7.7×10 ⁻³ (113)	14	[96]
n-eneicosano	318-338	9.0-78	0.018 (5.0)	-	26	[56]
n-docosano	323-473	10-373	0.020 (4.1)	-	75	[110,114]
n-tetracosano	373-573	10-300	0.013 (7.8)	4.3×10 ⁻⁴ (21)	15	[115]
	330-473	94-389	0.016 (2.2)	-	37	[96,110]
	330-357	190-283	-	7.9×10 ⁻³ (172)	11	[96]
n-octacosano	338-473	8.0-408	0.015 (4.0)	-	60	[96,110,111,116]
	308-366	119-327	-	4.1×10 ⁻³ (156)	77	[96]
	573	10-50.0	0.019 (10)	1.5×10 ⁻⁴ (5.7)	5	[116]
n-dotriacontano	373-573	10-400	0.023 (7.1)	1.1×10 ⁻³ (66)	21	[104,115]
	348, 373, 398	9.0-72.0	0.018 (5.8)	-	37	[114]
n-hexatriacontano	344-423	5.2-298	0.013 (4.4)	-	33	[96,111]
	344-366	223-292	-	1.4×10 ⁻³ (146)	17	[96]
n-tetratetracontano	373-423	6.0-71	0.048 (19)	-	14	[111]
<i>Equilibrio líquido-líquido-vapor</i>						
n-octano	216-231	5-9	0.12 (19)	-	18	[117]
	215-226	5-9	-	0.019 (35)	12	[117]
n-decano	235-248	11-16	0.078 (11)	0.024 (36)	9	[118]
n-dodecano	254-267	20-29	0.028 (3.4)	0.011 (11)	8	[54]
n-tetradecano	269-303	30-83	0.012 (1.5)	0.010 (33)	23	[54]
n-pentadecano	207-308	32-80	0.035 (4.7)	0.012 (69)	16	[54,119]
n-hexadecano	283-306	44-78	0.040 (5.5)	9×10 ⁻³ (91)	6	[119]
n-nonadecano	293-304	58-74	0.052 (7.3)	5.1×10 ⁻³ (193)	17	[56]
n-eicosano	300-305	68-75	0.048 (6.7)	2.2×10 ⁻³ (296)	37	[56,112]
n-eneicosano	302-304	71-75	0.050 (7.0)	1.1×10 ⁻³ (205)	10	[56]

La Figura 3.4 muestra la predicción del locus crítico de algunos binarios seleccionados de CO₂ con alcanos. En general se obtiene una buena descripción para toda la serie de alcanos. Es importante destacar que un correcto modelado de la proyección *PT* de toda la familia de alcanos indicaría que el modelo se desempeñará correctamente para predecir el equilibrio multifásico con un único set de parámetros.

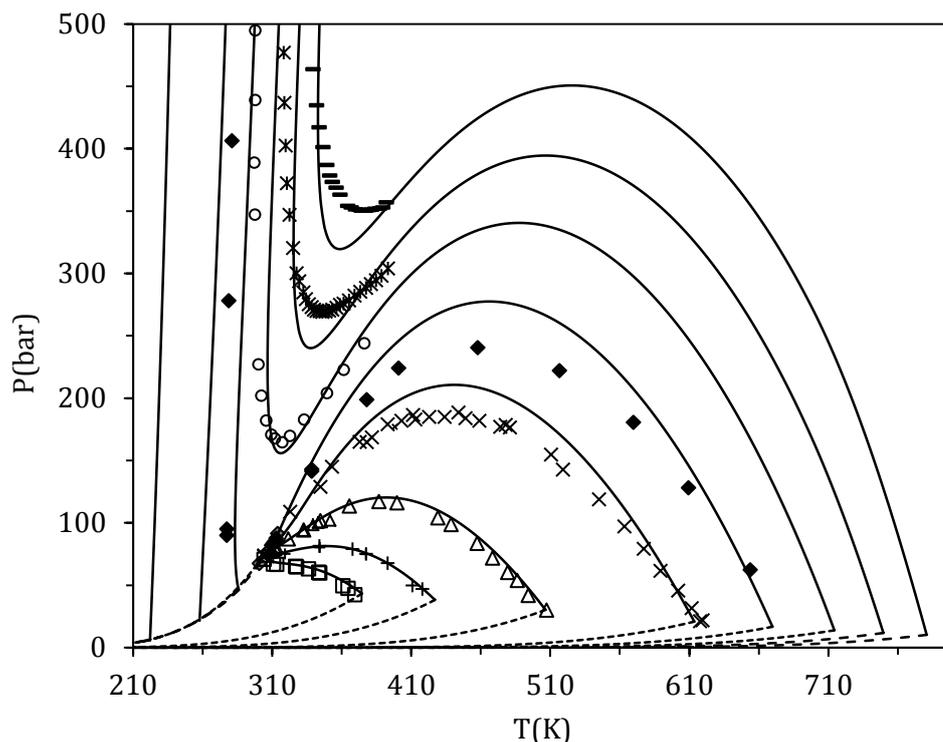


Figura 3.4 Proyección *PT* del equilibrio de fases de binarios CO₂ + *n*-alcanos: (□) propano, (+) *n*-butano, (△) *n*-hexano, (×) *n*-decano, (◆) *n*-tridecano, (○) *n*-hexadecano, (*) *n*-nonadecano y (▪) *n*-docosano. Símbolos: datos experimentales [52,54,55,71,72,79,84,108,120–125], líneas solidas: predicción de líneas críticas con la GCA-EoS, líneas punteadas: predicción de curvas de presión de vapor de los compuestos puros con la GCA-EoS.

Las Figuras 3.5 a 3.7 muestran la dependencia con la temperatura del ELV de binarios de CO₂ con alcanos. Además, en las mismas se puede notar que el modelo también logra predecir correctamente la dependencia con el peso molecular del *n*-alcano. La correcta descripción del comportamiento de fases global de los binarios permite al modelo describir en simultáneo las presiones de burbuja y rocío y la región crítica.

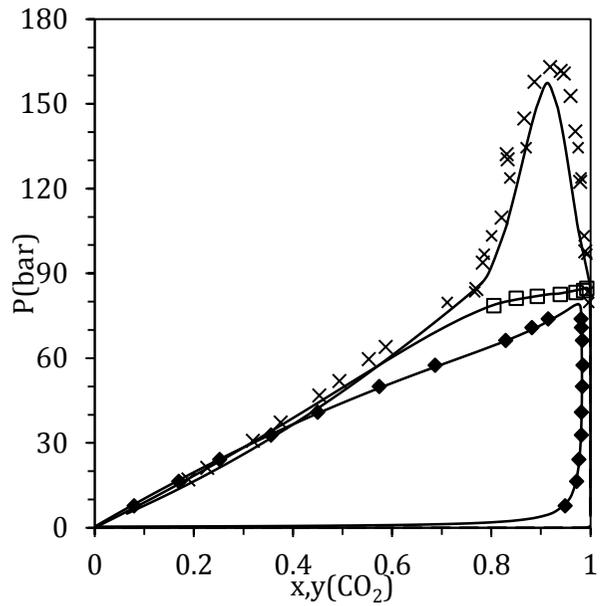


Figura 3.5 Equilibrio líquido-vapor de binarios de CO₂ con (♦) *n*-hexano, (□) *n*-dodecano y (×) *n*-hexadecano a 313 K. Símbolos: datos experimentales [81,82,96,103,107], líneas: predicción con la GCA-EoS.

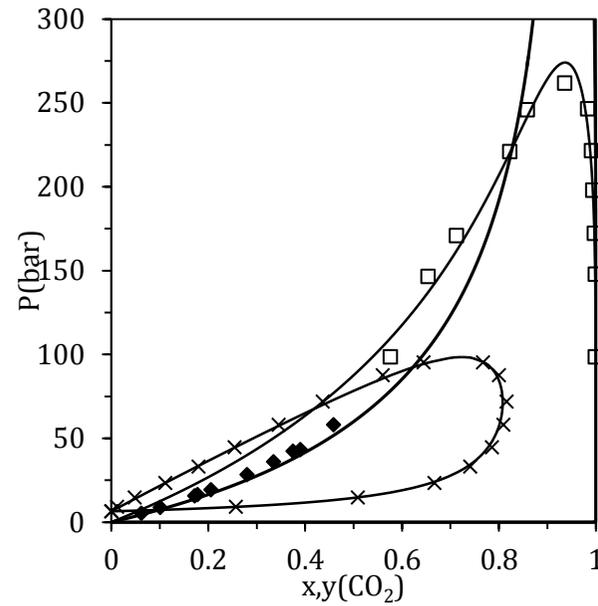


Figura 3.6 Equilibrio líquido-vapor de binarios de CO₂ con (×) *n*-pentano, (□) *n*-octadecano y (♦) *n*-hexatriacontano a 373 K. Símbolos: datos experimentales [78,108,111], líneas: predicción con la GCA-EoS.

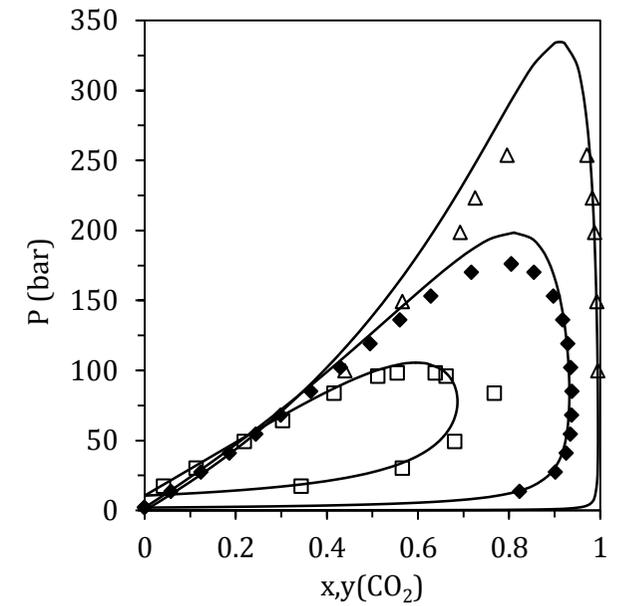


Figura 3.7 Equilibrio líquido-vapor de binarios de CO₂ con (□) *n*-heptano, (♦) *n*-decano y (△) *n*-hexadecano a 477 K. Símbolos: datos experimentales [53,84,106] líneas: predicción con la GCA-EoS.

En la Figura 3.8 se puede observar como el modelo logra predecir la disminución de la solubilidad mutua a medida que se incrementa el peso molecular del *n*-alcano. Además, en la figura se puede notar claramente el cambio en el tipo de comportamiento de fases de los binarios dentro de la serie homóloga.

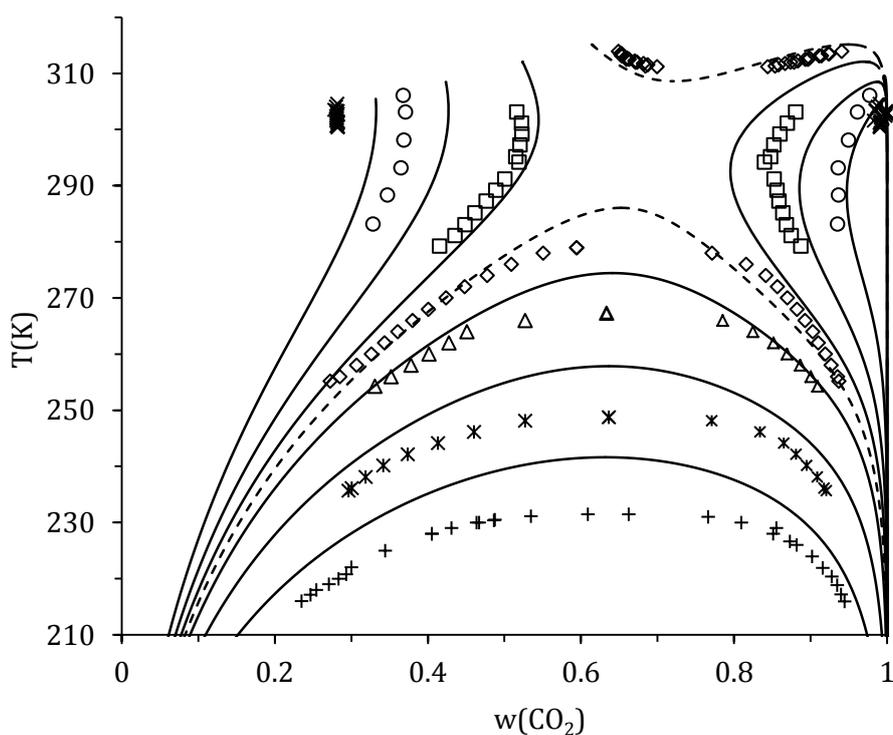


Figura 3.8 Equilibrio líquido-líquido-vapor de binarios de CO₂ con *n*-alcenos: (+) *n*-octano, (*) *n*-decano, (Δ) *n*-dodecano, (◇) *n*-tridecano, (□) *n*-tetradecano, (○) *n*-hexadecano y (×) *n*-eicosano. Símbolos: datos experimentales [54,117–119], líneas punteadas y sólidas: correlación y predicción con la GCA-EoS respectivamente. Notar que la composición esta expresada en fracción en masa.

Binarios de CO₂ con alcoholes

La Tabla 3.10 resume el desempeño de la GCA-EoS en la predicción de los sistemas binarios de CO₂ con alcoholes no utilizados en la parametrización del modelo. Es importante mencionar que en la predicción de datos experimentales no se descartó ningún set, a pesar de la evidente discrepancia que existe entre datos de distintos autores, como se discute para el caso de los binarios de CO₂ con alcoholes en la revisión de Fonseca y col. [126].

Modelado del equilibrio de fases de sistemas binarios de CO₂ con las series homólogas de n-
alcanos y n-alcoholes

Tabla 3.10 Predicción de datos experimentales de binarios de CO₂ + alcoholes con la GCA-EoS

<i>Equilibrio líquido-vapor</i>						
Alcohol	T(K)	P(bar)	AARD%		N	Fuente
			P	y _{CO2}		
metanol	230-477	4.0-65	5.1	3.9	354	[127-138]
	243-473	2.0-161	4.6	-	80	[127,139,140]
	242-473	4.0-161	-	3.3	43	[127]
etanol	238-453	5.0-150	5.2	0.8	286	[128,129,131,132,137,141-149]
	291-373	17-141	9.9	-	60	[150,151]
1-propanol	293-427	5.0-159	6.7	1.2	142	[132,140,152-155]
1-butanol	303-427	5.2-170	5.1	0.6	169	[144,155-161]
1-pentanol	293-317	5.0-84	5.5	0.4	48	[159,162-164]
	303, 313	53-83	4.3	-	10	[165]
1-hexanol	303	7.0-69	3.0	0.5	10	[166]
	303	7.7-66	4.6	-	10	[167]
1-heptanol	292, 298, 303	6.0-71	6.0	0.4	23	[100,125,168]
1-octanol	308	15-77	9.3	0.16	12	[136]
1-nonanol	303	13-71	7.5	0.13	8	[99]
<i>Equilibrio líquido-líquido</i>						
Alcohol	T(K)	P(bar)	AAD(AARD%) ^a de x _i en j		N	Fuente
			CO ₂ en Alc.	Alc. en CO ₂		
1-hexanol	303	69-79	0.022 (2.8)	0.030 (50)	4	[166]
	303	71-80	0.058 (7.9)	-	5	[167]
1-heptanol	292, 298, 303	59-108	0.045 (6.0)	0.035 (612)	22	[100,125,168]
1-octanol	298, 303	52-128	0.11 (19)	0.038 (307)	8	[125]
	308	68-117.1	0.074 (12)	-	3	[169]
	308	80-126	-	0.016 (77)	5	[169]
1-nonanol	303	71-150	0.073 (11)	0.022 (142)	6	[99,142]
<i>Equilibrio líquido-fluido supercrítico</i>						
1,2-ethanodiol	298-398	0.29-203	0.016 (27)	-	39	[170]
	273-423	30, 58	-	2.5×10 ⁻⁴ (16)	14	[170]
1-pentanol	323-427	6-187	0.039 (8.6)	0.018 (44)	105	[159,162-164,171,172]
	323-373	72-170	0.058 (9.1)	-	18	[165]
1-hexanol	313-432	6.0-202	0.051 (9.5)	0.016 (42)	85	[166,173]
1-heptanol	313-432	11-212	0.047 (10)	0.018 (89)	78	[100,125,168,173]
1-octanol	313-453	10-213	0.034 (8.4)	0.003 (37)	93	[87,125,136,174-176]
	313-348	33-212	0.037 (6.3)	-	45	[169,177]
	313-348	94-182	-	0.015 (32)	35	[169,177]
1-nonanol	308-353	12-156	0.031 (8.0)	2×10 ⁻³ (67)	60	[99,136]
1,8-octanediol	393	100-400	0.022 (7.1)	1.2×10 ⁻³ (38)	7	[104]
1-decanol	308-453	10-190	0.040 (12)	3×10 ⁻³ (37)	70	[87,136,174]
	308.5-348.5	76-205	0.040 (5.97)	-	24	[30]
1-undecanol	353, 373, 393	100-260	0.056 (9.1)	0.011 (26)	18	[108]
1-dodecanol	333, 353, 393	99-275	0.047 (7.0)	9×10 ⁻³ (48)	17	[105,178,179]
1-tridecanol	323	84-240	-	0.015 (100)	14	[179]
1-tetradecanol	373, 423, 473	10-51	0.014 (9.7)	5×10 ⁻³ (79)	15	[180]
1-pentadecanol	323	90-237	-	0.012 (137)	14	[179]
1-hexadecanol	373-573	10-323	0.020 (8.3)	5×10 ⁻³ (67)	25	[178,180]
1-octadecanol	373, 473, 573	10-50.7	0.015(9.7)	0.002 (63)	15	[180]
<i>Equilibrio líquido-líquido-vapor</i>						
1-hexanol	255-309	28-79	0.025 (4.2)	9.0×10 ⁻³ (23)	10	[181]
1-heptanol	289-310	51-81	0.035 (5.2)	9.0×10 ⁻³ (33)	22	[168]
1-octanol	250-306	18-75	0.034 (6.1)	0.011 (79)	12	[182]
1-decanol	270-307	32-78	0.058 (10)	7.9×10 ⁻³ (82)	11	[181]

Como puede observarse, la precisión alcanzada en datos de equilibrio líquido-vapor de binarios de CO_2 con alcoholes es muy buena. Respecto a la inmiscibilidad líquido-líquido, los desvíos absolutos en composición son notablemente bajos, para tratarse de la predicción del comportamiento de compuestos que no fueron incluidos en la parametrización. Es importante notar que en el caso de los alcoholes más pesados la miscibilidad de estos sustratos en CO_2 es muy baja, lo que puede traducirse en un error relativo importante, a pesar de tratarse de un buen ajuste. Este mismo efecto se observa en el caso de mezclas de CO_2 con los hidrocarburos más pesados (Tabla 3.9).

Al igual que con la serie homologa de *n*-alcanos, el modelo logra una predicción correcta del comportamiento de fases global de binarios de CO_2 con alcoholes como puede observarse en la Figura 3.9.

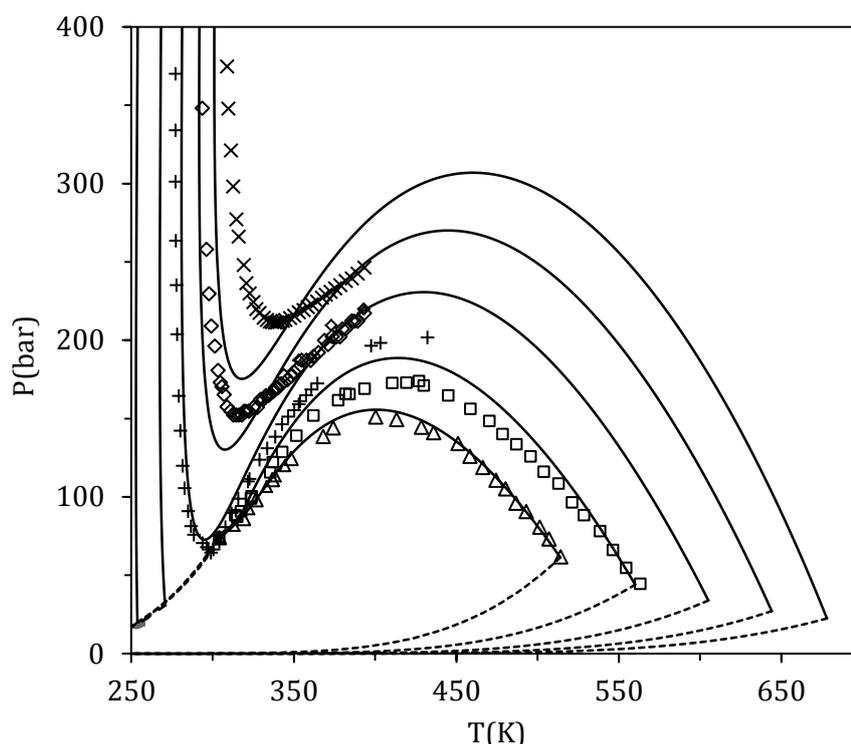


Figura 3.9 Proyección *PT* del equilibrio de fases de binarios de CO_2 + *n*-alcoholes: (Δ) etanol (\square) 1-butanol, (+) 1-hexanol, (\diamond) 1-octanol y (\times) 1-decanol. Símbolos: datos experimentales [183–192]. Líneas sólidas: predicción de líneas críticas con la GCA-EoS. Líneas punteadas: predicción de las curvas de presión de vapor de los compuestos puros con la GCA-EoS.

Las Figuras 3.10 a 3.12 presentan el equilibrio de fases isotérmico de algunos binarios de CO₂ + *n*-alcoholes seleccionados, cubriendo alcoholes de distinta longitud de cadena alquílica (C1-C11) y temperaturas de 293 K a 377 K.

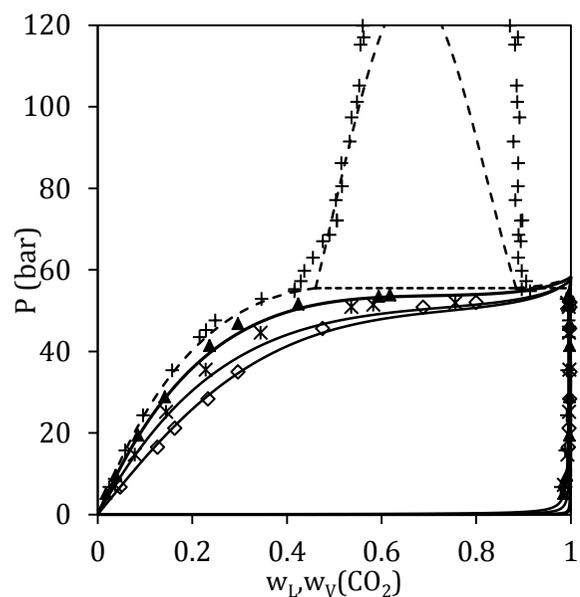


Figura 3.10 Equilibrio líquido-vapor de binarios de CO₂ con (◇) etanol, (✱) 1-propanol, (▲) 1-pentanol y (+) 1-heptanol a 293 K. Símbolos: datos experimentales [128,153,164,166,168], líneas rayadas y llenas: correlación y predicción con la GCA-EoS. Líneas punteadas: predicción del ELLV. Notar que la composición esta expresada en fracciones en masa de CO₂.

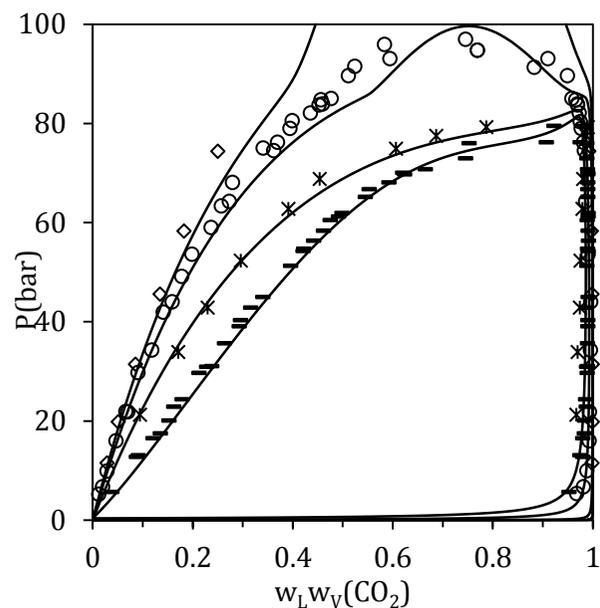


Figura 3.11 Equilibrio líquido-vapor de binarios de CO₂ con (—) metanol, (✱) 1-propanol, (○) 1-hexanol y (◇) 1-nonanol a 313 K. Símbolos: datos experimentales [99,134,136,152,166,167,193], líneas: predicción con la GCA-EoS. Notar que la composición esta expresada en masa.

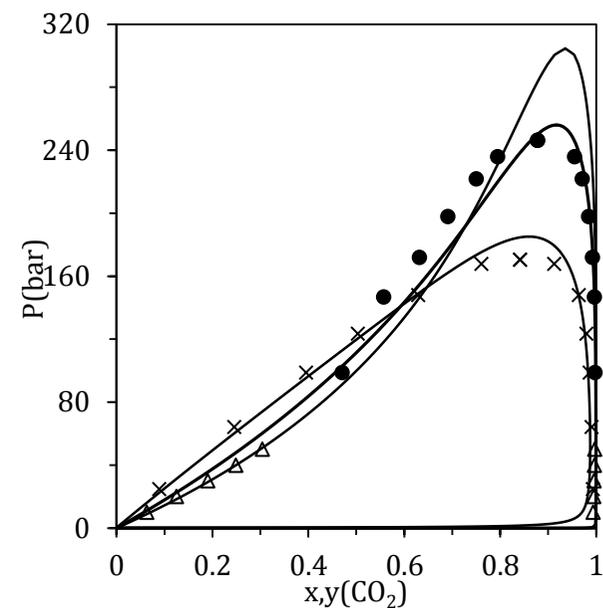


Figura 3.12 Equilibrio líquido-vapor de binarios de CO₂ con (×) 1-pentanol, (●) 1-undecanol y (△) 1-hexadecanol a 373 K. Símbolos: datos experimentales [108,172,180], líneas: predicción con la GCA-EoS.

A diferencia del caso de binarios de CO₂ con alcanos, para el caso de alcoholes solo se dispone de datos de ELLV de binarios con comportamiento de fases Tipo III, asimismo el modelo captura el efecto del peso molecular del alcohol sobre dicho equilibrio como se puede observar en la **Figura 3.13**.

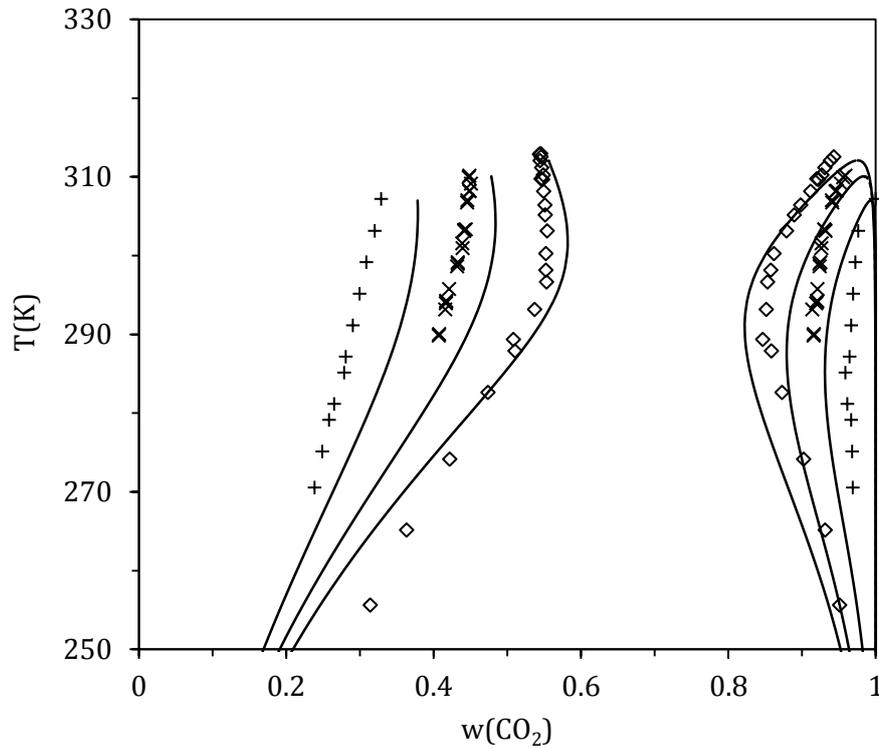


Figura 3.13 Equilibrio líquido-líquido-vapor de binarios de CO₂ con *n*-alcoholes: (◇) 1-hexanol, (×) 1-heptanol y (+) 1-decanol. Símbolos: datos experimentales [100,166,181,182], líneas: predicción con la GCA-EoS. Notar que la composición esta expresada en fracción en masa de CO₂.

Además de lograr predecir correctamente la transición del tipo de comportamiento de fases de ambas series homólogas con CO₂, la GCA-EoS describe correctamente la dependencia del ELV con la temperatura, así como también el efecto del tamaño de la cadena alquílica. Asimismo, el modelo también predice satisfactoriamente equilibrios trifásicos y regiones críticas con el mismo set de parámetros.

2.1. Efecto del número de sitios de asociación en la molécula de CO_2

En el Capítulo 2 quedo demostrado que la contribución asociativa a los coeficientes de fugacidad a dilución infinita del alcohol y del CO_2 no dependen del número de sitios de asociación en la molécula de CO_2 (M_{CO_2}), sino del producto del número de sitios por el volumen de asociación ($M_{CO_2} \cdot \kappa_{cruzado}$). Una vez determinados los parámetros de asociación cruzada entre el CO_2 y el grupo OH es posible verificar que esta conclusión es válida también para todo el rango de fracción molar de CO_2 .

Para ello se modelan datos de equilibrio líquido-vapor del binario CO_2 + metanol usando diferentes valores de M_{CO_2} pero manteniendo constante el producto $M_{CO_2} \cdot \kappa_{cruzado} = 3.0432 \frac{cm^3}{mol}$. La Figura 3.14 presenta el ELV del binario CO_2 + metanol comparando el desempeño de dos set de parámetros: $M_{CO_2} = 2$ y $\kappa_{cruzado} = 1.521 \frac{cm^3}{mol}$ y $M_{CO_2} = 8$ y $\kappa_{cruzado} = 0.3894 \frac{cm^3}{mol}$. Es importante notar que en ambos casos se obtiene un comportamiento similar, aún fuera de los límites de dilución infinita. Además, se verificó que con el modelo GCA-EoS se obtienen resultados equivalentes para otros valores de M_{CO_2} entre 2 y 8 que no se muestran en la figura.

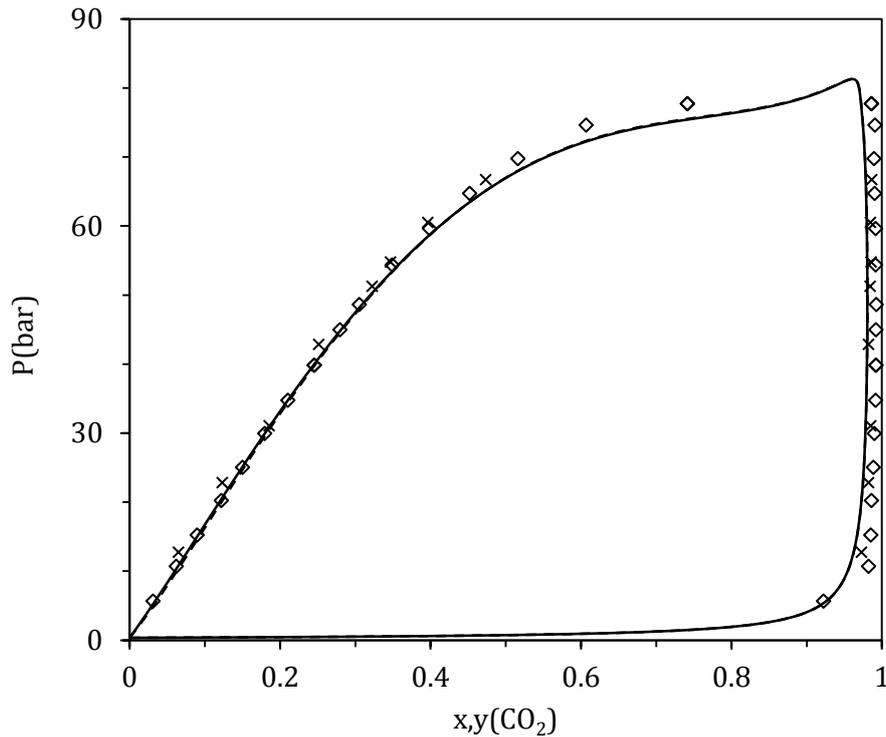


Figura 3.14 Efecto del número de sitios de asociación de la molécula de CO₂ sobre el ELV del binario CO₂ + metanol a 313 K. Símbolos: datos experimentales [129,193], línea sólida: $M_{CO_2} = 2$ y $K_{cross} = 1.521 \text{ cm}^3/\text{mol}$, línea punteada: $M_{CO_2} = 8$ y $K_{cross} = 0.3804 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

2.2. Propiedades de exceso

El ajuste del modelo cubre un amplio rango de presiones y temperaturas por lo que se espera una buena predicción de propiedades derivadas, aun sin haber sido incluidas en la parametrización. Para sistemas con alcanos, el modelo es capaz de predecir de forma correcta la variación de la entalpía en exceso del binario de CO₂ + *n*-pentano con la presión (ver Figura 3.15), así como también el efecto sobre el volumen en exceso de la fracción molar de CO₂ en mezcla con *n*-decano (ver Figura 3.16).

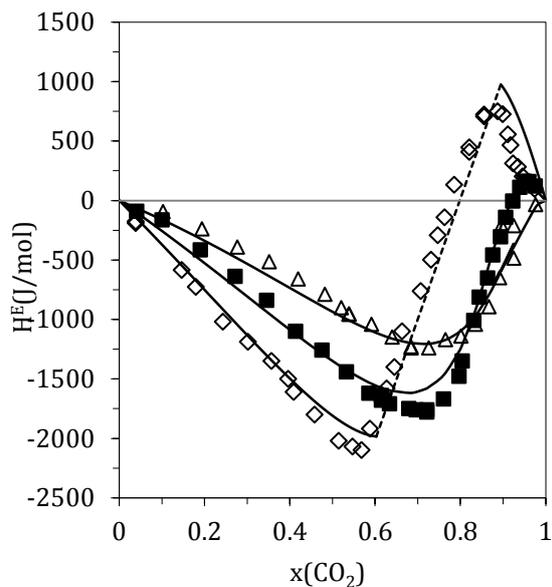


Figura 3.15 Entalpía en exceso de la mezcla CO_2 + pentano a 348 K. Símbolos: datos experimentales [194] (\diamond) 75 bar, (\blacksquare) 105 bar, (Δ) 125 bar, líneas: predicción con la GCA-EoS, las líneas punteadas indican las zonas de dos fases.

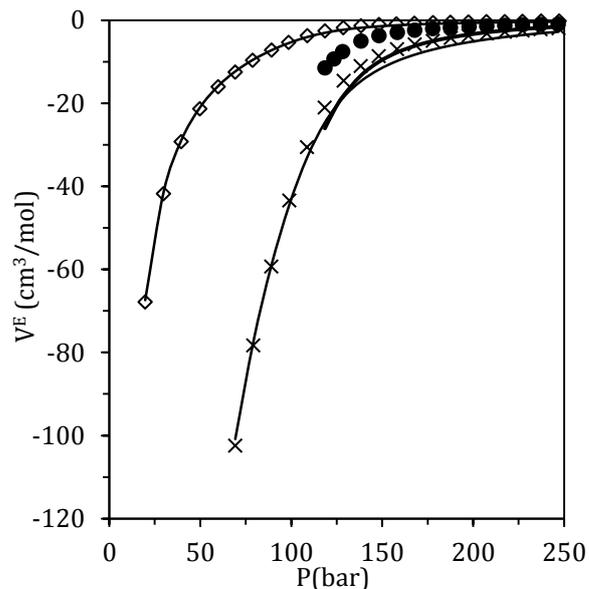


Figura 3.16 Volumen en exceso de la mezcla de CO_2 + *n*-decano a 333 K. Símbolos: datos experimentales [195] (\diamond) $x_{\text{CO}_2}=0.0551$, (\times) $x_{\text{CO}_2}=0.4536$, (\bullet) $x_{\text{CO}_2}=0.9663$, líneas: predicción con la GCA-EoS.

Por otro lado, en el caso de los alcoholes, la Figura 3.17 muestra la capacidad del modelo para predecir de forma adecuada la entalpía en exceso de mezclas de CO_2 + alcoholes a medida que se incrementa el peso molecular del alcohol.

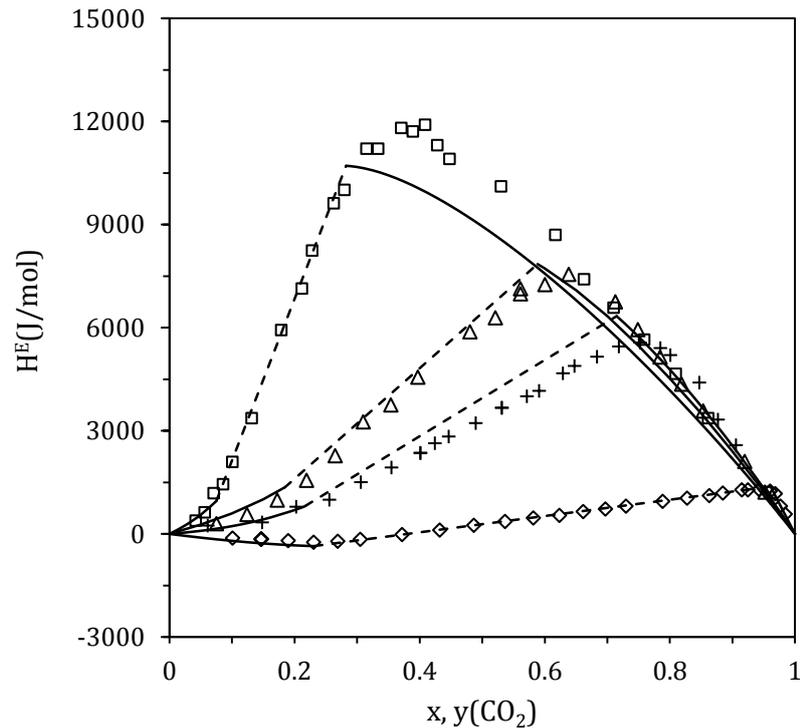


Figura 3.17 Entalpía en exceso de mezclas de CO₂ + alcoholes a 473 K y 75 bar. Símbolos: datos experimentales [196] (□) metanol, (Δ) propanol, (+) butanol, (◇) octanol. líneas: predicción con la GCA-EoS, las líneas punteadas indican la zona de dos fases.

3. Equilibrio de fases en sistemas con compuestos ramificados

La extensión del modelo GCA-EoS a alcanos ramificados fue estudiada por Soria y col. [44]. En su trabajo explican en detalle la parametrización de los grupos alquílicos unidos a un carbono cuaternario CH₃(B), CH₂(B) y el grupo CHCH₃ para carbonos ternarios. Estos tienen diferente energía de superficie que los grupos CH₃ y CH₂ (ver Tabla 3.11). Con el fin de predecir sistemas binarios de CO₂ con alcanos ramificados, en esta tesis se trasladan a los grupos anteriores aquellos determinados para la interacción entre CH₃ y CH₂ con CO₂.

Tabla 3.11 Parámetros de grupo puro de la contribución atractiva de la GCA-EoS para modelado de binarios de CO₂ con alcanos y alcoholes ramificados

Grupo <i>i</i>	q_i	T_i (K)	g_i^* (atm cm ⁶ mol ⁻²)	g_i'	g_i''	Fuente
CH ₃	0.848	600.0	316910	-0.9274	0	[43]
CH ₂	0.540	600.0	356080	-0.8755	0	[43]
CHCH ₃	1.076	600.0	303749	-0.8760	0	[44]
(B)CH ₃	0.848	600.0	282715	-0.6393	0	[44]
(B)CH ₂	0.540	600.0	294523	-0.8233	0	[44]

Las desviaciones en la presión de vapor y propiedades críticas de los alcanos y alcoholes ramificados estudiados en este capítulo se presentan en la Tabla 3.12 junto con los parámetros de volumen libre de estos compuestos.

Tabla 3.12 Predicción de propiedades críticas y presión de vapor de alcanos y alcoholes ramificados con la GCA-EoS.

Compuesto	T_c (K)	d_c^a (cm mol ^{-1/3})	ARD% (T_c) ^c	ARD% (P_c) ^c	ΔT_r	AARD (PV) % ^d	Fuente
<i>Alcanos ramificados</i>							
isobutano	407.8	4.3511	0.8	2.0	0.45–0.95	3.8	[46]
isopentano	460.4	4.6597	0.2	0.1	0.54–0.95	1.0	[46]
3-metil pentano	504.6	4.9469	0.9	1.6	0.48–0.95	2.9	[46]
isooctano	543.8	5.4126	0.4	0.4	0.49–0.95	4.6	[46]
2,5-dimetil hexano	550.0	5.5232	0.8	3.4	0.50–0.95	3.2	[46]
2-metilnonano	610.0	6.0174	0.8	2.7	0.53–0.95	3.7	[46]
3-metilnonano	613.0	6.0096	1.1	4.0	0.53–0.95	2.6	[46]
4-metilnonano	610.0	6.0281	1.1	5.3	0.52–0.95	2.8	[46]
<i>Alcoholes ramificados</i>							
2-metil-1-propanol	547.8	4.3977	1.4	2.8	0.60–0.95	2.4	[46]
2-metil-1-butanol	575.4	4.7288	1.7	6.6	0.54–0.95	3.6	[46]
3-metil-1-butanol	577.2	4.7057	1.2	3.9	0.54–0.95	2.5	[46]
2,2-dimetil-1-propanol	550.0	4.7574	0.1	10	0.61–0.95	2.3	[46]
2-metil-1-pentanol	604.4	5.0383	2.7	5.5	0.53–0.95	6.6	[46]
2,2,4-trimetil-1-pentanol	629.9 ^b	5.5909	–	–	0.53–0.70	9.5	[197,198]
2,4,4-trimetil-1-pentanol	629.9 ^b	5.5068	–	–	0.56–0.71	5.8	[197,199]
2-etil-1-hexanol	640.6	5.5715	2.2	5.7	0.60–0.95	7.6	[46]
2-propil-1-pentanol	642.5 ^b	5.6165	–	–	–	–	[200]
3,7-dimetil-1-octanol	670.8 ^b	6.0428	–	–	0.54–0.58	12	[201–203]

^a diámetro crítico (d_c) calculado a partir de un punto de saturación, ^b d_c calculado con método propuesto por Scilipoti y col. [204], ^c ARD: Desviación relativa absoluta en la temperatura y presión crítica, ^d AARD: Desviación relativa absoluta promedio en presión de vapor en el rango de temperatura ΔT_r .

La capacidad predictiva de la GCA-EoS para describir ELV de mezclas de CO₂ con alcanos ramificados se muestra en la Tabla 3.13 y en las Figuras 3.18 y 3.19. Como puede notarse, el uso de los parámetros derivados de los alcanos lineales permite describir con gran precisión la mayoría de los ELV disponibles de sistemas binarios de CO₂ con alcanos ramificados.

Modelado del equilibrio de fases de sistemas binarios de CO₂ con las series homólogas de n-
alcanos y n-alcoholes

Tabla 3.13 Comportamiento de fases de los binarios de CO₂ con alcanos ramificados predichos con la GCA-EoS

Alcano	T(K)	P(bar)	N	AARD (P)%	AARD (y _{CO2}) %	Fuente
isobutano	250–398	0.64–67	122	3.1	2.4	[71,74,205]
isopentano	277–453	0.42–83	70	2.3	4.6	[79,206]
3-metilpentano	293–383	28–102	40	8.6	-	[85]
isooctano	270–393	12–106	184	5.0	-	[85,207,208]
	323–348	21–28	6	-	6.8	[209]
2.5-dimetilhexano	278–413	25–116	101	9.3	-	[85]
2-metilnonano	308–349	57–131	42	2.3	-	[30]
3-metilnonano	308–348	54–134	37	1.7	-	[30]
4-metilnonano	308–348	59–124	49	1.4	-	[30]

AARD: desviación absoluta relativa promedio, N:número de datos experimentales

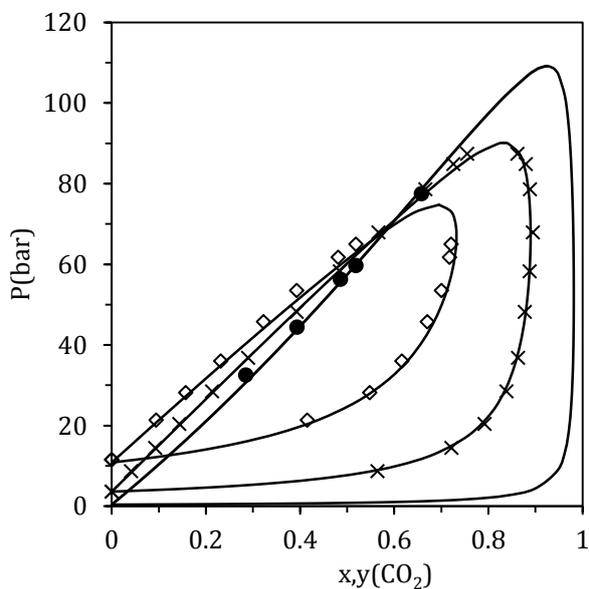


Figura 3.18 Equilibrio líquido-vapor de binarios de CO₂ con (◇) isobutano, (×) isopentano e (●) isooctano a 344 K. Símbolos: datos experimentales [85,205,206], líneas: predicción con la GCA-EoS.

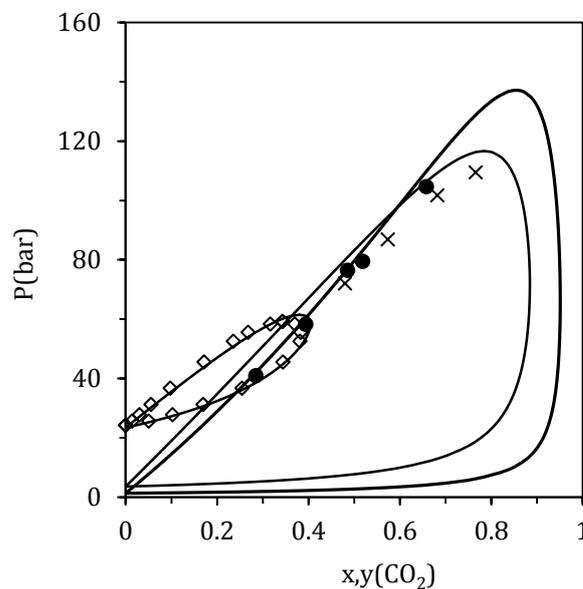


Figura 3.19 Equilibrio líquido-vapor de binarios de CO₂ con (◇) isobutano, (×) 3-metilpentano e (●) isooctano a 383 K. Símbolos: datos experimentales [71,85], líneas: predicción con la GCA-EoS.

Por otra parte, el desempeño del modelo para predecir ELV de sistemas binarios de CO₂ con alcoholes ramificados se muestra en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14 Predicción del ELV de binarios de CO₂ + alcoholes ramificados con la GCA-EoS

Alcohol	T(K)	P(bar)	AARD P (%)		N	Fuente
			P	y _{CO2}		
2-metill-1-propanol	288-353	15-128	7.2 ^{a1}	0.8	58	[210,211]
	273-313	4.6-80	16 ^{a1}	-	51	[212,213]
	313-353	20-139	12 ^{a1}	0.6	94	[214-217]
2-metill-1-butanol	313, 333	11-97	17 ^{a2}	0.2	16	[218,219]
3-metill-1-butanol	313, 323	55-107	6.2 ^{a2}	-	11	[220]
	313, 323	53-95	-	0.21	13	[220]
	288-333	12-105	7.5 ^{a2}	1.3	83	[152,221]
	313, 333	20-107	10 ^{a2}	0.6	17	[219,222]
2,2-dimetill-1-propanol	333, 353	31-133	18	-	16	[223]
2-metil-1-pentanol	348, 403, 453	7.0-197	12	1.0	32	[87,174]
2,2,4-trimetil-1-pentanol	308, 328, 348	52-144	4.3	-	21	[29]
	308, 328, 348	105-142	-	1.0	10	[29]
2,4,4-trimetil-1-pentanol	308, 328, 348	53-156	4.7	-	22	[29]
	308, 328, 348	108-146	-	1.6	9	[29]
2-etil-1-hexanol	308, 328, 348	66-175	6.0	-	18	[29]
	308, 328, 348	75-159	-	1.3	48	[29]
2-propil-1-pentanol	308, 328, 348	63-163	4.7	-	17	[29]
	308, 328, 348	76-157	-	1.1	21	[29]
3,7-dimetil-1-octanol	307-349	71-198	5.8	-	43	[30]

AARD: desviación absoluta relativa promedio, ^{a1} y ^{a2} datos experimentales inconsistentes (ver en el texto la discusión), N: número de datos experimentales

Como se muestra en la Figura 3.20, el modelo logra describir de forma cualitativa el locus crítico de los binarios de CO₂ con una serie de alcoholes ramificados.

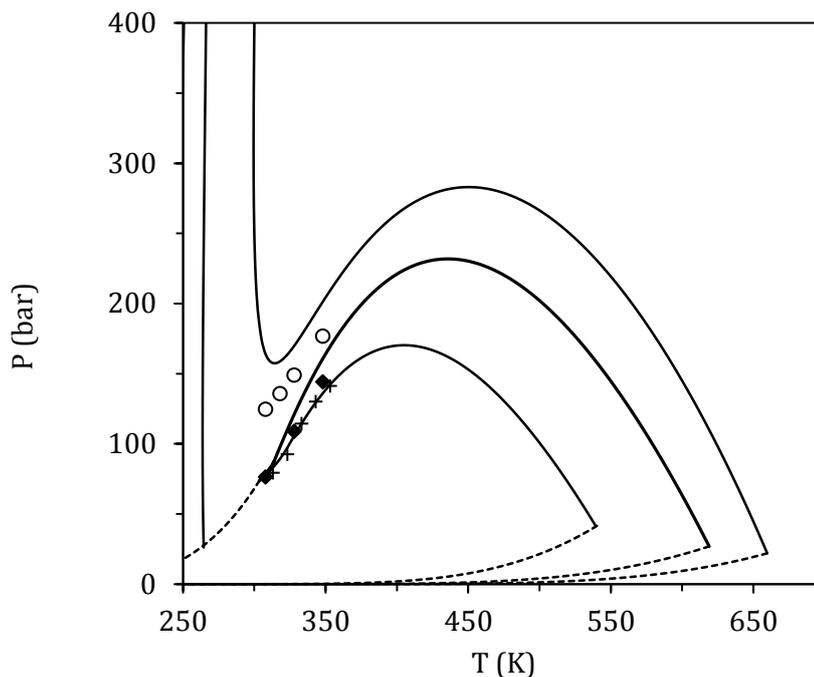


Figura 3.20 Proyección PT del comportamiento de fases de binarios de CO₂ + alcoholes ramificados: (+) 2-metil-1-propanol, (◆) 2,4,4-trimetil-1-pentanol y (○) 3,7-dimetil-1-octanol. Símbolos: datos experimentales [29,214,224], líneas sólidas: curvas críticas, líneas punteadas presión de vapor de los compuestos puros predichas con la GCA-EoS.

Respecto a los datos de ELV, el modelo presenta, en general, una desviación relativa promedio menor al 10% en la predicción de la presión del ELV de los binarios con alcoholes ramificados. Es importante destacar que existen varias inconsistencias entre los datos experimentales de distintos autores. Al respecto, Sima y col. [210] presentan una revisión interesante y contrastan datos experimentales del binario CO₂ + 2-metil-1-propanol publicados por distintos autores. Como puede observarse en la Figura 3.21, a una misma temperatura se reportan puntos de saturación muy dispersos. Otros datos cuestionables son aquellos reportados para sistemas binarios con isómeros de pentanol. Ionomata y col. [216] y Lee y col. [225,226] muestran que la presión de burbuja de mezclas binarias de CO₂ con los isómeros 2-metil-1-butanol y 3-metil-1-butanol son similares a 313 K, comportamiento que también predice la GCA-EoS. Sin embargo, el modelo presentan un mejor desempeño cuando se compara con los datos publicados por Lopes y col. [227], Gutiérrez y col. [215] y Vázquez da Silva y col. [211] (desvío promedio en pre-

sión de 7.3% para 3-metil-1-butanol), mientras que el desvío respecto de los datos de Ionomata y col. y Lee y col. es de 17% y 10% para 2-metil-1-butanol y 3-metil-1-butanol, respectivamente. Por otro lado, la GCA-EoS no logra predecir de forma satisfactoria los datos de Hsieh y col. [14] para el binario CO_2 + 2,2-dimetil-1-propanol presentando una desviación relativa en presión del 18%.

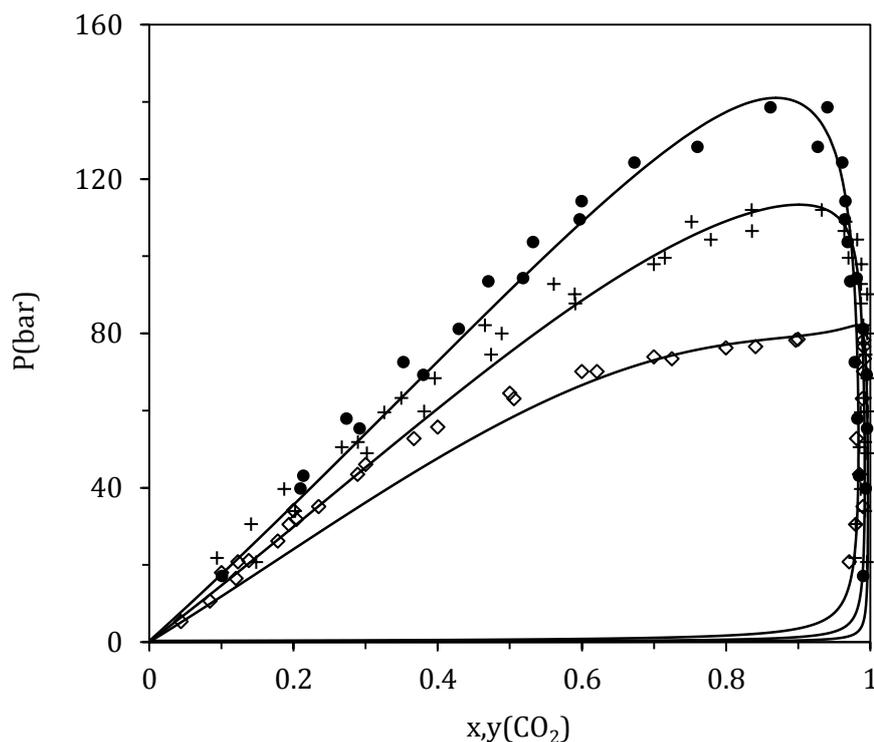


Figura 3.21 Equilibrio líquido vapor del binario CO_2 + 2-metil-1-propanol a (\diamond) 313.15 K, (+) 333 K y (\bullet) 353 K. Símbolos: datos experimentales [210,212-215], líneas: predicción con la GCA-EoS.

Por último, Schwarz y col. [29] estudian el comportamiento de fases de sistemas binarios de isómeros de octanol con CO_2 , cuantificando el efecto de las ramificaciones presentes en la molécula de alcohol. La Figura 3.22 muestra que la GCA-EoS logra predecir correctamente el equilibrio de fases de los binarios CO_2 con octanol y dos de sus isómeros con un único set de parámetros de interacción. Asimismo, predice correctamente el efecto de aumentar la temperatura de 308 a 348 K, pasando de ser un sistema inmiscible a dejar de mostrar inmiscibilidad en fase líquida.

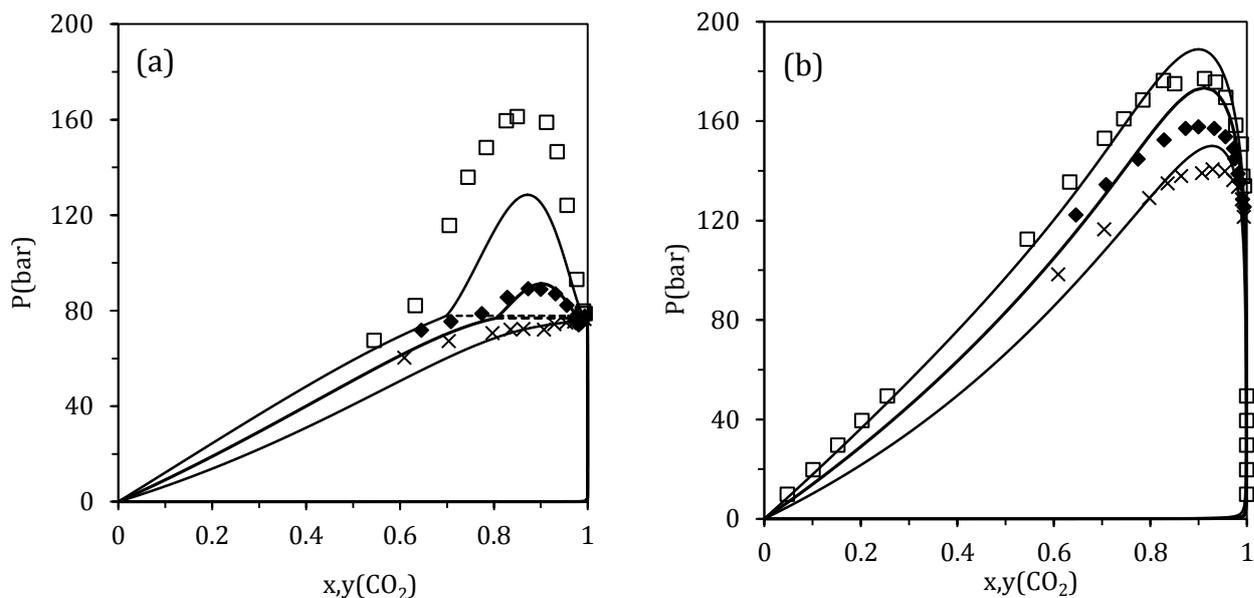


Figura 3.22 Equilibrio de fases de sistemas binarios CO₂ + isómeros de octanol a 308 K (a) y 348 K (b). Símbolos: datos experimentales [174,228] (×) 2,2,4-trimetil-1-pentanol, (◆) 2-etil-1-hexanol, (□) 1-octanol, líneas: predicción de la GCA-EoS.

Como puede observarse el modelo puede predecir de forma satisfactoria tanto la región crítica como los puntos de saturación de los binarios de CO₂ con alcoholes ramificados sin correlacionar datos experimentales de ningún sistema, esto indica la robustez y flexibilidad del modelo y la parametrización realizada.

4. Conclusiones

En este capítulo se revisaron los parámetros del modelo GCA-EoS para describir el equilibrio multifásico de mezclas de CO₂ con la serie homóloga de *n*-alcanos.

También se ajustaron los parámetros de interacción binaria entre el grupo CO₂ y los grupos alcohol, metanol y etanol. La evidencia experimental de la formación de complejos dador-aceptor de electrones entre el CO₂ y alcoholes fue tomada en cuenta al momento de modelar al CO₂ como una especie aceptora de electrones con dos sitios de asociación. Se demostró que el número de sitios en la molécula de CO₂ no tiene efecto sobre el modelado del ELV de los binarios si se ajusta simultáneamente el volumen de asociación cruzada.

El modelo logra describir correctamente la transformación del tipo de comportamiento de fases de los binarios de CO₂ con las series homólogas de *n*-alcanos y *n*-alcoholes. Al mismo tiempo la parametrización propuesta en este capítulo permite un modelado satisfactorio de los puntos de burbuja y rocío de los binarios mientras que los ELL y ELLV son también correctamente descriptos al igual que su dependencia con la temperatura y el peso molecular del sustrato.

La parametrización del modelo cubre un amplio rango de temperatura y presión por lo que se logra una muy buena predicción de propiedades en exceso como la entalpía y el volumen de mezclas de CO₂ con alcanos y alcoholes. El equilibrio de fases de binarios de alcanos y alcoholes ramificados con CO₂ también pueden predecirse correctamente a partir de los parámetros reportados en este capítulo.

Es importante destacar que la predicción del equilibrio multifásico con un único set de parámetros es un punto clave para el diseño de nuevos procesos y productos. Asimismo, la parametrización presentada sienta las bases para el desarrollo de un modelo robusto para simulación y optimización de tecnologías intensificadas por CO₂ a presión. En particular, el diseño de reactores supercríticos para la síntesis de biocombustibles avanzados derivados de carbohidratos es un área con importante desarrollo en la actualidad. En el siguiente capítulo se presenta una discusión detallada de las principales reacciones bajo estudio y se continua la extensión de la GCA-EoS.

5. Referencias

- [1] S. Pereda, Ingeniería del Equilibrio entre Fases: Aplicación a Reactores de Hidrogenación Supercrítica, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, 2003.
- [2] S. Pereda, S.B. Bottini, E.A. Brignole, Supercritical fluids and phase behavior in heterogeneous gas-liquid catalytic reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 281 (2005) 129–137. doi:10.1016/j.apcata.2004.11.019.
- [3] J.M. Wong, K.P. Johnston, Solubilization of Biomolecules in Carbon Dioxide Based Supercritical Fluids, *Biotechnol. Prog.* 2 (1986) 29–39. doi:10.1002/btpr.5420020107.
- [4] T. Fornari, R.P. Stateva, eds., *High Pressure Fluid Technology for Green Food Processing*, 1st ed., Springer International Publishing, Cham, 2015. doi:10.1007/978-3-319-10611-3.
- [5] P.H. V. Konynenburg, R.L. Scott, Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 298 (1980) 495–540.

- doi:10.1098/rsta.1980.0266.
- [6] C.J. Peters, R.N. Lichtenthaler, J. de Swaan Arons, Three phase equilibria in binary mixtures of ethane and higher n-alkanes, *Fluid Phase Equilib.* 29 (1986) 495–504. doi:10.1016/0378-3812(86)85048-8.
- [7] C.J. Peters, J. de Swaan Arons, J.M.H. Levelt Sengers, J.S. Gallagher, Global phase behavior of mixtures of short and long n-alkanes, *AIChE J.* 34 (1988) 834–839. doi:10.1002/aic.690340513.
- [8] C.J. Peters, H.J. van der Kooi, J.L. De Roo, J. de Swaan Arons, J.S. Gallagher, J.M.H. Levelt Sengers, The search for tricriticality in binary mixtures of near-critical propane and normal paraffins, *Fluid Phase Equilib.* 51 (1989) 339–351. doi:10.1016/0378-3812(89)80375-9.
- [9] C.J. Peters, J. de Swaan Arons, A.H. Harvey, J.M.H. Levelt Sengers, On the relationship between the carbon-number of n-paraffins and their solubility in supercritical solvents, *Fluid Phase Equilib.* 52 (1989) 389–396. doi:10.1016/0378-3812(89)80344-9.
- [10] C.J. Peters, Multiphase Equilibria in Near-Critical Solvents, in: E. Kiran, J.M.H. Levelt Sengers (Eds.), *Supercrit. Fluids*, 1st ed., Springer Netherlands, Dordrecht, 1994: pp. 117–145. doi:10.1007/978-94-015-8295-7_5.
- [11] C.J. Peters, L.J. Florusse, S. Hähre, J. de Swaan Arons, Fluid multiphase equilibria and critical phenomena in binary and ternary mixtures of carbon dioxide, certain n-alkanols and tetradecane, *Fluid Phase Equilib.* 110 (1995) 157–173. doi:10.1016/0378-3812(95)02751-Y.
- [12] C.J. Peters, K. Gauter, Occurrence of Holes in Ternary Fluid Multiphase Systems of Near-Critical Carbon Dioxide and Certain Solutes, *Chem. Rev.* 99 (1999) 419–432. doi:10.1021/cr970091r.
- [13] S. Raeissi, K. Gauter, C. Peters, Fluid multiphase behavior in quasi-binary mixtures of carbon dioxide and certain 1-alkanols, *Fluid Phase Equilib.* 147 (1998) 239–249. doi:10.1016/S0378-3812(98)00237-4.
- [14] C.-M. Hsieh, T. Windmann, J. Vrabec, Vapor–Liquid Equilibria of CO₂ + C₁–C₅ Alcohols from the Experiment and the COSMO-SAC Model, *J. Chem. Eng. Data.* 58 (2013) 3420–3429. doi:10.1021/je400643q.
- [15] A. Grenner, G.M. Kontogeorgis, N. von Solms, M.L. Michelsen, Modeling phase equilibria of alkanols with the simplified PC-SAFT equation of state and generalized pure compound parameters, *Fluid Phase Equilib.* 258 (2007) 83–94. doi:10.1016/j.fluid.2007.05.009.
- [16] J.A.P. Coutinho, G.M. Kontogeorgis, E.H. Stenby, Binary interaction parameters for nonpolar systems with cubic equations of state: a theoretical approach 1. CO₂/hydrocarbons using SRK equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 102 (1994) 31–60. doi:10.1016/0378-3812(94)87090-X.
- [17] M.B. Oliveira, A.J. Queimada, G.M. Kontogeorgis, J.A.P. Coutinho, Evaluation of the CO₂ behavior in binary mixtures with alkanes, alcohols, acids and esters using the Cubic-Plus-Association Equation of State, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2011) 876–892. doi:10.1016/j.supflu.2010.09.036.
- [18] I. Tsvintzelis, G.M. Kontogeorgis, M.L. Michelsen, E.H. Stenby, Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part II: Binary mixtures with CO₂, *Fluid Phase Equilib.* 306 (2011) 38–56. doi:10.1016/j.fluid.2011.02.006.
- [19] S. Horstmann, K. Fischer, J. Gmehling, P. Kolář, Experimental determination of the critical line for (carbon dioxide + ethane) and calculation of various thermodynamic properties for (carbon dioxide + n-alkane) using the PSRK model, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 451–464. doi:10.1006/jcht.2000.0611.
- [20] S. Vitu, R. Privat, J.-N. Jaubert, F. Mutelet, Predicting the phase equilibria of CO₂+hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and kij calculated through a group contribution method), *J. Supercrit. Fluids.* 45 (2008) 1–26. doi:10.1016/j.supflu.2007.11.015.
- [21] D. Nguyen-Huynh, J.P. Passarello, P. Tobaly, J.C. De Hemptinne, Modeling phase equilibria of asymmetric mixtures using a group-contribution SAFT (GC-SAFT) with a kij

- correlation method based on London's theory. 1. Application to CO₂ + n-Alkane, methane + n-alkane, and ethane + n-alkane systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8847–8858. doi:10.1021/ie071643r.
- [22] M.B. Oliveira, A.J. Queimada, G.M. Kontogeorgis, J.A.P. Coutinho, Evaluation of the CO₂ behavior in binary mixtures with alkanes, alcohols, acids and esters using the Cubic-Plus-Association Equation of State, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2011) 876–892. doi:10.1016/j.supflu.2010.09.036.
- [23] I. Tsvintzelis, G.M. Kontogeorgis, M.L. Michelsen, E.H. Stenby, Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part II: Binary mixtures with CO₂, *Fluid Phase Equilib.* 306 (2011) 38–56. doi:10.1016/j.fluid.2011.02.006.
- [24] X. Li, P. Englezos, Vapor - Liquid Equilibrium of Systems Containing Alcohols Using the Statistical Associating Fluid Theory Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 4953–4961.
- [25] P. Kolář, K. Kojima, Prediction of critical points in multicomponent systems using the PSRK group contribution equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 118 (1996) 175–200.
- [26] X.-S. Li, P. Englezos, Vapor-liquid equilibrium of systems containing alcohols, water, carbon dioxide and hydrocarbons using SAFT, *Fluid Phase Equilib.* 224 (2004) 111–118. doi:10.1016/j.fluid.2004.06.052.
- [27] A. Grenner, G.M. Kontogeorgis, N. von Solms, M.L. Michelsen, Modeling phase equilibria of alkanols with the simplified PC-SAFT equation of state and generalized pure compound parameters, *Fluid Phase Equilib.* 258 (2007) 83–94. doi:10.1016/j.fluid.2007.05.009.
- [28] I. Tsvintzelis, S. Ali, G.M. Kontogeorgis, Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part IV. Applications to mixtures of CO₂ with alkanes, *Fluid Phase Equilib.* 397 (2015) 1–17. doi:10.1016/j.fluid.2015.03.034.
- [29] C.E. Schwarz, F.C. v. N. Fourie, J.H. Knoetze, Phase equilibria of alcohols in supercritical fluids Part II. The effect of side branching on C₈ alcohols in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 51 (2009) 128–135. doi:10.1016/j.supflu.2009.08.009.
- [30] M. Zamudio, C.E. Schwarz, J.H. Knoetze, Phase equilibria of branched isomers of C₁₀-alcohols and C₁₀-alkanes in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 59 (2011) 14–26. doi:10.1016/j.supflu.2011.07.019.
- [31] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equation of state I. Carbon dioxide-alkanols, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 6485–6510. doi:10.1016/S0009-2509(01)00307-4.
- [32] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equations of state II. Carbon dioxide-heavy n-alkanes, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 2529–2550. doi:10.1016/S0009-2509(03)00101-5.
- [33] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, Estimation of Liquid-Liquid-Vapor Equilibria Using Predictive EOS Models. 1. Carbon Dioxide- n -Alkanes, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 1864–1874. doi:10.1021/jp0219101.
- [34] M. Cismondi, S.B. Rodríguez-Reartes, J.M. Milanesio, M.S. Zabaloy, Phase Equilibria of CO₂ + n-Alkane Binary Systems in Wide Ranges of Conditions: Development of Predictive Correlations Based on Cubic Mixing Rules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 6232–6250. doi:10.1021/ie2018806.
- [35] A. Galindo, F.J. Blas, Theoretical Examination of the Global Fluid Phase Behavior and Critical Phenomena in Carbon Dioxide + n -Alkane Binary Mixtures, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 4503–4515. doi:10.1021/jp013402h.
- [36] J. García, L. Lugo, J. Fernández, Phase Equilibria, PVT Behavior, and Critical Phenomena in Carbon Dioxide + n-Alkane Mixtures Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Approach, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 8345–8353. doi:10.1021/ie049691o.
- [37] F. Llovel, L.F. Vega, Global Fluid Phase Equilibria and Critical Phenomena of Selected Mixtures Using the Crossover Soft-SAFT Equation, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 1350–1362. doi:10.1021/jp0551465.
- [38] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, Simultaneous prediction of the critical and sub-critical

- phase behavior in mixtures using equations of state II. Carbon dioxide–heavy n-alkanes, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 2529–2550. doi:10.1016/S0009-2509(03)00101-5.
- [39] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equation of state I. Carbon dioxide-alkanols, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 6485–6510. doi:10.1016/S0009-2509(01)00307-4.
- [40] F. Llovel, L.F. Vega, Global fluid phase equilibria and critical phenomena of selected mixtures using the crossover soft-SAFT equation., *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 1350–1362. doi:10.1021/jp0551465.
- [41] D. Nguyen-Huynh, J.-P. Passarello, P. Tobaly, J.-C. de Hemptinne, Modeling Phase Equilibria of Asymmetric Mixtures Using a Group-Contribution SAFT (GC-SAFT) with a kij Correlation Method Based on London’s Theory. 1. Application to CO₂ + n-Alkane, Methane + n-Alkane, and Ethane + n-Alkane Systems *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8847–8858.
- [42] D. Nguyen-Huynh, J.-P. Passarello, J.-C. de Hemptinne, F. Volle, P. Tobaly, Simultaneous modeling of VLE, LLE and VLLE of CO₂ and 1, 2, 3 and 4 alkanol containing mixtures using GC-PPC-SAFT EOS, *J. Supercrit. Fluids.* 95 (2014) 146–157. doi:10.1016/j.supflu.2014.07.022.
- [43] S. Skjold-Jørgensen, Group contribution equation of state (GC-EOS): A predictive method for phase equilibrium computations over wide ranges of temperature and pressures up to 30 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 110–118.
- [44] T.M. Soria, A.E. Andreatta, S. Pereda, S.B. Bottini, Thermodynamic modeling of phase equilibria in biorefineries, *Fluid Phase Equilib.* 302 (2011) 1–9. doi:10.1016/j.fluid.2010.10.029.
- [45] T.M. Soria, F.A. Sánchez, S. Pereda, S.B. Bottini, Modeling alcohol+water+hydrocarbon mixtures with the group contribution with association equation of state GCA-EoS, *Fluid Phase Equilib.* 296 (2010) 116–124. doi:10.1016/j.fluid.2010.02.040.
- [46] DIPPR801 -Database, *Thermophys. Prop. Database.* (2003).
- [47] E.D. Nikitin, A.P. Popov, N.S. Bogatishcheva, V.A. Kuznetsov, Critical temperatures and pressures of straight-chain alkanediols (C₃ to C₁₂), *Fluid Phase Equilib.* 355 (2013) 40–45. doi:10.1016/j.fluid.2013.06.048.
- [48] S. Espinosa, G. Foco, A. Bermúdez, T. Fornari, Revision and extension of the group contribution equation of state to new solvent groups and higher molecular weight alkanes, *Fluid Phase Equilib.* 172 (2000) 129–143. doi:10.1016/S0378-3812(00)00371-X.
- [49] M. Cismondi Duarte, J. Mollerup, E.A. Brignole, M.S. Zabaloy, Modeling the high-pressure phase equilibria of carbon dioxide–triglyceride systems: A parameterization strategy, *Fluid Phase Equilib.* 281 (2009) 40–48. doi:10.1016/j.fluid.2009.03.019.
- [50] M. Cismondi Duarte, M. Gaitán, *Global Phase Equilibrium Calculations (GPEC)*, (2008).
- [51] M. Cismondi, M.L. Michelsen, Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid–liquid–vapour equilibrium in binary mixtures, *J. Supercrit. Fluids.* 39 (2007) 287–295.
- [52] R.H. Olds, H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. The n-Butane-Carbon Dioxide System, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 475–482.
- [53] H.H. Reamer, B.H. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the n-Decane-CO₂ System, *J. Chem. Eng. Data.* 8 (1963) 508–513.
- [54] J.D. Hottovy, K.D. Luks, J.P. Kohn, Three-phase Liquid-Liquid-Vapor Equilibria Behavior of Certain Binary CO₂-n-Paraffin Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 26 (1981) 256–258.
- [55] R. Enick, G.D. Holder, B.I. Morsi, Critical and three phase behavior in the carbon dioxide/tridecane system, *Fluid Phase Equilib.* 22 (1985) 209–224.
- [56] D.J. Fall, J.L. Fall, K.D. Luks, Liquid-liquid-vapor immiscibility limits in carbon dioxide + n-paraffin mixtures, *J. Chem. Eng. Data.* 30 (1985) 82–88. doi:10.1021/je00039a028.
- [57] M.M. Miller, K.D. Luks, Observations on the multiphase equilibria behavior of corrich and ethane-rich mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 44 (1989) 295–304.
- [58] P. Naidoo, D. Ramjugernath, J.D. Raal, A new high-pressure vapour–liquid equilibrium

- apparatus, *Fluid Phase Equilib.* 269 (2008) 104–112. doi:10.1016/j.fluid.2008.05.002.
- [59] J.H. Hong, R. Kobayashi, Vapor—liquid equilibrium studies for the carbon dioxide—methanol system, *Fluid Phase Equilib.* 41 (1988) 269–276. doi:10.1016/0378-3812(88)80011-6.
- [60] E. Brunner, W. Hültenschmidt, G. Schlichthärle, Fluid mixtures at high pressures IV. Isothermal phase equilibria in binary mixtures consisting of (methanol + hydrogen or nitrogen or methane or carbon monoxide or carbon dioxide), *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 273–291. doi:10.1016/0021-9614(87)90135-2.
- [61] C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană, Phase behavior for carbon dioxide+ethanol system: Experimental measurements and modeling with a cubic equation of state, *J. Supercrit. Fluids.* 47 (2008) 109–116. doi:10.1016/j.supflu.2008.08.004.
- [62] T. Yi-Ling, H. Ming, C. Li, F. Ji-Jun, QinYing, Study on Vapor-Liquid Phase Equilibria for CO₂-C₂H₅OH System, *Acta Phys.-Chim. Sin.* 17 (2001) 155–160.
- [63] C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană, High-Pressure Vapor–Liquid Equilibria in the System Carbon Dioxide + 1-Butanol at Temperatures from (293.15 to 324.15) K, *J. Chem. Eng. Data.* 49 (2004) 1635–1638. doi:10.1021/je0499521.
- [64] O. Elizalde-Solis, L.A. Galicia-Luna, L.E. Camacho-Camacho, High-pressure vapor–liquid equilibria for CO₂+alkanol systems and densities of n-dodecane and n-tridecane, *Fluid Phase Equilib.* 259 (2007) 23–32. doi:10.1016/j.fluid.2007.04.023.
- [65] C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană, High-pressure phase equilibria in the (carbon dioxide+1-hexanol) system, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 1286–1291. doi:10.1016/j.jct.2010.05.006.
- [66] C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană, High-pressure vapor–liquid and vapor–liquid–liquid equilibria in the carbon dioxide+1-heptanol system, *Fluid Phase Equilib.* 270 (2008) 109–115. doi:10.1016/j.fluid.2008.06.020.
- [67] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the propane-carbon dioxide system, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 2515–2520.
- [68] S.E.M. Hamam, B.C.-Y. Lu, Isothermal Vapor-Liquid Equilibria in Binary System Propane-Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data.* 21 (1976) 200–204.
- [69] B. Yucelen, A.J. Kidnay, Vapor - Liquid Equilibria in the Nitrogen + Carbon Dioxide + Propane System from 240 to 330 K at Pressures to 15 MPa, *J. Chem. Eng. Data.* 44 (1999) 926–931.
- [70] V.G. Niesen, J.C. Rainwater, Critical locus, (vapor + liquid) equilibria, and coexisting densities (carbon dioxide + propane) at temperatures from 311 K to 361 K, *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 777–795. doi:10.1016/0021-9614(90)90070-7.
- [71] A.-D. Leu, D.B. Robinson, Equilibrium Phase Properties of the n-Butane-Carbon Dioxide and Isobutane-Carbon Dioxide Binary Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 32 (1987) 444–447.
- [72] J.J.-C. Hsu, N. Nagarajan, R.L. Robinson, Equilibrium Phase Compositions, Phase Densities, and Interfacial Tensions for CO₂ + Hydrocarbon Systems. 1. CO₂ + n-Butane, *J. Chem. Eng. Data.* 30 (1985) 485–491.
- [73] H. Kalra, T.R. Krishnan, D.B. Robinson, Equilibrium-Phase Properties of Carbon Dioxide-n-Butane and Nitrogen-Hydrogen Sulfide Systems at Subambient Temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 21 (1976) 222–225.
- [74] L.A. Weber, Vapour-liquid equilibria measurements for carbon dioxide with normal and isobutane from 250 to 280 K, *Cryogenics (Guildf).* 25 (1985) 338–342. doi:10.1016/0011-2275(85)90019-0.
- [75] M.E. Pozo de Fernández, J.A. Zollweg, W.B. Streett, Vapor-Liquid Equilibrium in the Binary System Carbon Dioxide + n-Butane, *J. Chem. Eng. Data.* 34 (1989) 324–328.
- [76] L.A. Weber, Simple apparatus for vapor-liquid equilibrium measurements with data for the binary systems of carbon dioxide with n-butane and isobutane, *J. Chem. Eng. Data.* 34 (1989) 171–175. doi:10.1021/je00056a007.
- [77] S.K. Shibata, S.I. Sandler, High-pressure vapor-liquid equilibria involving mixtures of nitrogen, carbon dioxide, and n-butane, *J. Chem. Eng. Data.* 34 (1989) 291–298.

- [78] G.J. Besserer, D.B. Robinson, Equilibrium-phase properties of n-pentane-carbon dioxide system, *J. Chem. Eng. Data.* 18 (1973) 416–419. doi:10.1021/je60059a020.
- [79] A.-D. Leu, R.L. Robinson, Equilibrium Phase Properties of Selected Carbon Dioxide Binary Systems: n-Pentane-Carbon Dioxide and Isopentane-Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data.* 32 (1987) 447–450.
- [80] K. Tochigi, K. Hasegawa, N. Asano, K. Kojima, Vapor - Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Pentane and Carbon Dioxide + Toluene Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 43 (1998) 954–956.
- [81] Y.-H. Li, K.H. Dillard, R.L. Robinson, Vapor-Liquid Phase Equilibrium for Carbon Dioxide-n-Hexane at 40, 80, and 120 °C, *J. Chem. Eng. Data.* 26 (1981) 53–55.
- [82] Z. Wagner, I. Wichterle, High-pressure vapour—liquid equilibrium in systems containing carbon dioxide, 1-hexene, and n-hexane, *Fluid Phase Equilib.* 33 (1987) 109–123. doi:10.1016/0378-3812(87)87006-1.
- [83] G.-I. Kaminishi, C. Yokoyama, T. Shinji, Vapor pressures of binary mixtures of carbon dioxide with benzene, n-hexane and cyclohexane up to 7 MPa, *Fluid Phase Equilib.* 34 (1987) 83–99. doi:10.1016/0378-3812(87)85052-5.
- [84] H. Kalra, H. Kubota, D.B. Robinson, H.-J. Ng, Equilibrium Phase Properties of the Carbon Dioxide-n-Heptane System, *J. Chem. Eng. Data.* 23 (1978) 317–321.
- [85] F. Mutelet, S. Vitu, R. Privat, J.-N. Jaubert, Solubility of CO₂ in branched alkanes in order to extend the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature-dependent kij calculated through a group contribution method) to such systems, *Fluid Phase Equilib.* 238 (2005) 157–168. doi:10.1016/j.fluid.2005.10.001.
- [86] R. Jiménez-Gallegos, L.A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, Experimental Vapor - Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Octane and Carbon Dioxide + Decane Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 51 (2006) 1624–1628.
- [87] W.-L. Weng, J.-T. Chen, M.-J. Lee, High-pressure vapor-liquid equilibria for mixtures containing a supercritical fluid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1955–1961.
- [88] L.E. Camacho-Camacho, L.A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, Z. Martínez-Ramírez, New isothermal vapor–liquid equilibria for the CO₂+n-nonane, and CO₂+n-undecane systems, *Fluid Phase Equilib.* 259 (2007) 45–50. doi:10.1016/j.fluid.2007.04.022.
- [89] D.W. Jennings, R.C. Schucker, Comparison of High-Pressure Vapor - Liquid Equilibria of Mixtures of CO₂ or Propane with Nonane and C₉ Alkylbenzenes, *J. Chem. Eng. Data.* 41 (1996) 831–838.
- [90] H.M. Sebastian, J.J. Simnick, H.-M. Lin, K.-C. Chao, Vapor-Liquid Equilibrium in Binary Mixtures of Carbon Dioxide n-Decane and Carbon Dioxide + n-Hexadecane, *J. Chem. Eng. Data.* 25 (1980) 138–140.
- [91] N. Nagarajan, R.L. Robinson Jr., Equilibrium Phase Compositions, Phase Densities, and Interfacial Tensions for CO₂ Hydrocarbon Systems. 2. CO₂ + n-Decane, *J. Chem. Eng. Data.* 31 (1986) 168–171.
- [92] G.F. Chou, R.R. Forbert, J.M. Prausnitz, High-pressure Vapor-Liquid Equilibria for CO₂/n-Decane, CO₂/Tetralin, and CO₂/n-Decane/Tetralin at 71.1 and 104.4 °C, *J. Chem. Eng. Data.* 35 (1990) 26–29.
- [93] R.D. Shaver, R.L. Robinson, K.A.M. Gasem, An automated apparatus for equilibrium phase compositions, densities, and interfacial tensions: data for carbon dioxide + decane, *Fluid Phase Equilib.* 179 (2001) 43–66. doi:10.1016/S0378-3812(00)00475-1.
- [94] T. Tsuji, S. Tanaka, T. Hiaki, R. Saito, Measurements of bubble point pressure for CO₂ + decane and CO₂ + lubricating oil, *Fluid Phase Equilib.* 219 (2004) 87–92. doi:10.1016/j.fluid.2004.01.019.
- [95] H. Gardeler, K. Fischer, J. Gmehling, Experimental Determination of Vapor - Liquid Equilibrium Data for Asymmetric Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 1051–1056.
- [96] I. Nieuwoudt, M. du Rand, Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins, *J. Supercrit. Fluids.* 22 (2002) 185–199. doi:10.1016/S0896-8446(01)00122-X.
- [97] A. Henni, S. Jaffer, A.E. Mather, Solubility of N₂O and CO₂ in n-Dodecane, *Can. J. Chem.*

- Eng. 74 (1996) 9–12.
- [98] L.-S. Wang, Z.-X. Lang, T.-M. Guo, Measurement and correlation of the diffusion coefficients of carbon dioxide in liquid hydrocarbons under elevated pressure, *Fluid Phase Equilib.* 117 (1996) 364–372. doi:10.1016/0378-3812(95)02973-7.
- [99] C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană, Phase equilibria of carbon dioxide+1-nonanol system at high pressures, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2010) 653–661. doi:10.1016/j.supflu.2010.09.018.
- [100] C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană, Investigation of phase equilibria in the ternary system carbon dioxide+1-heptanol+n-pentadecane, *Fluid Phase Equilib.* 261 (2007) 337–342. doi:10.1016/j.fluid.2007.07.001.
- [101] B.J. Schwarz, J.M. Prausnitz, Solubilities of methane, ethane, and carbon dioxide in heavy fossil-fuel fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2360–2366.
- [102] K.A.M. Gasem, K.B. Dickson, P.B. Dulcamara, Nagarajan, R.L. Robinson Jr., Equilibrium Phase Compositions, Phase Densities, and Interfacial Tensions for CO₂ + Hydrocarbon Systems. 5. CO₂ + n-Tetradecane, *J. Chem. Eng. Data.* 34 (1989) 191–195.
- [103] H. Tanaka, Y. Yamaki, M. Kato, Solubility of carbon dioxide in pentadecane, hexadecane, and pentadecane + hexadecane, *J. Chem. Eng. Data.* 38 (1993) 386–388. doi:10.1021/je00011a013.
- [104] M. Spee, G.M. Schneider, Fluid phase equilibrium studies on binary and ternary mixtures of carbon dioxide with hexadecane, 1-dodecanol, 1,8-octanediol and dotriacontane at 393.2 K and at pressures up to 100 MPa, *Fluid Phase Equilib.* 65 (1991) 263–274. doi:10.1016/0378-3812(91)87029-9.
- [105] A. Kordikowski, G.M. Schneider, Fluid phase equilibria of binary and ternary mixtures of supercritical carbon dioxide with low-volatility organic substances up to 100 MPa and 393 K: cosolvency effects and miscibility windows, *Fluid Phase Equilib.* 90 (1993) 149–162.
- [106] G. Brunner, J. Teich, R. Dohrn, Phase Equilibria in Systems Containing Hydrogen, Carbon Dioxide, Water and Hydrocarbons, *Fluid Phase Equilib.* 100 (1994) 253–268.
- [107] R. D'Souza, J.R. Patrick, A.S. Teja, High pressure phase equilibria in the carbon dioxide - n-Hexadecane and carbon dioxide—water systems, *Can. J. Chem. Eng.* 66 (1988) 319–323.
- [108] H. Pöhler, A.L. Scheidgen, G.M. Schneider, Fluid phase equilibria of binary and ternary mixtures of supercritical carbon dioxide with a 1-alkanol and an n-alkane up to 100 MPa and 393 K—cosolvency effect and miscibility windows (Part II), *Fluid Phase Equilib.* 115 (1996) 165–177. doi:10.1016/0378-3812(95)02835-8.
- [109] M.M. Elbaccouch, V.I. Bondar, R.G. Carbonell, C.S. Grant, Phase Equilibrium Behavior of the Binary Systems CO₂ + Nonadecane and CO₂ + Soysolv and the Ternary System CO₂ + Soysolv + Quaternary Ammonium Chloride Surfactant, *J. Chem. Eng. Data.* 48 (2003) 1401–1406. doi:10.1021/je020201d.
- [110] Y. Sato, Y. Tagashira, D. Maruyama, S. Takishima, H. Masuoka, Solubility of carbon dioxide in eicosane, docosane, tetracosane, and octacosane at temperatures from 323 to 473 K and pressures up to 40 MPa, *Fluid Phase Equilib.* 147 (1998) 181–193. doi:10.1016/S0378-3812(98)00250-7.
- [111] K. a. M. Gasem, R.L. Robinson, Solubilities of carbon dioxide in heavy normal paraffins (C₂₀-C₄₄) at pressures to 9.6 MPa and temperatures from 323 to 423 K, *J. Chem. Eng. Data.* 30 (1985) 53–56. doi:10.1021/je00039a018.
- [112] N.C. Huie, K.D. Luks, J.P. Kohn, Phase-Equilibria Behavior of Systems Carbon Dioxide-n-Eicosane and Carbon Dioxide-n-Decane-n-Eicosane, 18 (1973) 311–313.
- [113] G. Feng, A. Mather, Solubility of hydrogen sulfide in n-eicosane at elevated pressure, *J. Chem. Eng. Data.* 37 (1992) 412–413. doi:10.1021/je00008a009.
- [114] D.J. Fall, K.D. Luks, Phase equilibria behavior of the systems carbon dioxide + n-dotriacontane and carbon dioxide + n-docosane, *J. Chem. Eng. Data.* 29 (1984) 413–417. doi:10.1021/je00038a013.
- [115] F.-N. Tsai, J.-S. Yau, Solubility of carbon dioxide in n-tetracosane and in n-dotriacontane, *J. Chem. Eng. Data.* 35 (1990) 43–45.
- [116] S.H. Huang, H.-M. Lin, K.-C. Chao, Carbon Dioxide, Methane, and Ethane in n-Octacosane, J.

- Chem. Eng. Data. 33 (1988) 143–145.
- [117] J.D. Hottovy, J.P. Kohn, K.D. Luks, Partial Miscibility Behavior of the Ternary Systems Methane–Propane–n-Octane, Methane–n-Butane–n-Octane, and Methane–Carbon Dioxide–n-Octane, *J. Chem. Eng. Data.* 27 (1982) 298–302.
- [118] A.A. Kulkarni, B.Y. Zarah, K.D. Luks, J.P. Kohn, Phase-Equilibria Behavior of System Carbon Dioxide–n-Decane at Low Temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 19 (1974) 92–94.
- [119] J. van der Steen, T.W. de Loos, J. de Swaan Arons, The volumetric analysis and prediction of liquid-liquid-vapor equilibria in certain carbon-dioxide + n-alkane systems, *Fluid Phase Equilib.* 51 (1989) 353–367.
- [120] F.H. Poettmann, D.L. Katz, Phase behavior of binary carbon dioxide-paraffin systems, *Ind. Eng. Chem.* (1945) 847–853. doi:10.1021/ie50429a017.
- [121] E. Choi, S. Yeo, Critical Properties for Carbon Dioxide + n-Alkane Mixtures Using a Variable-Volume View Cell, *J. Chem. Eng. Data.* 43 (1998) 714–716.
- [122] J. Liu, Z. Qin, G. Wang, X. Hou, J. Wang, Critical Properties of Binary and Ternary Mixtures of Hexane + Methanol, Hexane + Carbon Dioxide, Methanol + Carbon Dioxide, and Hexane + Carbon Dioxide + Methanol, *J. Chem. Eng. Data.* 48 (2003) 1610–1613. doi:10.1021/je034127q.
- [123] T.L. Chester, B.S. Haynes, Estimation of pressure-temperature critical loci of CO₂ binary mixtures with methyl-tert-butyl ether, ethyl acetate, methyl-ethyl ketone, dioxane and decane, *J. Supercrit. Fluids.* 11 (1997) 15–20.
- [124] D.J. Fall, K.D. Luks, Liquid-Liquid-Vapor Phase Equilibria of the Binary System Carbon Dioxide + n-Tridecane, *J. Chem. Eng. Data.* 30 (1985) 276–279.
- [125] A.L. Scheidgen, Fluidphasengleichgewichte binären und ternären Kohlendioxidmischungen mit schwerflüchtigen organischen Substanzen bis 100 MPa, Universität Bochum, 1997.
- [126] J.M.S. Fonseca, R. Dohrn, S. Peper, High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008), *Fluid Phase Equilib.* 300 (2011) 1–69. doi:10.1016/j.fluid.2010.09.017.
- [127] E. Brunner, W. Hültenschmidt, G. Schlichthärle, Fluid mixtures at high pressures IV. Isothermal phase equilibria in binary mixtures consisting of (methanol + hydrogen or nitrogen or methane or carbon monoxide or carbon dioxide), *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 273–291.
- [128] C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană, Phase behavior for carbon dioxide+ethanol system: Experimental measurements and modeling with a cubic equation of state, *J. Supercrit. Fluids.* 47 (2008) 109–116. doi:10.1016/j.supflu.2008.08.004.
- [129] K. Tochigi, T. Namae, T. Suga, H. Matsuda, K. Kurihara, M.C. dos Ramos, C. McCabe, Measurement and prediction of high-pressure vapor–liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide+n-octane, methanol, ethanol, and perfluorohexane, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2010) 682–689. doi:10.1016/j.supflu.2010.10.016.
- [130] S. Schwinghammer, M. Siebenhofer, R. Marr, Determination and modelling of the high-pressure vapour–liquid equilibrium carbon dioxide–methyl acetate, *J. Supercrit. Fluids.* 38 (2006) 1–6. doi:10.1016/j.supflu.2005.11.014.
- [131] S.N. Joung, C.W. Yoo, H.Y. Shin, S.Y. Kim, K.-P. Yoo, C.S. Lee, W.S. Huh, Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO₂–alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol), *Fluid Phase Equilib.* 185 (2001) 219–230. doi:10.1016/S0378-3812(01)00472-1.
- [132] K. Suzuki, H. Sue, M. Itou, R.L. Smith, H. Inomata, K. Arai, S. Saito, Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems at high pressures: carbon dioxide-methanol, carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-1-propanol, methane-ethanol, methane-1-propanol, ethane-ethanol, and ethane-1-propanol systems, *J. Chem. Eng. Data.* 35 (1990) 63–66. doi:10.1021/je00059a020.
- [133] K. Bezanehtak, G.B. Combes, F. Dehghani, N.R. Foster, D.L. Tomasko, Vapor - Liquid Equilibrium for Binary Systems of Carbon Dioxide + Methanol, Hydrogen + Methanol, and Hydrogen + Carbon Dioxide at High Pressures, *J. Chem. Eng. Data.* 47 (2002) 161–168.

- [134] K. Ohgaki, T. Katayama, Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems containing carbon dioxide at high pressures: methanol-carbon dioxide, n-hexane-carbon dioxide, and benzene-carbon dioxide systems, *J. Chem. Eng. Data.* 21 (1976) 53–55. doi:10.1021/je60068a015.
- [135] A.-D. Leu, S.Y.-K. Chung, D.B. Robinson, The equilibrium phase properties of (carbon dioxide + methanol), *J. Chem. Thermodyn.* 23 (1991) 979–985. doi:10.1016/S0021-9614(05)80178-8.
- [136] C.J. Chang, K.-L. Chiu, C.-Y. Day, A new apparatus for the determination of P–x–y diagrams and Henry’s constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 12 (1998) 223–237.
- [137] M.M. Elbaccouch, M.B. Raymond, J.R. Elliott, High-Pressure Vapor - Liquid Equilibrium for R-22 + Ethanol and R-22 + Ethanol + Water, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 280–287.
- [138] T. Laursen, P. Rasmussen, S.I. Andersen, VLE and VLLE Measurements of Dimethyl Ether Containing Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 47 (2002) 198–202. doi:10.1021/je010154+.
- [139] T. Chang, R.W. Rousseau, Solubilities of carbon dioxide in methanol and methanol-water at high pressures: experimental data and modeling, *Fluid Phase Equilib.* 23 (1985) 243–258. doi:10.1016/0378-3812(85)90009-3.
- [140] M. Kariznovi, H. Nourozieh, J. Abedi, Experimental measurements and predictions of density, viscosity, and carbon dioxide solubility in methanol, ethanol, and 1-propanol, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 408–415. doi:10.1016/j.jct.2012.10.002.
- [141] D. Kodama, M. Kato, High-Pressure Phase Equilibrium for Carbon Dioxide + Ethanol at 291.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* 50 (2005) 16–17. doi:10.1021/je034243t.
- [142] O. Pfohl, A. Pagel, G. Brunner, Phase equilibria in systems containing o-cresol, p-cresol, carbon dioxide, and ethanol at 323.15–473.15 K and 10–35 MPa, *Fluid Phase Equilib.* 157 (1999) 53–79.
- [143] Y.-L. Tian, M. Han, L. Chen, J.-J. Feng, Y. Qin, Study on Vapor-Liquid Phase Equilibria for CO₂-C₂H₅OH System (in chinese), *Acta Physico-Chimica Sin.* 17 (2001) 155–160. doi:10.3866/PKU.WHXB20010213.
- [144] D.W. Jennings, R.-J. Lee, A.S. Teja, Vapor-Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide + Ethanol and Carbon Dioxide + 1-Butanol Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 36 (1991) 303–307.
- [145] L.A. Galicia-luna, A. Ortega-Rodríguez, D. Richon, New Apparatus for the Fast Determination of High-Pressure Vapor - Liquid Equilibria of Mixtures and of Accurate Critical Pressures, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 265–271.
- [146] J. Yoon, H.-S. Lee, H. Lee, High-pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide + Methanol, Carbon Dioxide + Ethanol, and Carbon Dioxide + Methanol + Ethanol, *J. Chem. Eng. Data.* 38 (1993) 53–55.
- [147] J.S. Lim, Y.Y. Lee, H.S. Chun, Phase equilibria for carbon dioxide-ethanol-water system at elevated pressures, *J. Supercrit. Fluids.* 7 (1994) 219–230. doi:10.1016/0896-8446(94)90009-4.
- [148] I. Tsivintzelis, D. Missopolinou, K. Kalogiannis, C. Panayiotou, Phase compositions and saturated densities for the binary systems of carbon dioxide with ethanol and dichloromethane, *Fluid Phase Equilib.* 224 (2004) 89–96. doi:10.1016/j.fluid.2004.06.046.
- [149] S. Hirohama, T. Takatsuka, Measurement and Correlation of Phase Equilibria for the Carbon Dioxide-Ethanol-Water System, *J. Chem. Eng. Japan.* 26 (1993) 408–415.
- [150] M. Stievano, N. Elvassore, High-pressure density and vapor-liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-acetone and carbon dioxide-dichloromethane, *J. Supercrit. Fluids.* 33 (2005) 7–14. doi:10.1016/j.supflu.2004.04.003.
- [151] S. Sima, V. Feroiu, D. Geană, New High Pressure Vapor-Liquid Equilibrium and Density Predictions for the Carbon Dioxide + Ethanol System, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 5052–5059. doi:10.1021/je2008186.
- [152] J.E. Gutiérrez, A. Bejarano, J.C.D. La Fuente, Measurement and modeling of high-pressure (vapour+liquid) equilibria of (CO₂+alcohol) binary systems, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 591–596. doi:10.1016/j.jct.2009.11.015.

- [153] C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană, High-Pressure Phase Equilibria for the Carbon Dioxide + 1-Propanol System, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 2444–2448.
- [154] V. Vandana, A.S. Teja, Vapor-Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide + 1-Propanol System, *J. Chem. Eng. Data.* 40 (1995) 459–461.
- [155] O. Elizalde-Solis, L.A. Galicia-Luna, L.E. Camacho-Camacho, High-pressure vapor-liquid equilibria for CO₂+alkanol systems and densities of n-dodecane and n-tridecane, *Fluid Phase Equilib.* 259 (2007) 23–32. doi:10.1016/j.fluid.2007.04.023.
- [156] T. Hiaki, H. Miyagi, T. Tsuji, M. Hongo, Vapor-liquid equilibria for supercritical carbon dioxide+butanol systems at 313.2K, *J. Supercrit. Fluids.* 13 (1998) 23–27. doi:10.1016/S0896-8446(98)00030-8.
- [157] K. Ishihara, A. Tsukajima, H. Tanaka, M. Kato, T. Sako, M. Sato, T. Hakuta, Vapor - Liquid Equilibrium for Carbon Dioxide + 1-Butanol at High Pressure, *J. Chem. Eng. Data.* 41 (1996) 324–325.
- [158] C. Borch-Jensen, A. Staby, J.M. Mollerup, Mutual Solubility of 1 -Butanol and Carbon Dioxide, Ethene, Ethane, or Propane at a Reduced Supercritical Solvent Temperature of 1.03, *J. Supercrit. Fluids.* 7 (1994) 231–244.
- [159] G. Silva-Oliver, L.A. Galicia-luna, Vapor-liquid equilibria near critical point and critical points for the CO₂ + 1-butanol and CO₂ + 2-butanol systems at temperatures from 324 to 432 K, *Fluid Phase Equilib.* 182 (2001) 145–156.
- [160] C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană, High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria in the System Carbon Dioxide + 1-Butanol at Temperatures from (293.15 to 324.15) K, *J. Chem. Eng. Data.* 49 (2004) 1635–1638.
- [161] H.-I. Chen, H.-Y. Chang, P.-H. Chen, High-Pressure Phase Equilibria of Carbon Dioxide + 1-Butanol, and Carbon Dioxide + Water + 1-Butanol Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 47 (2002) 776–780. doi:10.1021/je010237q.
- [162] D.W. Jennings, F. Chang, V. Bazaan, A.S. Teja, Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide + 1-Pentanol, *J. Chem. Eng. Data.* 37 (1992) 337–338.
- [163] C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană, High-pressure vapour-liquid equilibria of carbon dioxide+ 1-pentanol system-Experimental measurements and modelling, *Rev. Chim.* 58 (2007) 1176–1181.
- [164] C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană, Measurements and Modeling of High-Pressure Phase Behavior of the Carbon Dioxide + Pentan-1-ol Binary System, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 5000–5007. doi:10.1021/je200867n.
- [165] L. Pereira, P.G. Dos Santos, A.P. Scheer, P.M. Ndiaye, M.L. Corazza, High pressure phase equilibrium measurements for binary systems CO₂+1-pentanol and CO₂+1-hexanol, *J. Supercrit. Fluids.* 88 (2014) 38–45. doi:10.1016/j.supflu.2014.01.005.
- [166] C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană, High-pressure phase equilibria in the (carbon dioxide+1-hexanol) system, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 1286–1291. doi:10.1016/j.jct.2010.05.006.
- [167] A. Beier, J. Kuranov, K. Stephan, H. Hasse, High-Pressure Phase Equilibria of Carbon Dioxide + 1-Hexanol at 303.15 and 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* 48 (2003) 1365–1367.
- [168] C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană, High-pressure vapor-liquid and vapor-liquid-liquid equilibria in the carbon dioxide+1-heptanol system, *Fluid Phase Equilib.* 270 (2008) 109–115. doi:10.1016/j.fluid.2008.06.020.
- [169] F.C. v. N. Fourie, C.E. Schwarz, J.H. Knoetze, Phase equilibria of alcohols in supercritical fluids, *J. Supercrit. Fluids.* 47 (2008) 161–167. doi:10.1016/j.supflu.2008.07.001.
- [170] F.-Y. Jou, R.D. Deshmukh, F.D. Otto, A.E. Mather, Vapor-liquid equilibria of H₂S and CO₂ and ethylene glycol at elevated pressures, *Chem. Eng. Commun.* 87 (1990) 223–231. doi:10.1080/00986449008940694.
- [171] G. Silva-Oliver, L.A. Galicia-Luna, S.I. Sandler, Vapor-liquid equilibria and critical points for the carbon dioxide +1-pentanol and carbon dioxide +2-pentanol systems at temperatures from 332 to 432 K, *Fluid Phase Equilib.* 200 (2002) 161–172. doi:10.1016/S0378-3812(02)00024-9.
- [172] A. Staby, J.M. Mollerup, Measurement of Mutual Solubilities of 1 -Pentanol and

- Supercritical Carbon Dioxide, *J. Supercrit. Fluids*. 6 (1993) 15–19.
- [173] O. Elizalde-Solis, L.A. Galicia-Luna, S.I. Sandler, J.G. Sampayo-Hernández, Vapor-liquid equilibria and critical points of the CO₂ + 1-hexanol and CO₂ + 1-heptanol systems, *Fluid Phase Equilib.* 210 (2003) 215–227. doi:10.1016/S0378-3812(03)00170-5.
- [174] M.-J. Lee, J.-T. Chen, Vapor-liquid equilibrium for carbon dioxide/alcohol systems, *Fluid Phase Equilib.* 92 (1994) 215–231. doi:10.1016/0378-3812(94)80048-0.
- [175] L. Feng, K. Cheng, M. Tang, Y. Chen, Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with ethyl benzoate, diethyl succinate and isoamyl acetate binary mixtures at elevated pressures, *J. Supercrit. Fluids*. 21 (2001) 111–121. doi:10.1016/S0896-8446(01)00091-2.
- [176] W.L. Weng, M.-J. Lee, Phase equilibrium measurements for the binary mixtures of 1-octanol plus CO₂, C₂H₆ and C₂H₄, *Fluid Phase Equilib.* 73 (1992) 117–127. doi:10.1016/0378-3812(92)85042-7.
- [177] H.-Y. Chiu, R.-F. Jung, M.-J. Lee, H.-M. Lin, Vapor-liquid phase equilibrium behavior of mixtures containing supercritical carbon dioxide near critical region, *J. Supercrit. Fluids*. 44 (2008) 273–278. doi:10.1016/j.supflu.2007.09.026.
- [178] I.F. Hölscher, M. Spee, G.M. Schneider, Fluid-phase equilibria of binary and ternary mixtures of CO₂ with hexadecane, 1-dodecanol, 1-hexadecanol and 2-ethoxy-ethanol at 333.2 and 393.2 K and at pressures up to 33 MPa, *Fluid Phase Equilib.* 49 (1989) 103–113. doi:10.1016/0378-3812(89)80008-1.
- [179] M. Artal, V. Pauchon, J.M. Embid, J. Jose, Solubilities of 1-Nonanol, 1-Undecanol, 1-Tridecanol, and 1-Pentadecanol in Supercritical Carbon Dioxide at T = 323.15 K, *J. Chem. Eng. Data*. 43 (1998) 983–985.
- [180] D.-S. Jan, C.-H. Mai, F.-N. Tsai, Solubility of carbon dioxide in 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, and 1-octadecanol, *J. Chem. Eng. Data*. 39 (1994) 384–387.
- [181] D.H. Lam, A. Jangkamolkulchai, K.D. Luks, Liquid-liquid-vapor phase equilibrium behavior of certain binary carbon dioxide + n-alkanol mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 60 (1990) 131–141. doi:10.1016/0378-3812(90)85047-E.
- [182] J. Ke, K.E. Reid, M. Poliakoff, The application of a shear mode piezoelectric sensor to monitoring the high-pressure phase behaviour of asymmetric binary systems, *J. Supercrit. Fluids*. 40 (2007) 27–39. doi:10.1016/j.supflu.2006.05.003.
- [183] S.N. Joung, C.W. Yoo, H.Y. Shin, S.Y. Kim, K.-P. Yoo, C.S. Lee, W.S. Huh, Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO₂-alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol), *Fluid Phase Equilib.* 185 (2001) 219–230. doi:10.1016/S0378-3812(01)00472-1.
- [184] L.A. Galicia-Luna, A. Ortega-Rodríguez, D. Richon, New Apparatus for the Fast Determination of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures and of Accurate Critical Pressures, *J. Chem. Eng. Data*. 45 (2000) 265–271. doi:10.1021/je990187d.
- [185] G. Silva-Oliver, L.A. Galicia-Luna, Vapor-liquid equilibria near critical point and critical points for the CO₂+1-butanol and CO₂+2-butanol systems at temperatures from 324 to 432 K, *Fluid Phase Equilib.* 182 (2001) 145–156. doi:10.1016/S0378-3812(01)00388-0.
- [186] O. Elizalde-Solis, L.A. Galicia-Luna, S.I. Sandler, J.G. Sampayo-Hernández, Vapor-liquid equilibria and critical points of the CO₂ + 1-hexanol and CO₂ + 1-heptanol systems, *Fluid Phase Equilib.* 210 (2003) 215–227. doi:10.1016/S0378-3812(03)00170-5.
- [187] S.-D. Yeo, S.-J. Park, J.-W. Kim, J.-C. Kim, Critical Properties of Carbon Dioxide + Methanol, + Ethanol, + 1-Propanol, and + 1-Butanol, *J. Chem. Eng. Data*. 45 (2000) 932–935. doi:10.1021/je000104p.
- [188] A.L. Scheidgen, *Fluidphasengleichgewichte binären und ternären Kohlendioxidmischungen mit schwerflüchtigen organischen Substanzen bis 100 MPa*, Universität Bochum, 1997.
- [189] W.-L. Weng, J.-T. Chen, M.-J. Lee, High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures Containing a Supercritical Fluid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1955–1961. doi:10.1021/ie00032a009.
- [190] J. Ke, K.E. Reid, M. Poliakoff, The application of a shear mode piezoelectric sensor to monitoring the high-pressure phase behaviour of asymmetric binary systems, *J.*

- Supercrit. Fluids. 40 (2007) 27–39. doi:10.1016/j.supflu.2006.05.003.
- [191] L. Gil, S.T. Blanco, C. Rivas, E. Laga, J. Fernández, M. Artal, I. Velasco, Experimental determination of the critical loci for {n-C₆H₁₄ or CO₂+alkan-1-ol} mixtures. Evaluation of their critical and subcritical behavior using PC-SAFT EoS, *J. Supercrit. Fluids*. 71 (2012) 26–44. doi:10.1016/j.supflu.2012.07.008.
- [192] H.-S. Byun, C. Kwak, High pressure phase behavior for carbon dioxide-1-butanol and carbon dioxide-1-octanol systems, *Korean J. Chem. Eng.* 19 (2002) 1007–1013. doi:10.1007/BF02707225.
- [193] P. Naidoo, D. Ramjugernath, J.D. Raal, A new high-pressure vapour–liquid equilibrium apparatus, *Fluid Phase Equilib.* 269 (2008) 104–112. doi:10.1016/j.fluid.2008.05.002.
- [194] C. Pando, J.A.R. Renuncio, J.J. Christensen, R.M. Izatt, The excess enthalpies of (carbon dioxide + pentane) at 308.15 and 323.15 K from 7.58 to 12.45 MPa, *J. Chem. Thermodyn.* 15 (1983) 259–266.
- [195] A. Zúñiga-Moreno, L.A. Galicia-Luna, L.E. Camacho-Camacho, Compressed Liquid Densities and Excess Volumes of CO₂ + Decane Mixtures from (313 to 363) K and Pressures up to 25 MPa, *J. Chem. Eng. Data*. 50 (2005) 1030–1037.
- [196] J.J. Christensen, D.R. Cordray, J.L. Oscarson, R.M. Izatt, The Excess Enthalpies of Four (carbon Dioxide + an Alkanol) Mixtures from 308.15 to 573.15 K at 7.50 to 12.50 MPa, *J. Chem. Thermodynamics*. 20 (1988) 867.
- [197] K.C. Brannock, Preparation of Sunstituted 4-Pentenals, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3379–3383. doi:10.1021/ja01522a057.
- [198] A.E. Fuller, W.J. Hickinbottom, 589. The synthesis and reactions of branched-chain hydrocarbons. Part XVIII. Chlorination of 2,2,4-trimethylpentane, *J. Chem. Soc.* (1965) 3235. doi:10.1039/jr9650003235.
- [199] E.J. Gasson, A.R. Graham, A.F. Millidge, I.K.M. Robson, W. Webster, A.M. Wild, D.P. Young, Oxidation products of diisobutylene. Part II. The isomerisation of 1 : 2-epoxy-2 : 4 : 4-trimethylpentanal, *J. Chem. Soc.* (1954) 2170. doi:10.1039/jr9540002170.
- [200] D. Kallina, F. Kuffner, Trennung Isomerer Alkohole Mittels der Gas-Flüssig-Chromatographie, 2. Mitt., *Monatshefte Für Chemie*. 91 (1960) 289–293. doi:10.1007/BF00901748.
- [201] A. Quilico, P. Grünanger, F. Piozzi, Synthesis of tetrahydro- and perhydro-dendrolasin, *Tetrahedron*. 1 (1957) 186–194. doi:10.1016/0040-4020(57)88038-7.
- [202] K. Sax, F. Stross, Notes - Synthesis of Squalane, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 1251–1252. doi:10.1021/jo01361a035.
- [203] H. Inouye, Über die Bestandteile von Pirola japonica Sieb. III, *Yakugaku Zasshi*. 72 (1952) 731–734. doi:10.1248/yakushi1947.72.6_731.
- [204] J. Scilipoti, M. Cismondi, E.A. Brignole, Prediction of physical properties for molecular design of solvents, *Fluid Phase Equilib.* 362 (2014) 74–80. doi:10.1016/j.fluid.2013.09.004.
- [205] G.J. Besserer, D.B. Robinson, Equilibrium-Phase Properties of i-Butane-Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*. 18 (1973) 298–301.
- [206] G.J. Besserer, D.B. Robinson, Equilibrium-Phase Properties of Isopentane-Carbon Dioxide System, *J. Chem. Eng. Data*. 20 (1975) 93–96.
- [207] B. Han, H. Yan, R. Hu, Solubility of CO₂ in a mixed solvent of n-octane and i-octane at elevated pressures, *Thermochim. Acta*. 169 (1990) 217–221.
- [208] J.S. Zhang, S. Lee, J.W. Lee, Solubility of CO₂, N₂, and CO₂ + N₂ Gas Mixtures in Isooctane, *J. Chem. Eng. Data*. 53 (2008) 1321–1324. doi:10.1021/je800053f.
- [209] J.M. Prausnitz, P.R. Benson, Solubility of liquids in compressed hydrogen, nitrogen, and carbon dioxide, *AIChE J.* 5 (1959) 161–164. doi:10.1002/aic.690050208.
- [210] S. Sima, C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană, New high-pressure vapor-liquid equilibrium data for the carbon dioxide + 2-methyl-1-propanol (isobutanol) binary system, *Cent. Eur. J. Chem.* 12 (2014) 953–961. doi:10.2478/s11532-013-0394-1.
- [211] M.V. da Silva, D. Barbosa, High pressure vapor–liquid equilibrium data for the systems carbon dioxide/2-methyl-1-propanol and carbon dioxide/3-methyl-1-butanol at 288.2,

- 303.2 and 313.2 K, *Fluid Phase Equilib.* 198 (2002) 229–237. doi:10.1016/S0378-3812(01)00766-X.
- [212] D. Kodama, M. Kato, T. Kaneko, Volumetric behavior of carbon dioxide+2-methyl-1-propanol and carbon dioxide+2-methyl-2-propanol mixtures at 313.15K, *Fluid Phase Equilib.* 357 (2013) 57–63. doi:10.1016/j.fluid.2013.02.003.
- [213] I. Găinar, D. Bala, The solubility of CO₂ in some C₄ alcohols at high pressures, *Analele Univ. Din Bucuresti-Chimie. I-II* (2004) 213–273.
- [214] L. Wang, X. Hao, L. Zheng, K. Chen, Phase Equilibrium of Isobutanol in Supercritical CO₂, *Chinese J. Chem. Eng.* 17 (2009) 642–647. doi:10.1016/S1004-9541(08)60257-8.
- [215] J.E. Gutiérrez, A. Bejarano, J.C. de la Fuente, Measurement and modeling of high-pressure (vapour+liquid) equilibria of (CO₂+alcohol) binary systems, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 591–596. doi:10.1016/j.jct.2009.11.015.
- [216] H. Inomata, A. Kondo, H. Kakehashi, Vapor–liquid equilibria for CO₂–fermentation alcohol mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 228–229 (2005) 335–343. doi:10.1016/j.fluid.2004.09.033.
- [217] H.-I. Chen, P.-H. Chen, H.-Y. Chang, High-Pressure Vapor–Liquid Equilibria for CO₂ + 2-Butanol, CO₂ + Isobutanol, and CO₂ + tert -Butanol Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 48 (2003) 1407–1412. doi:10.1021/je020214r.
- [218] H.-S. Lee, S. Yong Mun, H. Lee, High-pressure phase equilibria for the carbon dioxide–2-methyl-1-butanol, carbon dioxide–2-methyl-2-butanol, carbon dioxide–2-methyl-1-butanol–water, and carbon dioxide–2-methyl-2-butanol–water systems, *Fluid Phase Equilib.* 157 (1999) 81–91. doi:10.1016/S0378-3812(99)00041-2.
- [219] H. Inomata, A. Kondo, H. Kakehashi, Vapor–liquid equilibria for CO₂–fermentation alcohol mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 228–229 (2005) 335–343. doi:10.1016/j.fluid.2004.09.033.
- [220] J.A. Lopes, D. Chouchi, M. Nunes da Ponte, High-Pressure Phase Equilibrium of CO₂ + 2-Phenylethanol and CO₂ + 3-Methyl-1-butanol, *J. Chem. Eng. Data.* 48 (2003) 847–850. doi:10.1021/je025600n.
- [221] M. Vázquez da Silva, D. Barbosa, High pressure vapor–liquid equilibrium data for the systems carbon dioxide/2-methyl-1-propanol and carbon dioxide/3-methyl-1-butanol at 288.2, 303.2 and 313.2 K, *Fluid Phase Equilib.* 198 (2002) 229–237.
- [222] H.-S. Lee, S.Y. Mun, H. Lee, High-pressure phase equilibria of binary and ternary mixtures containing the methyl-substituted butanols, *Fluid Phase Equilib.* 167 (2000) 131–144. doi:10.1016/S0378-3812(99)00313-1.
- [223] C.-M. Hsieh, T. Windmann, J. Vrabec, Vapor–Liquid Equilibria of CO₂ + C₁–C₅ Alcohols from the Experiment and the COSMO-SAC Model, *J. Chem. Eng. Data.* 58 (2013) 3420–3429. doi:10.1021/je400643q.
- [224] M. Zamudio, C.E. Schwarz, J.H. Knoetze, Phase equilibria of branched isomers of C₁₀-alcohols and C₁₀-alkanes in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 59 (2011) 14–26. doi:10.1016/j.supflu.2011.07.019.
- [225] H.-S. Lee, S. Yong Mun, H. Lee, High-pressure phase equilibria for the carbon dioxide–2-methyl-1-butanol, carbon dioxide–2-methyl-2-butanol, carbon dioxide–2-methyl-1-butanol–water, and carbon dioxide–2-methyl-2-butanol–water systems, *Fluid Phase Equilib.* 157 (1999) 81–91. doi:10.1016/S0378-3812(99)00041-2.
- [226] H.-S. Lee, S.Y. Mun, H. Lee, High-pressure phase equilibria of binary and ternary mixtures containing the methyl-substituted butanols, *Fluid Phase Equilib.* 167 (2000) 131–144.
- [227] J.A. Lopes, D. Chouchi, M. Nunes da Ponte, High-Pressure Phase Equilibrium of CO₂ + 2-Phenylethanol and CO₂ + 3-Methyl-1-butanol, *J. Chem. Eng. Data.* 48 (2003) 847–850. doi:10.1021/je025600n.
- [228] C.E. Schwarz, F.C. v. N. Fourie, J.H. Knoetze, Phase equilibria of alcohols in supercritical fluids Part II. The effect of side branching on C₈ alcohols in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 51 (2009) 128–135. doi:10.1016/j.supflu.2009.08.009.

Capítulo 4. Extensión de la GCA-EoS a biocombustibles

furánicos

Recientemente los derivados de furano han sido propuestos como aditivos renovables debido a que presentan propiedades atractivas como combustible, incluso superiores al etanol. Compuestos como el 2-metilfurano (2-MF), el 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) y el 2-metiltetrahidro furano (2-MTHF) poseen mayor densidad energética, menor solubilidad en agua, y menor entalpía de vaporización que el etanol [1,2]. Como se describió en la introducción, estos biocombustibles son el producto de la hidrogenación de furfural y 5-hidroximetil furfural (5-HMF). Estos últimos son compuestos biobasados obtenidos a partir de la deshidratación en medio ácido de pentosas y hexosas (provenientes de las fracciones de hemicelulosa y celulosa) permitiendo el aprovechamiento de biomasa lignocelulósica. Las reacciones involucradas en la producción de biocombustibles derivados de furano a partir de carbohidratos se resumen en la Figura 4.1.

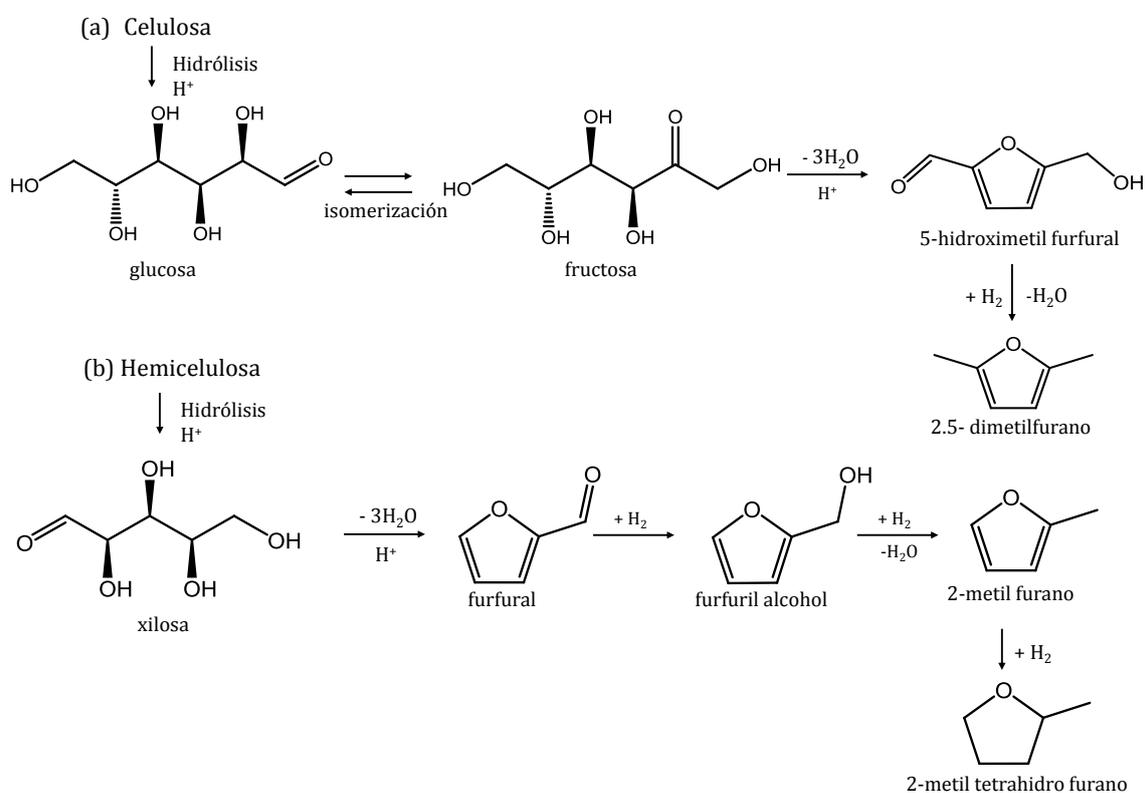


Figura 4.1 Rutas de conversión de celulosa (a) y hemicelulosa (b) a biocombustibles (adaptado de [3,4])

Como puede observarse en la figura, ambas rutas de síntesis presentan una alta eficiencia atómica, los productos conservan el 100% del contenido de carbono de la glucosa y xilosa de origen [5]. El 5-HMF contiene dos grupos funcionales, hidroxilo y aldehído, lo que lo vuelve un reactivo importante para la obtención de numerosos compuestos químicos de alto valor agregado. En la actualidad no existe producción a escala industrial de este compuesto como producto en sí mismo, sin embargo, las firmas *BASF* y *Avantium* desde 2016 forman parte de un proyecto para la producción a escala industrial de un biopolímero alternativo al PET, el tereftalato de polietileno, cuya ruta de síntesis involucra al 5-HMF como intermediario [6]. Por otro lado, la compañía AVA Biochem desde 2014 produce 5-HMF a escala piloto mediante carbonización hidrotérmica de melaza y planean a corto plazo incrementar la producción a volúmenes industriales [7]. Respecto del furfural, existe un mercado de 300.000 toneladas al año abastecido principalmente por China, República Dominicana y Sudáfrica [5].

Generalmente las reacciones gas-líquido catalizadas están controladas por difusión, no sólo por la baja solubilidad de los gases permanentes en líquidos, sino también por las propiedades de transporte desfavorable de las fases líquidas. El uso de fluidos supercríticos como medio de reacción permite eliminar la interfase gas-líquido y como consecuencia reducir esta etapa controlante de la velocidad [8]. Además, la posibilidad de desacoplar variables de proceso permite incrementar la conversión y mejorar la selectividad. Por ejemplo, en reacciones de hidrogenación gas-líquido se requieren altas temperaturas para incrementar la solubilidad de hidrógeno, mientras que en procesos supercríticos los cambios de temperatura no modifican la composición. Esto permite seleccionar una temperatura de operación que mejore la selectividad sin disminuir la conversión. Además, en medio supercrítico también es posible controlar reacciones de isomerización no deseadas que tienen lugar en el proceso convencional debido a la falta de hidrógeno en la superficie del catalizador [9,10]. En el contexto particular de procesamiento de biomasa, los sustratos órgano-oxigenados son difíciles de disolver en dióxido de carbono supercrítico ($scCO_2$) por lo que se propone la operación bajo líquidos expandidos por gases (GXL, por sus siglas en inglés) [11]. Aun trabajando bajo condiciones heterogéneas, la tecnología GXL

permite mejorar notablemente las propiedades de transporte respecto de los solventes líquidos convencionales [12].

Las ecuaciones de estado resultan particularmente atractivas en el contexto de reacciones gas-líquido que se llevan a cabo a alta presión. En estos sistemas reactivos, estas ecuaciones son capaces de modelar compuestos sub y supercríticos, en un amplio rango de condiciones, describiendo de forma continua las transformaciones de fases desde regiones heterogéneas a supercríticas y homogéneas [13]. Baiker y col. [14–16] remarcaron la importancia de poseer un conocimiento apropiado del equilibrio de fases en reacciones catalíticas gas-líquido.

1. Extensión de la GCA-EoS

Una revisión bibliográfica indica que los únicos trabajos de modelado de sistemas que incluyen compuestos derivados de furanos con ecuaciones de estado avanzadas son los publicados por Nala y col. [17] y Auger y col. [18] que aplican la ecuación GC-PPC-SAFT. Nala y col. [17] sólo modelan la presión de vapor de derivados de furano y el equilibrio líquido-vapor (ELV) de mezclas de furano con tolueno y con *n*-hexano. Los autores describen al furano con cuatro grupos aromáticos (CH_{aro}) y un grupo éter parametrizados a partir de datos de alquil bencenos y metil alquil éteres. El binario de furano con tolueno es correctamente predicho por la GC-PPC-SAFT, mientras que en el caso del binario con *n*-hexano se requiere ajustar un parámetro de interacción binaria a los datos de ELV. Por su parte, Auger y col. [18] utilizan los mismos parámetros propuestos por Nala y col. [17] y presentan el modelado de los binarios de furano con etanol y octanol. Llama la atención de este trabajo que los autores no consideraron asociación cruzada entre el anillo aromático del furano y los alcoholes.

Está claro que desarrollar un modelo para biocombustibles furánicos implica considerar una diversidad de compuestos formados por el anillo aromático furano, más allá de los tres o cuatro compuestos que tienen potencial como biocombustibles. Hecho que puede observarse en las vías de síntesis mostradas en la Figura 4.1 Por ello, un modelo adecuado para el desarrollo de

procesos de producción debe ser más amplio. Este contexto es el ideal para aplicar un enfoque a contribución grupal, ya que el trabajo basado en unos pocos compuestos furánicos puede ser fácilmente extendido a otros. En este capítulo se presenta la extensión de la tabla de parámetros de la GCA-EoS al grupo furano. Al final del capítulo se aplica el modelo para predecir datos de equilibrio a alta presión de sus mezclas con CO₂, demostrando el potencial de la herramienta para el desarrollo de nuevos procesos.

En la actualidad, la cantidad de datos de equilibrio de sistemas que incluyen compuestos derivados de furanos es escasa, lo que remarca la importancia de desarrollar una herramienta con capacidad predictiva. Los datos experimentales disponibles en la literatura se encuentran en rangos acotados de temperatura (298.15 K a 390 K) y presiones cercanas a la atmosférica.

Para modelar los compuestos derivados de furanos es necesario introducir el grupo furano en la tabla de parámetros de la GCA-EoS. El mismo está representado por tres subgrupos, a(CHOCH), a(CHO)C y a(COC), que permiten modelar al furano y a sus versiones sustituidas como se muestra en la Figura 4.2.

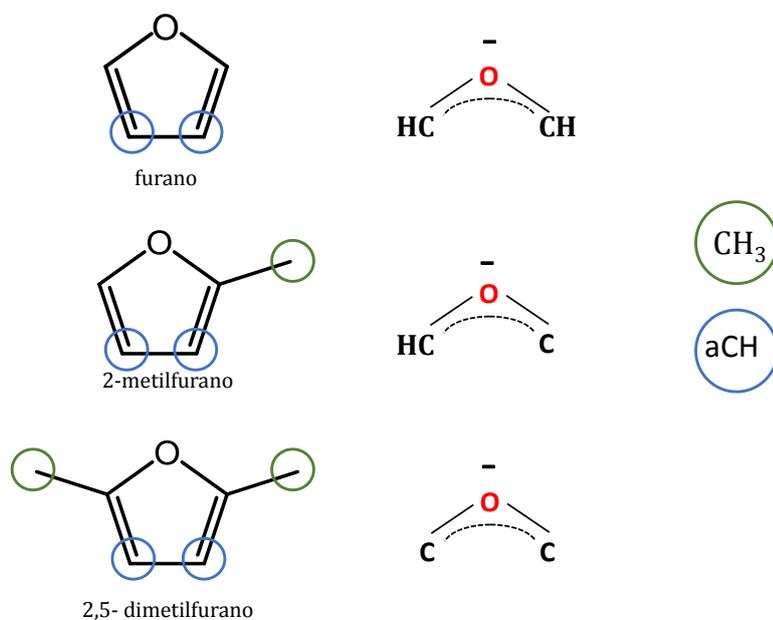


Figura 4.2 Configuración grupal propuesta para modelar los compuestos derivados de furanos

Los tres subgrupos comparten el parámetro de energía por unidad de superficie de grupo puro (g_{ii}) y los parámetros de interacción binaria (k_{ij} y α_{ij}) con el resto de los grupos estudiados en este capítulo: parafinas (CH_3 y CH_2), hidrocarburos cíclicos (cyCH_2), aromáticos (aCH_3 y aCCH_3) y los grupos alcohol (CH_2OH y etanol). La única diferencia entre los subgrupos éter aromático presentados en la Figura 4.2 es el parámetro geométrico, q_i , que indica el número de segmentos de superficie y depende del grado de sustitución del grupo furánico. Siguiendo este enfoque, la molécula de furano se construye con un grupo $\text{a}(\text{CHOCH})$ y dos grupos aCH definidos previamente [19]; el 2-MF consiste en un grupo $\text{a}(\text{CHOC})$, dos grupos aCH y un grupo CH_3 , mientras que el 2,5-DMF está formado por un grupo $\text{a}(\text{COC})$, dos grupos aCH y dos CH_3 . Como los grupos furánicos no están incluidos en el estudio cristalográfico de Bondi [20], el número de segmentos de superficie del grupo $\text{a}(\text{CHOCH})$ fue también incluido en la parametrización. Los segmentos de superficie de los restantes subgrupos se calculan disminuyendo el área correspondiente a un hidrógeno (0.28) o dos (0.56), según corresponda [20]. Además, estos compuestos son modelados como especies capaces de solvatar con dos sitios negativos, uno correspondiente al anillo aromático y otro al átomo de oxígeno del grupo éter. Debido a la naturaleza de estos sitios, no es posible la auto-asociación, sin embargo, puede tener lugar la asociación cruzada o solvatación con el sitio positivo del grupo alcohol.

Los compuestos puros analizados en este capítulo están constituidos por varios grupos distintos: éter aromático, parafínicos y aromáticos. Cuando este es el caso, conviene ajustar simultáneamente datos de presión de vapor de componente puro y de equilibrio de sistemas binarios. Los parámetros de energía de grupo puro y los parámetros de interacción binaria requeridos para representar correctamente la presión de vapor del furano y los equilibrios furano + alcanos/hidrocarburos aromáticos fueron determinados en simultáneo. Las Tablas 4.1 y 4.2 muestran los parámetros de grupo puro de los grupos éter aromático y los parámetros de interacción binaria con los grupos parafínicos y aromáticos, respectivamente.

Tabla 4.1 Parámetros de grupo puro de los grupos éter aromático

Grupo <i>i</i>	q_i	T_i^* (K)	g_i^* (atm cm ⁶ mol ⁻²)	g_i'	g_i''	Datos correlacionados
a(CHOCH)	1.611	600	349174	-0.2688	-0.3665	Presión de vapor de furano [21]
a(CHOCH)	1.331					Presión de vapor de 2,5-dimetilfurano [17,22]
a(COC)	1.051					ELV furano + <i>n</i> -hexano 1 atm [17] ELV 2-MF + benceno a 323.95 K [23]

Tabla 4.2 Parámetros de interacción binaria de la contribución atractiva de la GCA-EoS entre los grupos éter aromático definidos en este capítulo y los grupos hidrocarburo alifático y aromático

Grupo		k^{j*}	k_{ij}'	α_{ij}	α_{ji}	Datos Correlacionados
<i>i</i>	<i>j</i>					
a(CHOCH)/ a(CHOCH)/ a(COC)	CH ₃ /CH ₂ /cyCH ₂	0.940	0.0	0.0	5.0	ELV furano + <i>n</i> -hexano a 1 atm [17] ELV 2-MF + benceno a 324 K [23]
	aCH	0.985	0.0	0.0	0.0	ELV 2-MF + benceno a 324 K [23] ELV furano + <i>n</i> -hexano a 1 atm [17]
	aCCH ₃	1.050	0.0	0.0	0.0	ELV furano + tolueno a 1atm [17]

ELV: equilibrio líquido-vapor

Para la correlación se utilizaron datos de presión de vapor de furano y del 2,5-dimetilfurano, ELV del sistema furano + *n*-hexano a presión atmosférica y el ELV del binario 2-metilfurano + benceno a 323.15 K. Por otro lado, para la interacción entre los grupos éter aromático y el grupo aCCH₃, se correlacionaron datos experimentales del ELV a presión atmosférica del sistema furano + tolueno. El desempeño del modelo para correlacionar los datos experimentales se muestran en las Tablas 4.3 (presiones de vapor de componente puro) y 4.4 (ELV de sistemas binarios).

Tabla 4.3 Correlación de presión de vapor de compuestos derivados de furanos

Compuesto	ΔT_r	AARD $P(\%)$	Fuente
furano	0.44–0.96	0.79	[21]
2,5-dimetilfurano	0.56–0.90	2.2	[17,22]

AARD: desviación absoluta relativa promedio

Tabla 4.4 Correlación de ELV de binarios de compuestos derivados de furanos con hidrocarburos y alcoholes

Compuesto 1	Compuesto 2	$T(K)$	$P(\text{bar})$	AAD (AARD%)		N	F
				T o P	y_1		
2-metilfurano	benceno	324	0.38–0.64	$4 \cdot 10^{-3}$ (0.7) ^P	$3 \cdot 10^{-3}$ (1.1)	12	[23]
furano	<i>n</i> -hexano	304–338	1.01	0.21 (0.06) ^T	$7 \cdot 10^{-3}$ (1.3)	17	[17]
furano	tolueno	305–382	1.01	0.52 (0.15) ^T	0.035 (9.0)	26	[17]

AAD: desviación absoluta promedio, AARD: desviación absoluta relativa promedio, N y F: número y fuente de datos experimentales, ^P y ^T indican si la desviación reportada es en presión o temperatura respectivamente.

Para modelar sistemas binarios de derivados de furanos con alcoholes es necesario ajustar la interacción binaria entre los grupos que los conforman y la asociación cruzada que tiene lugar entre los sitios negativos de los furanos y el sitio positivo del grupo alcohol. Los parámetros de energía de asociación cruzada fueron ajustados en conjunto con los parámetros de interacción binaria entre los grupos éter aromático y alcohol. Para ello se utilizaron datos experimentales de presión de vapor de furfural alcohol y parte de los datos disponibles para los sistemas: 2,5-DMF + butanol y 2,5-DMF + etanol. En la Tabla 4.5 se presentan los parámetros de interacción binaria entre los grupos éter aromático y los grupos alcohol estudiados en este capítulo.

Tabla 4.5 Parámetros de interacción binaria de la contribución atractiva de la GCA-EoS entre los grupos éter aromático definidos en este capítulo y los grupos alcohol

Grupo		k_{ij}^*	k_{ij}'	α_{ij}	α_{ji}	Datos Correlacionados
i	j					
a(CHOCH)/	C ₂ H ₅ OH	0.950	0.0	0.0	0.0	ELV 2,5-dimetilfurano + etanol a 0.94 bar [24]
a(CHOC)/	CH ₂ OH	1.100	0.0	0.0	0.0	ELV 2,5-dimetilfurano + butanol a 393 K [25]
a(COC)						

ELV: equilibrio líquido-vapor

Tabla 4.6 Parámetros de asociación cruzada para describir la solvatación entre el grupo éter aromático y grupo alcohol con el modelo GCA-EoS

Sitio k	Grupo i	Sitio l	Grupo j	$\varepsilon_{kl,j}$ R ⁻¹ (K)	$\kappa_{kl,j}$ (cm ³ mol ⁻¹)	Datos Correlacionados
(-)	a0	(+)	OH	1650	1.50	Presión de vapor del furfural alcohol [26,27] ELV 2,5-dimetilfurano + butanol a 393 K [25] ELV 2,5-dimetilfurano + etanol a 0.94 bar [24]

ELV: equilibrio líquido-vapor

El desempeño del modelo para correlacionar los datos experimentales seleccionados para parametrizar el modelo se muestran en las Tablas 4.7 y 4.8.

Tabla 4.7 Correlación de presión de vapor del furfural alcohol

Compuesto	ΔT_r	AARD $P(\%)$	Fuente
furfural alcohol	0.53–0.70	4.1	[26,27]

AARD: desviación absoluta relativa promedio

Tabla 4.8 Correlación de ELV de binarios de compuestos derivados de furanos con alcoholes

Compuesto 1	Compuesto 2	T(K)	P(bar)	AAD (AARD%)		N	F
				T o P	y ₁		
2,5-dimetilfurano	etanol	344–364	0.94	0.19 (0.05) ^T	8·10 ⁻³ (2.0)	21	[24]
2,5-dimetilfurano	butanol	393	1.1–2.2	0.023 (1.2) ^P	0.015 (2.3)	5	[25]

AAD: desviación absoluta promedio, AARD: desviación absoluta relativa promedio, N y F: número y fuente de datos experimentales, ^P y ^T indican si la desviación reportada es en presión o temperatura respectivamente.

Como puede observarse en las Tablas 4.2 y 4.5, la parametrización propuesta no requiere de dependencia con la temperatura de los parámetros de interacción y únicamente se requiere de un parámetro de no aleatoriedad en el caso de hidrocarburos alifáticos. Esto indica que la mayoría de las interacciones binarias son descritas con un único parámetro.

2. Resultados y Discusión

Los parámetros de la contribución de volumen libre de la GCA-EoS para los derivados de furanos se presentan en la Tabla 4.9, en la misma tabla se reporta la temperatura crítica de cada uno. Es importante destacar que para el cálculo de la contribución de volumen libre del 3-MF y 2,3-DMF se utilizaron los valores de temperatura crítica de sus isómeros, 2-MF y 2,5-DMF, respectivamente.

Tabla 4.9 Parámetros de volumen libre de la GCA-EoS para los compuestos derivados de furano

Compuesto	T _c (K)	T _{sat} (K), P _{sat} (bar) ^a	d _c (cm mol ^{-1/3})
Furano	490.2 [21]	304.5, 1.01 [21]	4.0465
2-metilfurano	528.0 [28]	338.9, 1.08 [23]	4.3919
3-metilfurano	Idem 2-metilfurano	360.0, 1.94 [17]	4.4932
2,5-dimetilfurano	559.0 [29]	366.8, 1.01 [22]	4.7181
2,3-dimetilfurano	Idem 2,5-dimetilfurano	367.7, 1.01 [30]	4.7927
furfuril alcohol	632.0 [21]	443.1, 1.01 [21]	4.5296
5-hidroximetil furano	803.0 ^b	539.1, 1.01 ^b	4.707 ^c

^a d_c calculado a partir del punto de saturación, ^b no disponible en la literatura, predicha con la GCA-EoS, ^c calculado a partir de la correlación de Espinosa y col. [31] para compuestos no volátiles.

El desempeño del modelo para describir la presión de vapor de los derivados de furanos no incluidos en la correlación se muestra en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10 Predicción de presión de vapor de compuestos derivados de furanos

Compuesto	ΔT_r	AARD $P(\%)$	Fuente
2-metilfurano	0.58–0.99	2.0	[23,28,32]
3-metilfurano	0.68–0.91	1.4	[17]
2,3-dimetilfurano	0.63–0.89	2.2	[17]

AARD: desviación absoluta relativa promedio

Las desviaciones en el cálculo de la presión de vapor de los derivados de furanos que se obtienen utilizando la GCA-EoS son, para los mismos datos experimentales, menores a los que reportan Nala y col. [17] con la GC-PPC-SAFT. Es importante destacar que en el caso de la GCA-EoS se correlacionaron las presiones de vapor de dos compuestos de los cinco comparados, mientras que Nala y col. ajustaron el momento cuadrupolar del furano a su punto normal de ebullición. Los autores obtienen un error relativo promedio del 7% en la predicción de la presión de vapor del furano mientras que el error que se comete con la GCA-EoS es del 0.5%. Por otra parte, los autores no incluyen el modelado del furfural alcohol. En la Figura 4.3 se muestra la correlación de la presión de vapor de furano junto a la presión de vapor de otros derivados.

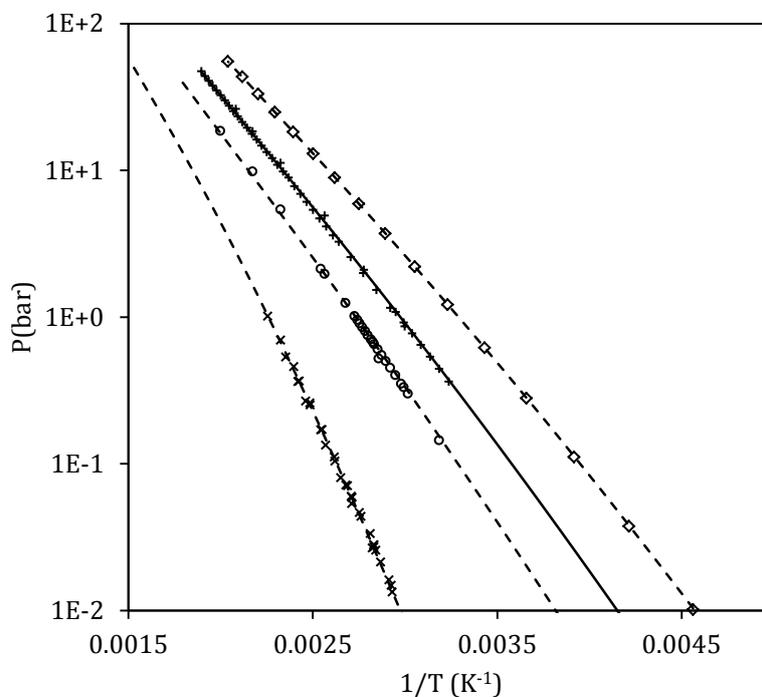


Figura 4.3 Presión de vapor de los derivados de furanos: (\diamond) furano, (+) 2-metilfurano, (\circ) 2,5-dimetilfurano y (\times) furfural alcohol. Símbolos: datos experimentales [17,21–23,26–28,32], líneas punteadas y llenas: correlación y predicción con la GCA-EoS respectivamente.

Parte de los datos experimentales disponibles en la literatura no fueron incluidos en la base de datos de la parametrización con el objetivo de estudiar la capacidad predictiva del modelo. Los errores de la GCA-EoS para predecir los datos experimentales de ELV de binarios de derivados de furanos con alcanos lineales, cíclicos, hidrocarburos aromáticos y alcoholes se presentan en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11 Predicción de equilibrio líquido-vapor de binarios de compuestos derivados de furanos con hidrocarburos y alcoholes

Compuesto 1	Compuesto 2	T(K)	P(bar)	AARD T o P (%)	AARD y_1 (%)	N	Fuente
Furano	tolueno	313, 333, 353	0.13 - 3.7	2.7 ^P	3.6	22	[33]
2,5-dimetilfurano	<i>n</i> -hexano	321-364	0.5, 0.75, 0.94	0.11 ^T	3.9	64	[22]
2-metilfurano	ciclohexano ^a	319-339	0.310-1.1	0.8 ^P	2.7	32	[23]
Furano	etanol	305 - 350	1.01	0.22 ^T	6.2	14	[18]
Furano	octanol	305 - 462	1.01	1.5 ^T	8.4	28	[18]
2,5-dimetilfurano	etanol	328-357	0.5, 0.75	0.05 ^T	2.0	42	[24]
2,5-dimetilfurano	butanol	313-383	0.030-1.7	2.3 ^P	1.9	40	[25]
2,5-dimetilfurano	hexanol	313-393	0.003-2.1	5.7 ^P	0.9	45	[25]
furfuril alcohol	tolueno	283-363	0.010-0.5	15 ^P	25	53	[34]
furfuril alcohol	2,5-dimetilfurano	313-393	0.090-2.0	6.0 ^P	6.1	42	[27]
furfuril alcohol	2-metilfurano	353, 373, 408	0.19 - 6.2	5.7 ^P	7.1	30	[35]
furfuril alcohol	etanol	273-363	0.010-1.4	25 ^P	41	54	[34]

^a parámetro de cicloalcanos del trabajo de Soria y col. [36], AARD: desviación absoluta relativa promedio, N y F: número y fuente de datos experimentales, ^P y ^T indican si la desviación reportada es en presión o temperatura respectivamente.

Como puede observarse en la Tabla 4.11, la GCA-EoS sólo presenta desvíos relativos importantes respecto a los datos ELV del binario de furfuril alcohol con etanol. Es importante destacar que en este caso las desviaciones absolutas promedio correspondientes, en presión y en composición, son 0.038 y 0.02, respectivamente.

Derivados de furano en binarios con hidrocarburos

Como se indicó anteriormente para la parametrización de sistemas de derivados de furanos con hidrocarburos alifáticos y aromáticos, además de la presión de vapor de compuestos puros, se utilizaron datos de ELV de binarios (ver Figura 4.4). Como puede observarse en las Figuras 4.5 y 4.6 el modelo logra predecir satisfactoriamente el efecto de la presión y la temperatura sobre el ELV de binarios de derivados de furanos con alcanos.

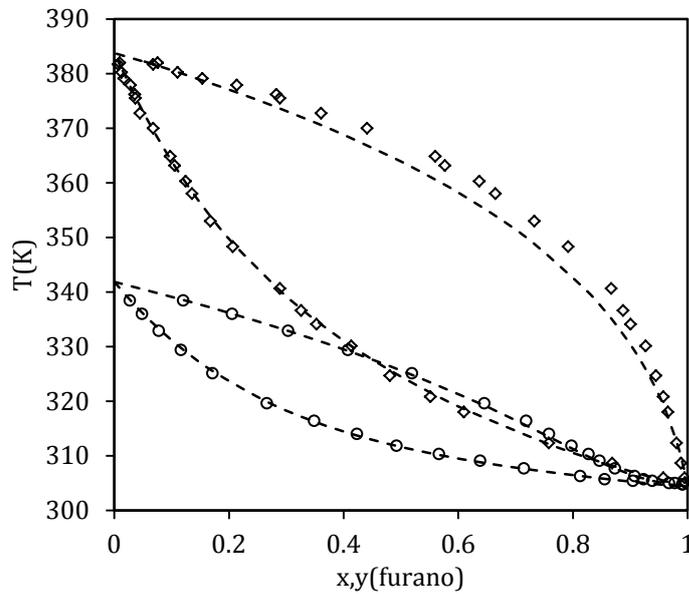


Figura 4.4 Equilibrio líquido-vapor a presión atmosférica de los binarios de furano con (∇) tolueno y con (\circ) *n*-hexano. Símbolos: datos experimentales [17], líneas: correlación con la GCA-EoS.

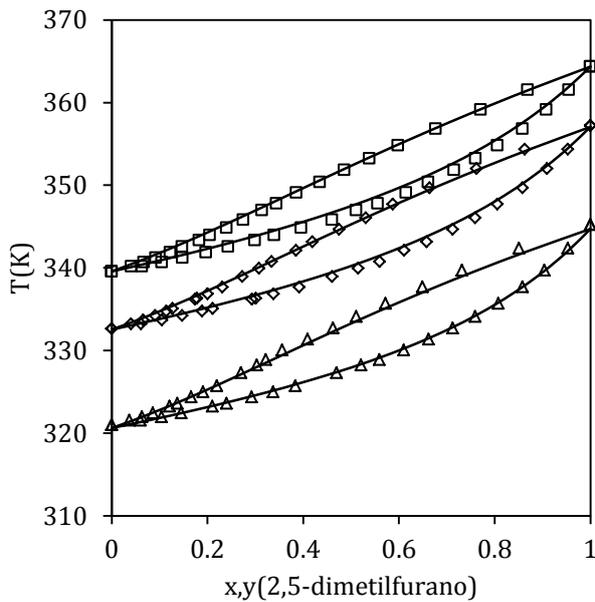


Figura 4.5 Equilibrio líquido-vapor del binario 2,5-dimetilfurano + *n*-hexano a (\triangle) 0.5 bar, (∇) 0.75 bar y (\square) 0.94 bar. Símbolos: datos experimentales [22], líneas: predicción con la GC-EoS.

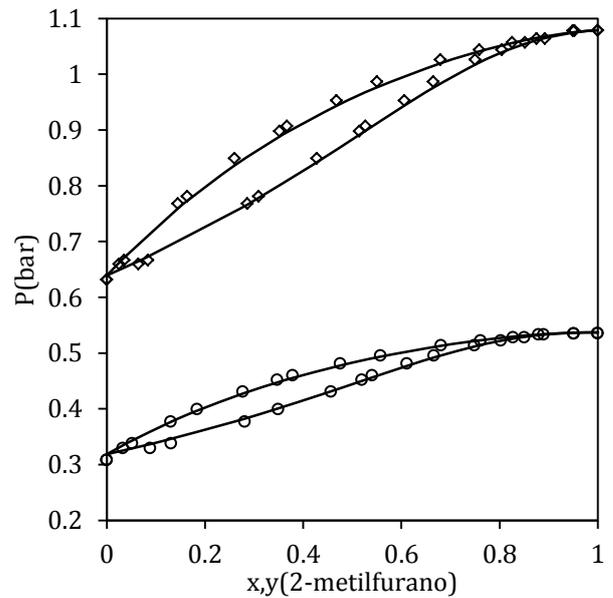


Figura 4.6 Equilibrio líquido-vapor del binario 2-metilfurano + ciclohexano a (∇) 319 K y (\circ) 340 K. Símbolos: datos experimentales [23], líneas: predicción con la GCA-EoS.

Derivados de furano con alcoholes

La interacción asociativa es necesaria para lograr describir de forma adecuada el comportamiento azeotrópico que presentan los sistemas 2,5-DMF + alcohol como puede observarse en las Figuras 4.7 y 4.8. La GCA-EoS logra describir correctamente la temperatura y composición de los azeótropos de los binarios de 2,5-dimetilfurano con etanol así como también la presión y composición del azeótropo con butanol.

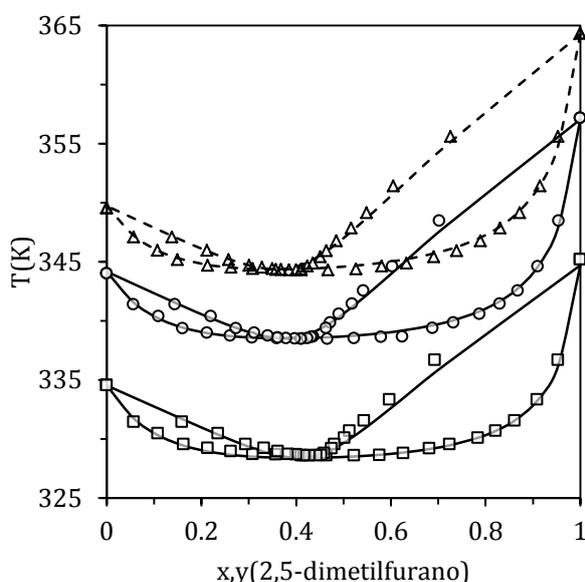


Figura 4.7 Equilibrio líquido-vapor del sistema 2,5-dimetilfurano + etanol a (\square) 0.5 bar, (\circ) 0.75 bar y (\triangle) 0.94 bar. Símbolos: datos experimentales [24], líneas punteadas y llenas: correlación y predicción con la GCA-EoS respectivamente.

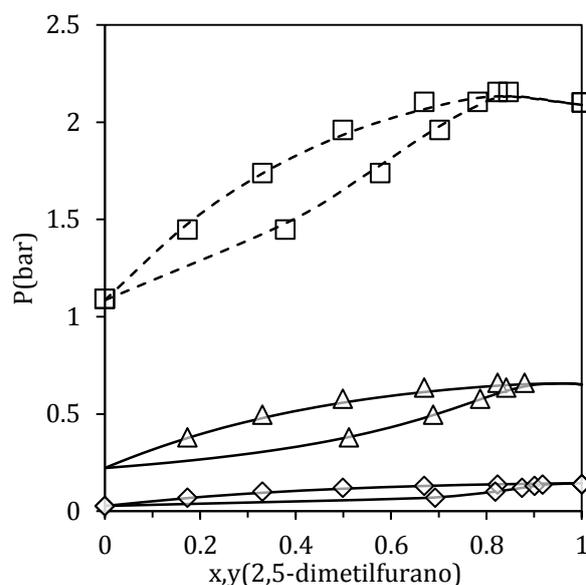


Figura 4.8 Equilibrio líquido-vapor del sistema 2,5-dimetilfurano + butanol a (\diamond) 313 K, (\triangle) 353 K y (\square) 393 K. Símbolos: datos experimentales [25], líneas punteadas y llenas: correlación y predicción con la GCA-EoS respectivamente.

El furfural alcohol es un compuesto polifuncional que contiene el grupo éter aromático y el grupo alcohol. Este compuesto es capaz de auto asociar y, al mismo tiempo, en sus mezclas con aromáticos, otros derivados de furano o alcoholes están presentes interacciones de asociación cruzada. Las Figuras 4.9 y 4.10 muestran la predicción satisfactoria del ELV de binarios de furfural alcohol con 2,5-dimetilfurano y 2-metilfurano, respectivamente.

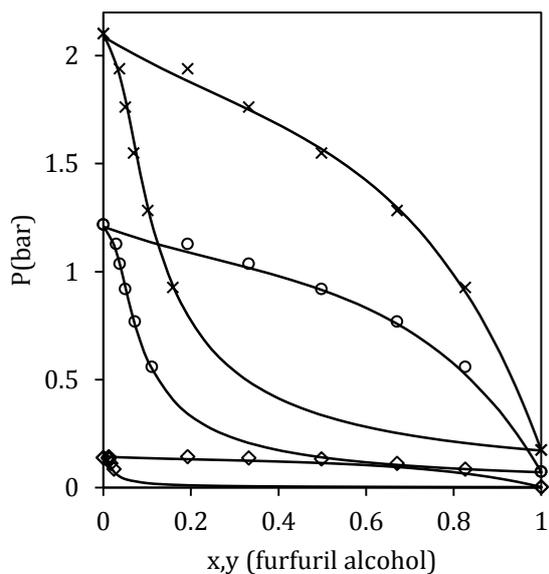


Figura 4.9 Equilibrio líquido-vapor del binario furfural alcohol + 2,5-dimetilfurano a (\diamond) 313 K, (\circ) 337 K y (\times) 393 K. Símbolos: datos experimentales [34], líneas: predicción con la GCA-EoS.

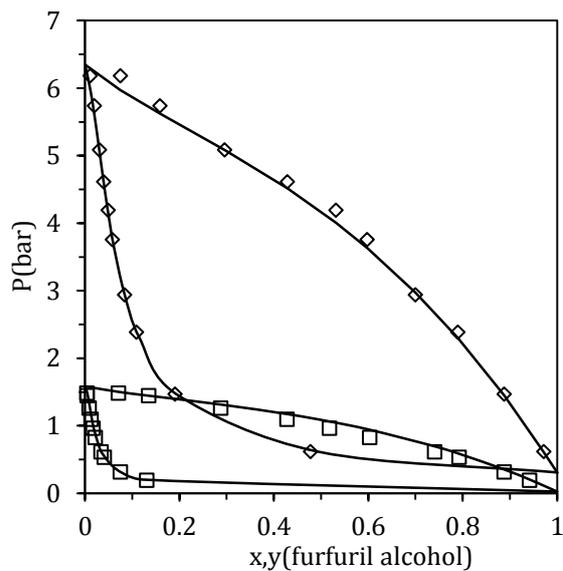


Figura 4.10 Equilibrio líquido-vapor del binario furfural alcohol + 2-metilfurano a (\square) 353 K y (\diamond) 408 K. Símbolos: datos experimentales [35], líneas: predicción con la GCA-EoS.

La GCA-EoS presenta dificultades para modelar con precisión el ELV del binario de furfural alcohol con tolueno (ver Tabla 4.11); sin embargo, en la Figura 4.11 se puede notar que logra predecir el efecto de la temperatura sobre el ELV de este sistema.

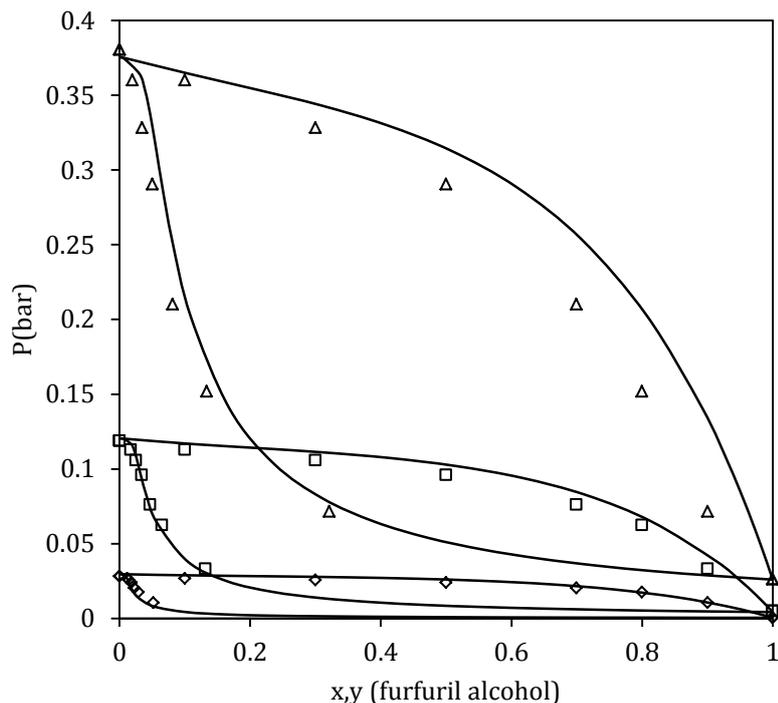


Figura 4.11 Equilibrio líquido-vapor del binario furfuril alcohol con tolueno a (\diamond) 293 K, (\square) 323 K y (\triangle) 353 K. Símbolos: datos experimentales [34], líneas: predicción con la GCA-EoS.

Teniendo en cuenta que no se ajustaron datos de furano con alcoholes, la descripción del ELV de furano con etanol/octanol que se presenta en la Figura 4.12 puede considerarse una satisfactoria predicción del modelo. Estos binarios también son predichos con la GC-PPC-SAFT [18], los autores reportan los desvíos absolutos en la composición de ambas fases, 0.023 para la fase líquida y 0.019 para la fase vapor, en promedio para ambos binarios. Las desviaciones de la GCA-EoS son del mismo orden, 0.023 y 0.017 respectivamente.

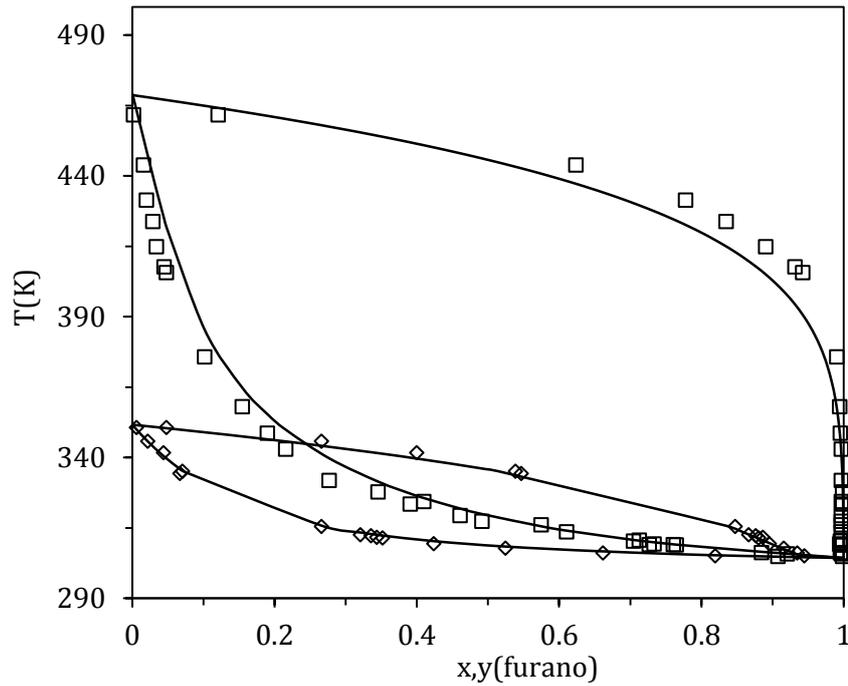


Figura 4.12 Equilibrio líquido-vapor de binarios de furano con alcoholes: (\square) octanol y (\diamond) etanol a presión a atmosférica. Símbolos: datos experimentales [18], líneas: predicción con la GCA-EoS.

2.1. Entalpías en exceso y sistemas ternarios

Una alternativa para verificar la capacidad predictiva del modelo es la predicción de distintos tipos de datos de equilibrio como la entalpía en exceso o bien el equilibrio en sistemas multi-componente como por ejemplo sistemas ternarios.

Como puede observarse en la Figura 4.13, aun sin haber sido incluidos en la parametrización, el modelo logra describir de forma satisfactoria la entalpía en exceso de los sistemas furano + *n*-hexano y furano + tolueno.

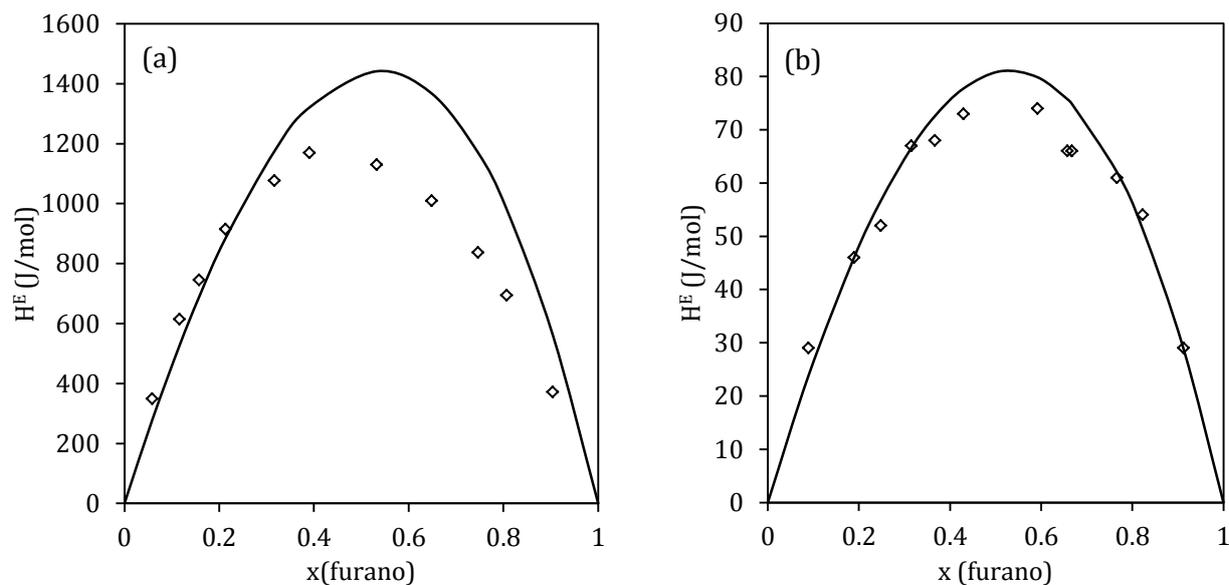


Figura 4.13 Entalpía en exceso de los binarios: (a) furano + *n*-hexano a 303.15 K y (b) furano + benceno a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [37,38], líneas: predicción con la GCA-EoS.

Por otro lado, la predicción del equilibrio de fases de sistemas multicomponente es un desafío interesante, particularmente para modelos a contribución grupal. En las Figuras 4.14 y 4.15 se puede observar la predicción cualitativa de datos de equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios furfural alcohol + *n*-hexano + benceno/tolueno que se logra con la parametrización del modelo presentada en este capítulo.

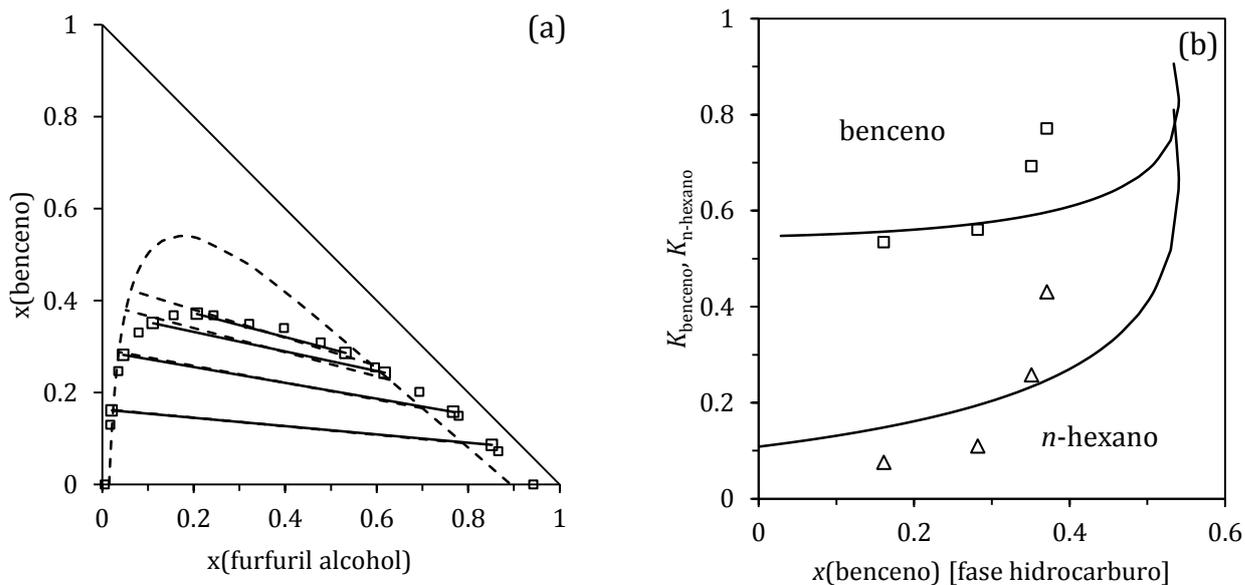


Figura 4.14 Equilibrio líquido-líquido del ternario furfuril alcohol + benceno + *n*-hexano a 298 K y 1 bar (a) curva binodal y líneas de unión, (b) coeficiente de partición de (□) benceno y (△) *n*-hexano. Símbolos y líneas llenas: datos experimentales [39], líneas punteadas: predicción con la GCA-EoS.

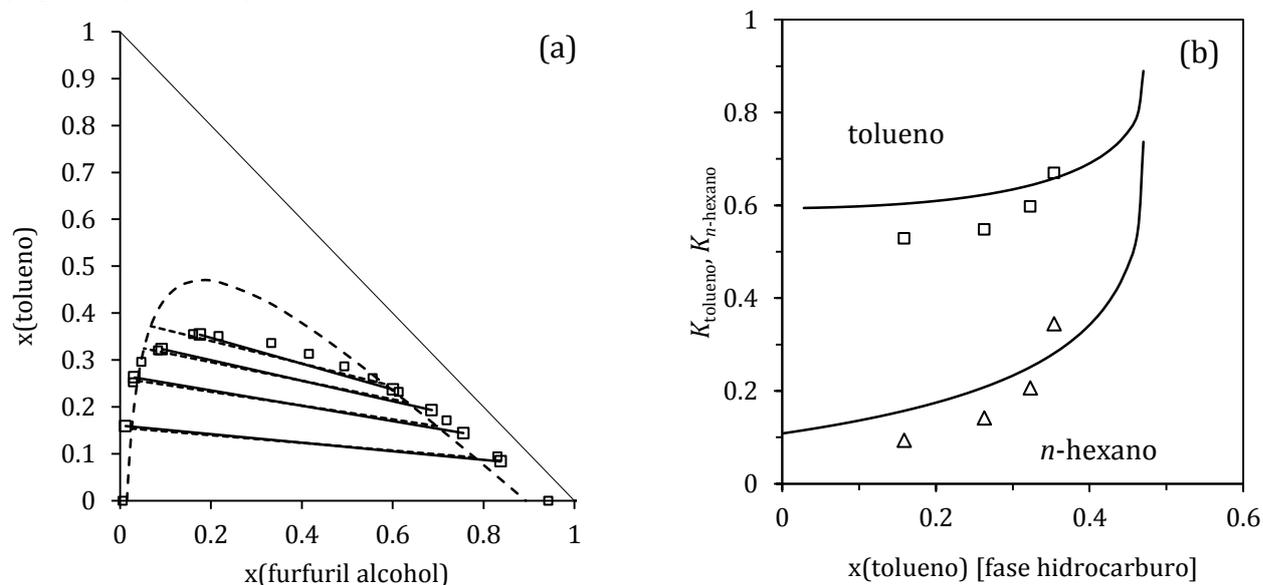


Figura 4.15 Equilibrio líquido-líquido del ternario furfuril alcohol + tolueno + *n*-hexano a 298 K y 1 bar. (a) curva binodal y líneas de unión, (b) coeficientes de partición de (□) tolueno y (△) *n*-hexano. Símbolos y líneas llenas: datos experimentales [39], líneas punteadas: predicción con la GCA-EoS.

3. Equilibrio de fases a alta presión de compuestos polifuncionales derivados de biomasa

Como se mencionó en la introducción, las reacciones de obtención de biocombustibles comprenden, en su mayoría, reacciones de hidrogenación gas-líquido. Las tecnologías intensificadas por presión presentan un gran potencial para incrementar la eficiencia de polos de conversión de biomasa, brindando alternativas para mejorar las rutas de síntesis, los trenes de purificación y la calidad de los productos finales. El CO_2 supercrítico (sc CO_2) es considerado un medio efec-

tivo para llevar a cabo reacciones catalíticas, sin embargo, su bajo poder solvente requiere generalmente del uso de co-solventes.

Chatterjee y col. [40] y Hansen y col. [41] proponen dos alternativas distintas para la hidrogenación de 5-HMF a 2,5-DMF en medio supercrítico. Los primeros llevan a cabo la reacción utilizando $scCO_2$ y agua como co-solvente debido a la baja solubilidad de 5-HMF en $scCO_2$. Modificando la presión de CO_2 , logran obtener varios compuestos intermedios con gran selectividad: tetrahidro-5-metil-2-furanmtanol (MTHFM) (<10 MPa), 2,5-DMF (10 MPa) y 2,5-dimetiltetrahidrofurano (2,5-DMTHF) (>10 MPa). Los autores presentan un extenso trabajo experimental en el que evalúan varios catalizadores, el efecto de las presiones parciales de CO_2 e H_2 , el tiempo de residencia, la temperatura y el contenido de agua sobre la selectividad de la reacción. Respecto del comportamiento de fases, los autores muestran que el sistema es heterogéneo en presencia de agua. Sin embargo, no analizan la partición entre las fases y las concentraciones molares de los compuestos gaseosos (inferidas a partir de sus presiones parciales), información fundamental para comprender los resultados de las reacciones [10]. Por otro lado, Hansen y col. [41] utilizan metanol supercrítico como dador de hidrógeno en la hidrogenación catalítica para la conversión de 5-HMF a 2,5-DMF o incluso hasta compuestos más reducidos como DMTHF.

La extensión de la tabla de parámetros presentada en este capítulo permite predecir los datos experimentales publicados por Jing y col. [42] de solubilidad del 5-HMF en CO_2 y el efecto del agregado de etanol como co-solvente. El 5-HMF es una molécula compleja que incluye grupos aromáticos, furánicos, alcohol y aldehído. Los parámetros de interacción binaria entre el grupo aldehído y las parafinas, aromáticos y CO_2 se obtuvieron de la tesis doctoral de Espinosa [43]. Por otro lado los parámetros entre los grupos aromáticos y CO_2 , y entre los grupos alcohol y CO_2 , fueron extraídos de los trabajos de Bamberger y col. [44] y González Prieto y col. [45], respectivamente. La asociación entre el grupo hidroxilo y aldehído se asume idéntica a la determinada para los grupos hidroxilo y éter reportada en el Capítulo 5 de esta tesis. Debido a que el 5-HMF es un compuesto poco volátil, el diámetro crítico (dc) se calcula por medio de la correlación de

Espinosa [46] utilizando un volumen reducido de van der Waals $R_{HMF} = 4.2063$. Este parámetro ha sido estimado a contribución grupal a partir del $R_{furfural} = 3.1680$ reportado por Skjold-Jorgensen y col. [47] y el grupo alcohol reportado por Fredenslund y col. [48]. En la Figura 4.16 se puede observar la solubilidad del 5-HMF en $scCO_2$ predicha por el modelo y el incremento que produce el agregado de etanol como cosolvente.

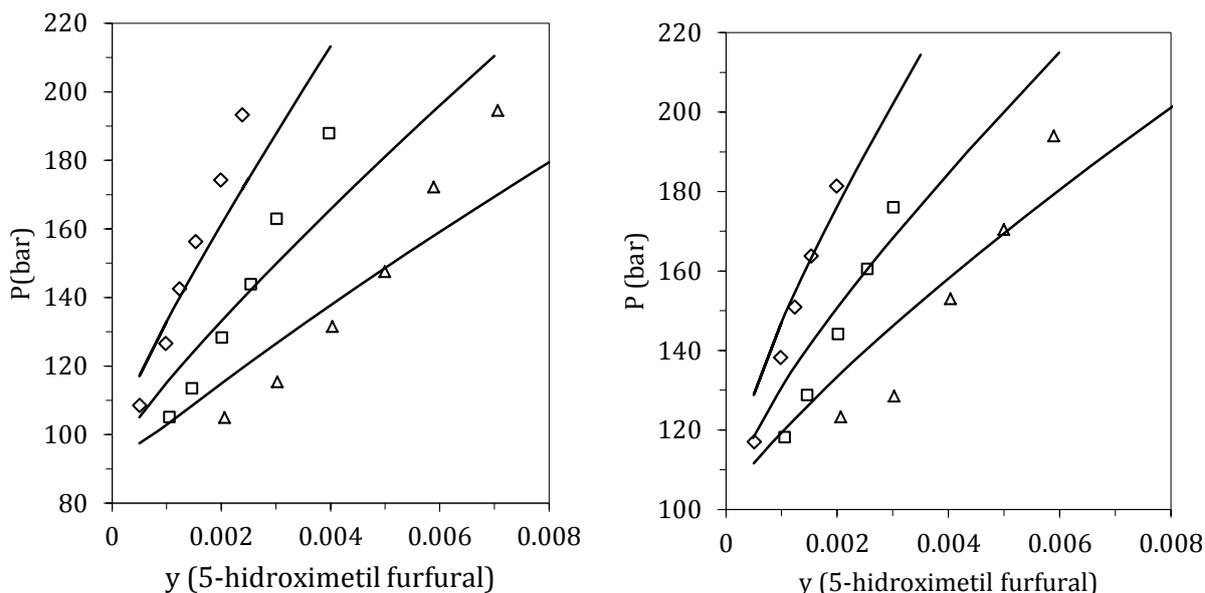


Figura 4.16 Solubilidad del 5-hidroximetil furfural en CO_2 utilizando etanol como co-solvente ($(\diamond)y_{\text{etanol}}=0$, $(\square)y_{\text{etanol}}=0.025$ y $(\triangle)y_{\text{etanol}}=0.05$) a (a) 323 K y (b) 334 K. Símbolos: datos experimentales [42], líneas: predicción con la GCA-EoS.

Los resultados mostrados hasta aquí indican que la GCA-EoS cuenta con buena capacidad predictiva para analizar mezclas involucradas en la obtención de biocombustibles furánicos. Es interesante aplicar esta herramienta al análisis más general de procesos reactivos que reduzcan a los compuestos renovables primarios. En este contexto, no sólo es importante conocer el comportamiento de fases de los biocombustibles, sino también de las mezclas involucradas a medida que avanza la reacción. Teniendo en cuenta el comportamiento general que poseen otras familias orgánicas, se puede afirmar a priori que, si el peso molecular se mantiene aproximadamente constante, aquellas moléculas parcialmente hidrogenadas o reducidas serán más solubles en $scCO_2$ que su contraparte oxigenada. La Figura 4.17 ilustra este concepto a través de la predicción del equilibrio de fases de los binarios de CO_2 con 5-HMF, 5-metilfurfuril alcohol

(MFFOH) y 2,5-DMF, como puede observarse el sistema se vuelve más soluble en $scCO_2$ a medida que la reacción de hidrogenación avanza.

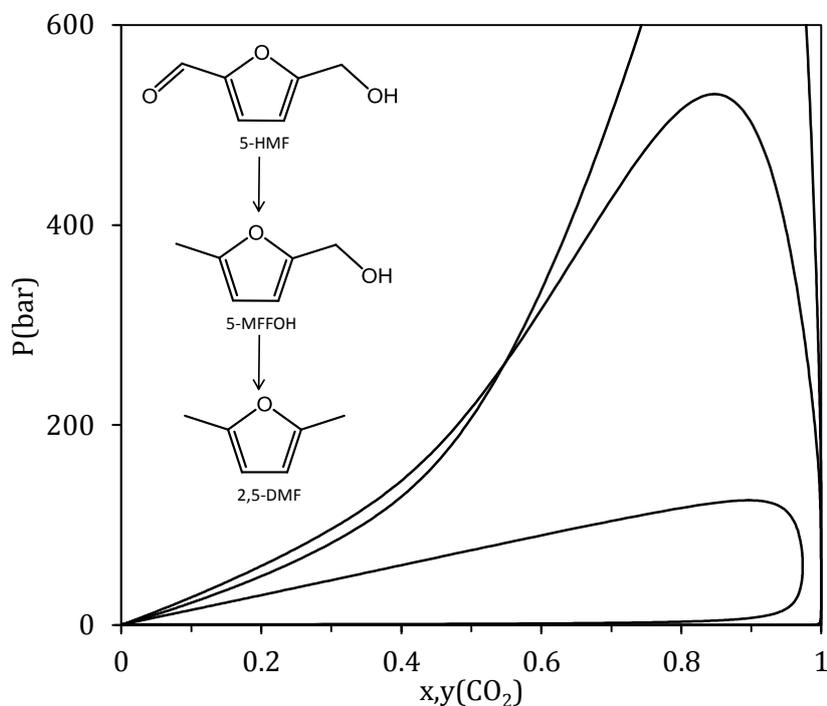


Figura 4.17 Predicción de la GCA-EoS del equilibrio líquido-vapor a alta presión de los binarios de CO_2 con 5-hidroximetil furfural (5-HMF), 5-metilfurfuril alcohol (5-MFFOH) y 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) a 353 K.

El grupo de Poliakoff [49] estudia la hidrogenación de furfural en $scCO_2$ variando las condiciones de operación para extraer distintos productos en tiempo real. Los autores destacan la posibilidad de responder rápidamente a cambios en las demandas del mercado aumentando las ganancias y disminuyendo los tiempos de inactividad. Como se mencionó en la introducción de la tesis, la hidrogenación de furfural puede conducir a varios compuestos: 2-FFOH, 2-MF, tetrahidrofurfuril alcohol, metiltetrahidro furano y furano. Con el objetivo de producir múltiples derivados de furanos, los autores emplean dos reactores en paralelo cargados con diferentes catalizadores heterogéneos y operando a distintas temperaturas. El $scCO_2$ resulta un medio eficiente debido a que el furfural presenta una alta solubilidad en este solvente, permitiendo que el H_2 y el furfural se mantengan en una fase homogénea [50]. Los autores reportan el efecto de diversas variables sobre el desempeño de la reacción: tipo de catalizador, temperaturas de operación,

alimentación de reactivos y tiempo de residencia en el reactor. Por último, concluyen que los cinco compuestos se pueden obtener con un rendimiento del 80%, pudiendo alcanzar un 95% para tres de ellos (furano, FFOH y THFA) aumentando a cantidad de hidrógeno dosificada al sistema y la temperatura de los reactores de 120°C a 300°C.

Por otro lado, Chatterjee y col. [40] presentan estudios acerca de la hidrogenación del furfural a 2-MTHF usando el mismo medio de reacción. Los autores obtienen conversión total luego de 2 horas de reacción, alcanzando un 100% de selectividad hacia el 2-metilfurano (21% de conversión) luego de un tiempo de reacción de 10 minutos. En la Figura 4.18 se muestra la predicción de la solubilidad de furfural en $scCO_2$ en un rango de presión de hasta 100 bar.

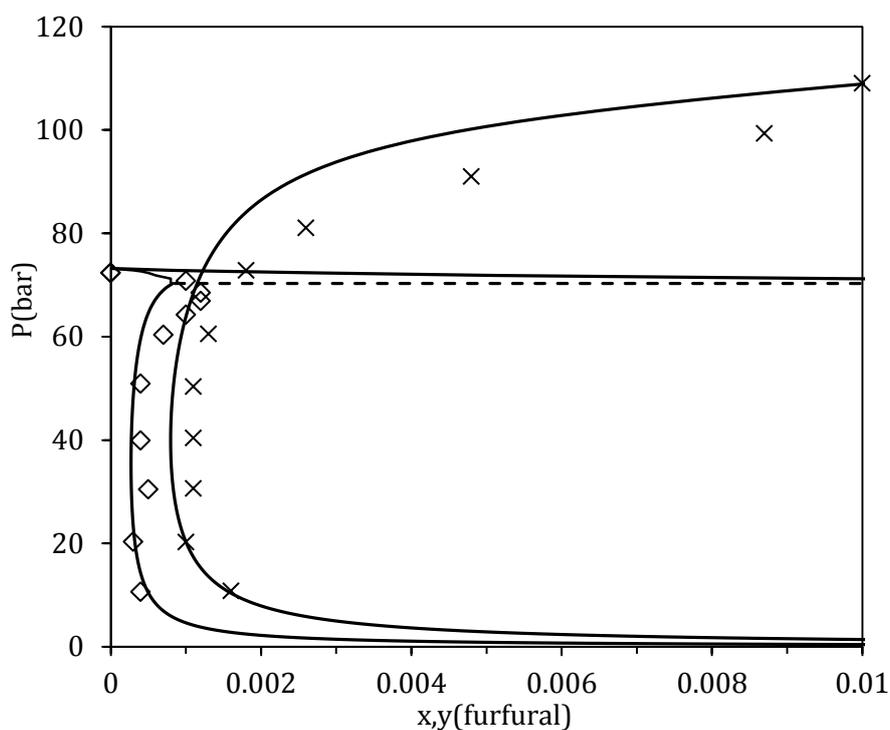


Figura 4.18 Equilibrio líquido-vapor del binario CO_2 + furfural a (\diamond) 303 K y (\times) 323 K. Símbolos: datos experimentales [51]. Líneas: predicción con la GCA-EoS, sólidas: equilibrio líquido-vapor y punteadas: equilibrio líquido-líquido-vapor.

Los resultados discutidos son el producto de una búsqueda bibliográfica en torno a biocombustibles furánicos. Sin embargo, el potencial de la tecnología GXL excede a esta familia. Por ejemplo, Bourne y col. [52] estudiaron la obtención de γ -valerolactona (GVL), otro potencial combustible avanzado, a partir de la conversión de ácido levulínico (AL) en $scCO_2$. Los autores combi-

nan la flexibilidad de manipulación de fases con $scCO_2$ y el uso de agua como co-solvente para integrar las etapas de reacción y separación [53] en un único proceso. La conversión de AL a GVL incluye una reacción de hidrogenación, seguida de la formación de la estructura cíclica con pérdida de agua. Bourne y col. [52] llevan a cabo la reacción en una fase acuosa expandida con $scCO_2$ a 10 MPa, emplean un catalizador de 5% Ru en SiO_2 , una concentración de AL ($AL:CO_2 \sim 10:1$) y exceso de H_2 ($H_2:AL=3:1$). A $200^\circ C$ consiguen un rendimiento del 99% hacia el producto deseado. Como la GVL es soluble en agua, los autores siguen el enfoque de Lazzaroni y col. [53] y separan la mezcla resultante presurizando el sistema con $scCO_2$.

4. Conclusiones

Los resultados encontrados en literatura sobre obtención de biocombustibles en CO_2 supercrítico confirman el potencial de la tecnología GXL para reducir compuestos renovables primarios. En particular, en el caso de biocombustibles furánicos, la GCA-EoS extendida en este trabajo de tesis muestra una buena capacidad predictiva, resultando una herramienta útil para el diseño de procesos y productos que involucren dichos compuestos.

En este capítulo se presenta el modelado del equilibrio entre fases de sistemas constituidos por derivados de furanos con hidrocarburos y alcoholes. Según los datos experimentales disponibles en la literatura la parametrización propuesta logra una satisfactoria descripción del ELV de los sistemas involucrados. El modelo logra predecir datos de equilibrio de fases no incluidos en la parametrización como son entalpías en exceso de mezclas binarias y ELL de ternarios.

Por otro lado, la parametrización permite la predicción del equilibrio de fases de furfural y 5-hidroximetil furfural con CO_2 a alta presión a partir de los parámetros determinados a baja presión. El modelo logra describir cualitativamente el efecto que produce el agregado de etanol sobre la solubilidad del 5-HMF en CO_2 . La extensión de la GCA-EoS que se presenta en este capítulo constituye una herramienta importante para futuros estudios relativos a la hidrogenólisis del 5-HMF y furfural para producir 2,5-DMF y 2-MF en medio supercrítico, así como también

para evaluar sus propiedades en blends con combustibles convencionales. La parametrización realizada en este capítulo permite modelar curvas de destilación de gasolinas con el agregado de estos aditivos como se presenta en el Capítulo 7.

5. Referencias

- [1] M. Dahmen, W. Marquardt, Model-Based Design of Tailor-Made Biofuels, *Energy & Fuels*. 30 (2016) 1109–1134. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02674.
- [2] E. Christensen, J. Yanowitz, M. Ratcliff, R.L. McCormick, Renewable Oxygenate Blending Effects on Gasoline Properties, *Energy & Fuels*. 25 (2011) 4723–4733. doi:10.1021/ef2010089.
- [3] J. Yanowitz, E. Christensen, R. McCormick, Utilization of renewable oxygenates as gasoline blending components, 2011.
- [4] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels, *Green Chem.* 16 (2014) 516. doi:10.1039/c3gc41492b.
- [5] D. Steinbach, A. Kruse, J. Sauer, Pretreatment technologies of lignocellulosic biomass in water in view of furfural and 5-hydroxymethylfurfural production- A review, *Biomass Convers. Biorefinery*. 7 (2017) 247–274. doi:10.1007/s13399-017-0243-0.
- [6] W. Leitner, J. Klankermayer, S. Pischinger, H. Pitsch, K. Kohse-Höinghaus, Advanced Biofuels and Beyond: Chemistry Solutions for Propulsion and Production, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017) 5412–5452. doi:10.1002/anie.201607257.
- [7] T. Kläusli, AVA Biochem: commercialising renewable platform chemical 5-HMF, *Green Process. Synth.* 3 (2014). doi:10.1515/gps-2014-0029.
- [8] M. González Prieto, M. Fortunatti Montoya, P.E. Hegel, S. Pereda, Supercritical reactors for the production of advanced bio-fuels: A review, *J. Supercrit. Fluids.* (2017). doi:10.1016/j.supflu.2017.11.020.
- [9] S. Pereda, S.B. Bottini, E.A. Brignole, Supercritical fluids and phase behavior in heterogeneous gas–liquid catalytic reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 281 (2005) 129–137. doi:10.1016/j.apcata.2004.11.019.
- [10] S. Pereda, S.B. Bottini, E.A. Brignole, Phase equilibrium engineering of supercritical hydrogenation reactors, *AIChE J.* 48 (2002) 2635–2645. doi:10.1002/aic.690481123.
- [11] C.A. Eckert, C.L. Liotta, D. Bush, J.S. Brown, J.P. Hallett, Sustainable Reactions in Tunable Solvents, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 18108–18118. doi:10.1021/jp0487612.
- [12] P. Pollet, E.A. Davey, E.E. Ureña-Benavides, C.A. Eckert, C.L. Liotta, Solvents for sustainable chemical processes, *Green Chem.* 16 (2014) 1034–1055. doi:10.1039/C3GC42302F.
- [13] M. González Prieto, F.A. Sánchez, S. Pereda, Thermodynamic model for biomass processing in pressure intensified technologies, *J. Supercrit. Fluids.* 96 (2015) 53–67. doi:10.1016/j.supflu.2014.08.024.
- [14] A. Baiker, Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 99 (1999) 453–474. doi:10.1021/cr970090z.
- [15] R. Tschan, R. Wandeler, M.S. Schneider, M.M. Schubert, A. Baiker, Continuous Semihydrogenation of Phenylacetylene over Amorphous Pd₈₁Si₁₉ Alloy in “Supercritical” Carbon Dioxide: Relation between Catalytic Performance and Phase Behavior, *J. Catal.* 204 (2001) 219–229. doi:10.1006/jcat.2001.3364.
- [16] R. Wandeler, N. Künzle, M. Schneider, T. Mallat, A. Baiker, Continuous Enantioselective Hydrogenation of Ethyl Pyruvate in “Supercritical” Ethane: Relation between Phase Behavior and Catalytic Performance, *J. Catal.* 200 (2001) 377–388.

- doi:10.1006/jcat.2001.3222.
- [17] M. Nala, E. Auger, I. Gedik, N. Ferrando, M. Dicko, P. Paricaud, F. Volle, J.P. Passarello, J.-C. de Hemptinne, P. Tobaly, P. Stringari, C. Coquelet, D. Ramjugernath, P. Naidoo, R. Lugo, Vapour-liquid equilibrium (VLE) for the systems furan+n-hexane and furan+toluene. Measurements, data treatment and modeling using molecular models, *Fluid Phase Equilib.* 337 (2013) 234–245. doi:10.1016/j.fluid.2012.08.005.
- [18] E. Auger, C. Coquelet, A. Valtz, M. Nala, P. Naidoo, D. Ramjugernath, Equilibrium data and GC-PC SAFT predictions for furanic extraction, *Fluid Phase Equilib.* 430 (2016) 57–66. doi:10.1016/j.fluid.2016.09.019.
- [19] S. Skjold-Jørgensen, Group contribution equation of state (GC-EOS): A predictive method for phase equilibrium computations over wide ranges of temperature and pressures up to 30 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 110–118.
- [20] A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441–451. doi:10.1021/j100785a001.
- [21] DIPPR801 -Database, *Thermophys. Prop. Database.* (2003).
- [22] A. Mejía, H. Segura, M. Cartes, J.A.P. Coutinho, Vapor-Liquid Equilibrium, Densities, and Interfacial Tensions of the System Hexane + 2,5-Dimethylfuran, *J. Chem. Eng. Data.* 57 (2012) 2681–2688. doi:10.1021/je300631s.
- [23] D.H. Krevor, J.M. Prausnitz, Vapor-liquid equilibria for model mixtures of coal-derived liquids. 1. Binary systems with 2-methylfuran, *J. Chem. Eng. Data.* 31 (1986) 349–353. doi:10.1021/je00045a027.
- [24] A. Mejía, H. Segura, M. Cartes, Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium and Isothermal Interfacial Tensions for the System Ethanol + 2,5-Dimethylfuran, *J. Chem. Eng. Data.* 58 (2013) 3226–3232. doi:10.1021/je400683g.
- [25] L. Kara Zaitri, L. Negadi, I. Mokbel, N. Msakni, J. Jose, Liquid-vapor equilibria of binary systems containing alcohols (1-butanol, or 2-butanol or 1-hexanol) present in the production by chemical process of 2,5-dimethyl furan from biomass, *Fuel.* 95 (2012) 438–445. doi:10.1016/j.fuel.2011.10.061.
- [26] H. Wienhaus, Hydrierung des Furfuralkohols und des Furfurols zu Tetrahydrofurfuralkohol, *Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* 53 (1920) 1656–1666. doi:10.1002/cber.19200530908.
- [27] L. Negadi, I. Mokbel, N. Chiali-Baba-Ahmed, L. Kara-Zaitri, Phase equilibrium properties of binary mixtures containing 2,5-dimethylfuran and furfuryl alcohol or methyl isobutyl ketone at several temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* 70 (2014) 233–238. doi:10.1016/j.jct.2013.10.039.
- [28] K.A. Kobe, A.E. Ravicz, S.P. Vohra, Critical Properties and Vapor Pressures of Some Ethers and Heterocyclic Compounds., *Ind. Eng. Chem. Chem. Eng. Data Ser.* 1 (1956) 50–56. doi:10.1021/i460001a010.
- [29] R. Alvarez, I. Medina, J.L. Bueno, J. Coca, Binary gaseous diffusion coefficients. Air with methylfuran derivatives, *J. Chem. Eng. Data.* 28 (1983) 155–156. doi:10.1021/je00032a005.
- [30] H.-D. Scharf, E. Wolters, Ein neues Syntheseprinzip für Furanderivate, II: Fragmentierung und recyclisierende Kondensation von 1,3-Dioxolan-4-ylum-Ionen, *Chem. Ber.* 111 (1978) 639–660. doi:10.1002/cber.19781110223.
- [31] S. Espinosa, S.B. Bottini, E.A. Brignole, Process Analysis and Phase Equilibria for the Removal of Chemicals from Fatty Oils Using Near-Critical Solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3024–3033. doi:10.1021/ie000014d.
- [32] C. Eon, C. Pommier, G. Guiochon, Vapor pressures and second virial coefficients of some five-membered heterocyclic derivatives, *J. Chem. Eng. Data.* 16 (1971) 408–410. doi:10.1021/je60051a008.
- [33] P. Théveneau, A. Valtz, C. Coquelet, Vapor Liquid Equilibrium Data for the Furan-Toluene Binary System between 313.02 and 352.99 K, *J. Chem. Eng. Data.* 62 (2017) 1168–1172. doi:10.1021/acs.jced.6b00424.
- [34] L. Bendiaf, A. Negadi, I. Mokbel, L. Negadi, Isothermal vapor-liquid equilibria of binary

- systems containing green solvents derived from biomass: (Furfuryl alcohol+toluene), (furfuryl alcohol+ethanol), or (furfural+toluene), *Fuel*. 122 (2014) 247–253. doi:10.1016/j.fuel.2014.01.001.
- [35] W.-P. Tai, H.-Y. Lee, M.-J. Lee, Isothermal vapor–liquid equilibrium for binary mixtures containing furfural and its derivatives, *Fluid Phase Equilib.* 384 (2014) 134–142. doi:10.1016/j.fluid.2014.10.037.
- [36] T.M. Soria, F.A. Sánchez, S. Pereda, S.B. Bottini, Modeling the phase behavior of cyclic compounds in mixtures of water, alcohols and hydrocarbons, *Fluid Phase Equilib.* 361 (2014) 116–129. doi:10.1016/j.fluid.2013.10.023.
- [37] M.D. Guillen, C. Gutierrez Losa, Excess enthalpies and excess volumes of n-hexane + and of tetrachloromethane + furan, + 1,4-dioxane, + tetrahydrofuran, and + tetrahydropyran, *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 567–576. doi:10.1016/0021-9614(78)90045-9.
- [38] T. Sancho, F.M. Royo, J.S. Urieta, C. Gutiérrez Losa, B. Ruiz, Excess molar enthalpies of (a heterocycle + benzene or cyclohexane), *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 1171–1174. doi:10.1016/0021-9614(90)90109-4.
- [39] P. Morawski, T.M. Letcher, P.K. Naicker, U. Domańska, Liquid–Liquid Equilibria for Mixtures of (Furfuryl Alcohol + an Aromatic Hydrocarbon + an Alkane) at T = 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data*. 47 (2002) 1453–1456. doi:10.1021/je0200719.
- [40] M. Chatterjee, T. Ishizaka, H. Kawanami, Hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural in supercritical carbon dioxide–water: a tunable approach to dimethylfuran selectivity, *Green Chem.* 16 (2014) 1543. doi:10.1039/c3gc42145g.
- [41] T.S. Hansen, K. Barta, P.T. Anastas, P.C. Ford, A. Riisager, One-pot reduction of 5-hydroxymethylfurfural via hydrogen transfer from supercritical methanol, *Green Chem.* 14 (2012) 2457. doi:10.1039/c2gc35667h.
- [42] Y. Jing, Y. Hou, W. Wu, W. Liu, B. Zhang, Solubility of 5-Hydroxymethylfurfural in Supercritical Carbon Dioxide with and without Ethanol as Cosolvent at (314.1 to 343.2) K, *J. Chem. Eng. Data*. 56 (2011) 298–302. doi:10.1021/je100985n.
- [43] S.N. Espinosa, *Procesamiento Supercrítico de Productos Naturales Modelado, Análisis y Optimización*, Universidad Nacional del Sur, 2001.
- [44] A. Bamberger, J. Schmelzer, D. Walther, G. Maurer, High-pressure vapour-liquid equilibria in binary mixtures of carbon dioxide and benzene compounds: experimental data for mixtures with ethylbenzene, isopropylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, ethenylbenzene and isopropenylbenzene, *Fluid Phase Equilib.* 97 (1994) 167–189. doi:10.1016/0378-3812(94)85014-3.
- [45] M. González Prieto, F.A. Sánchez, S. Pereda, Multiphase Equilibria Modeling with GCA-EoS. Part II: Carbon Dioxide with the Homologous Series of Alcohols, *J. Chem. Eng. Data*. 54 (2017) acs.jced.7b00663. doi:10.1021/acs.jced.7b00663.
- [46] S. Espinosa, T. Fornari, S.B. Bottini, E.A. Brignole, Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model, *J. Supercrit. Fluids*. 23 (2002) 91–102. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844602000256>.
- [47] S. Skjold-Jorgensen, B. Kolbe, J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18 (1979) 714–722. doi:10.1021/i260072a024.
- [48] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.* 21 (1975) 1086–1099. doi:10.1002/aic.690210607.
- [49] J.G. Stevens, R.A. Bourne, M. V. Twigg, M. Poliakoff, Real-time product switching using a twin catalyst system for the hydrogenation of furfural in supercritical CO₂, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 8856–8859. doi:10.1002/anie.201005092.
- [50] T. Gamse, R. Marr, F. Fröschl, M. Siebenhofer, Solubilities and phase equilibria for the system furfural — CH₃COOH — H₂O and supercritical CO₂, in: *Process Technol. Proc.*, 1996: pp. 339–344. doi:10.1016/S0921-8610(96)80058-6.
- [51] T. Sako, T. Sugeta, N. Nakazawa, K. Otake, M. Sato, K. Ishihara, M. Kato, High pressure vapor-liquid and vapor-liquid-liquid equilibria for systems containing supercritical

- carbon dioxide, water and furfural, *Fluid Phase Equilib.* 108 (1995) 293–303. doi:10.1016/0378-3812(95)02706-K.
- [52] R. a Bourne, J.G. Stevens, J. Ke, M. Poliakoff, Maximising opportunities in supercritical chemistry: the continuous conversion of levulinic acid to gamma-valerolactone in CO₂, *Chem. Commun.* 2 (2007) 4632–4634. doi:10.1039/b708754c.
- [53] M.J. Lazzaroni, D. Bush, R. Jones, J.P. Hallett, C.L. Liotta, C.A. Eckert, High-pressure phase equilibria of some carbon dioxide–organic–water systems, *Fluid Phase Equilib.* 224 (2004) 143–154. doi:10.1016/j.fluid.2004.06.061.

Capítulo 5. Extensión de la GCA-EoS a éteres polifuncionales

Si observamos los compuestos que constituyen la plataforma química de biobasados (Figura 1.4 en Capítulo 1), notaremos que los mismos son polifuncionales, salvo alguna excepción. Esta situación es aún más acentuada si se analizan los constituyentes de bio-oils productos de pirólisis de biomasa, donde predominan los compuestos fenólicos derivados de la lignina, pero además podemos encontrar prácticamente cualquier combinación de grupos funcionales orgánicos derivados de azúcares parcialmente oxidadas [1,2]. En una situación ideal, este sería el contexto óptimo para aplicar métodos a contribución de grupos. Estos, no sólo permiten describir propiedades de compuestos no estudiados experimentalmente, sino también reducir notablemente el número de parámetros necesarios para describir una gran variedad de compuestos. Sin embargo, en la práctica, lo más frecuente es encontrar el modelado de familias orgánicas por separado, desafiando la calidad del modelo con compuestos no incluidos en la parametrización pero de la misma familia. Sólo algunos estudios muestran, a partir del ajuste de grupos independientes, la predicción de compuestos que los combinen. Por ejemplo, Sánchez y col. [3] muestran que la GCA-EoS es capaz de predecir el comportamiento de alcanolaminas en mezclas de hidrocarburos con agua sobre la base de ajustar en forma independiente la familia de alcoholes y aminas. Se debe destacar que en todos casos se estudiaron compuestos de bajo peso molecular y conteniendo dos, o a lo sumo tres, grupos funcionales.

El concepto de contribución grupal está basado en el principio de acción independiente enunciado por Langmuir en 1925 [4]: el campo de fuerzas alrededor de un grupo funcional es característico de dicho grupo e independiente del resto de la molécula. Por ello, es clave la etapa inicial de definición de grupos, requiriendo que la distribución electrónica en torno a los mismos sea independiente del compuesto en el que se lo considere. Además, también por esta razón, siempre se espera que la proximidad entre grupos funcionales pueda ser una limitante para la

capacidad predictiva de modelos a contribución grupal. En el caso citado más arriba [3], el equilibrio de fases de sistemas que incluyen alcanolaminas fue predicho adecuadamente a pesar de estar, en algunos casos, los grupos alcohol y amina en contacto directo. Además de los efectos de proximidad, resulta un desafío importante aplicar el modelo a moléculas con un número alto de grupos funcionales (mayor a tres).

En este capítulo se presenta el trabajo realizado en torno a la extensión de la GCA-EoS a la familia de éteres en mezclas con hidrocarburos y alcoholes. Luego de comprobar su buen desempeño, se desafía al modelo a predecir propiedades de compuestos polifuncionales que contengan grupos éter y alcohol. Más allá de la importancia de los éteres en el área de biocombustibles, que se discute a continuación, es importante destacar que estos dos grupos en conjunto abre el camino a sistemas de gran importancia industrial, como son los glicoles y los alcohalcoholes (surfactantes no iónicos y aditivos para combustibles).

Dentro del amplio universo de aditivos para gasolinas, los éteres han sido comúnmente utilizados con el fin de aumentar el octanaje del combustible. Al igual que otros compuestos oxigenados, contribuyen a una combustión completa del combustible, lo que reduce emisiones contaminantes a la atmósfera. Por ejemplo, el metil *tert*-butil éter (MTBE) ha sido utilizado en Estados Unidos desde 1979 como sustituto de tetraetilo de plomo, para incrementar el octanaje del combustible. Sin embargo, su alta solubilidad en agua, combinada con su lenta biodegradación anaeróbica, lo vuelve un contaminante de cuerpos de agua subterránea, siendo además su remediación dificultosa y costosa. En 2004 fue prohibido en Nueva York y California y ha sido prohibido en otros 23 estados a partir de entonces [5]. Por el contrario, en Argentina, la Resolución 37/2016 permite un contenido de hasta 15% en volumen de este éter, el cual es producido por la empresa YPF y hasta 2017 por CARBOCLOR.

Por su parte, el etil *tert*-butil éter (ETBE) tiene propiedades similares pero es más biodegradable y menos soluble en agua [5]. El ETBE puede ser obtenido a partir de materias primas renovables por reacción catalítica de isobuteno y etanol en una proporción 1:0.8. Dentro de Europa

el ETBE es consumido principalmente en España, Francia, Holanda y Polonia [6]. En España, CEPSA posee dos plantas que producen ETBE a partir de bioetanol. En EEUU, este aditivo también ha reemplazado al MTBE [7].

El uso de éteres de mayor peso molecular resulta atractivo porque reduce la presión de vapor de la gasolina, la solubilidad en agua y la formación de gomas. El dipropil éter (DPE), por ejemplo, podría emplearse para aumentar el octanaje de las naftas; sin embargo hasta el momento no se encuentran estudios concluyentes sobre esta aplicación [8]. Por otro lado, el dibutil éter (DBE) puede producirse a partir del butanol y se ha probado que el blend diesel + DBE + 1-butanol tiene propiedades de combustión que incrementan la eficiencia de la conversión del carburante [9,10]. Además de su utilización como biocombustibles, los éteres se obtienen como subproductos, intermediarios y/o productos en reacciones de obtención de otros biocombustibles. Por ejemplo, el dioctil éter se produce en la síntesis de 1-octanol a partir de furfural y acetona [11].

Trabajos más recientes proponen otros éteres como aditivos para combustibles. Por ejemplo, Arcomanis y col. [12] presentan un estudio de las propiedades del dimetil éter (DME), en el cual muestran que su alto número de cetano lo convierte en un combustible alternativo para motores de compresión en el sector automotor. Un mayor número de cetano indica una mejor combustión del diesel, reduciendo emisiones de NO_x y material particulado [13]. Naturalmente, las características del sistema de inyección de combustible para el DME deben ser distintas al del diesel convencional, debido a las diferencias fisicoquímicas que estos presentan. También resulta una desventaja su baja entalpía de combustión. Por el contrario, poliéteres como el dimetil éter de etilenglicol (EGDME) o el dimetil éter de dietilen glicol (DEGDME) poseen características atractivas para su uso en motores diesel, como un alto contenido de oxígeno (36% en masa) y una completa solubilidad en hidrocarburos. La mezcla 80/20 en volumen de DEGDME/EGDME es conocida como *cetaner* [14] y ha sido estudiada para su uso como combustible para aviones [15].

Está clara la importancia de los éteres en el mundo de los combustibles convencionales. Además, para todos los ejemplos discutidos existe actualmente una vía de obtención a partir de recursos renovables. Asimismo, también en el ámbito de biocombustibles sintéticos existen desarrollos recientes que colocan a los poliéteres en un lugar protagónico. Los biocombustibles sintéticos son aquellos obtenidos a partir de gas de síntesis (mezcla $H_2 + CO$) de origen renovable, esto es, producido mediante gasificación de biomasa o reformado de biogás. La ruta Fischer-Tropsch, desarrollada a principios del siglo pasado, es la vía convencional para obtener combustibles líquidos e hidrocarburos lineales a partir de gas de síntesis. Como contraparte, recientemente se ha propuesto una vía de síntesis de éteres de oximetileno, (EOMs) cuya fórmula general es $CH_3-O-(CH_2O)_n-CH_3$ (con $n = 3, 4, 5$), a partir de gas de síntesis [16]. Los EOM_n , pueden ser mezclados con diesel sin tener que modificar el motor convencional [17]. Además, estos presentan diversas ventajas: permiten reducir la formación de hollín durante la combustión en el motor; presentan una ignición más rápida que el diesel convencional debido a su mayor número de cetano; y poseen un punto de inflamabilidad superior, lo que los vuelve atractivos desde un punto de vista de seguridad.

1. Extensión de la GCA-EoS

Una búsqueda bibliográfica sobre el uso de ecuaciones de estado avanzadas que incluyan asociación indica que existen pocos trabajos dedicados al modelado termodinámico de éteres [18–20]. Esta familia de compuestos orgánicos presenta solvatación con moléculas que dispongan de sitios electropositivos, por ello la importancia de que los modelos utilizados contemplen asociación. Dominik y col. [18] modelan éteres y poliéteres con n -alcanos haciendo uso del modelo termodinámico Polar-PC-SAFT. Los autores incluyen en la base de datos para la regresión de parámetros, además de puntos de equilibrio líquido-vapor (ELV) y líquido-líquido (ELL), datos de entalpías en exceso (H^E) de sistemas binarios. En todos los casos analizados logran resultados satisfactorios.

Por otra parte, sin considerar poliéteres ni entalpías en exceso, pero con un enfoque a contribución grupal, Nguyen-Huynh y col. [19] presentan el modelado de éteres desde dimetil éter hasta dihexil éter con GC-PC-SAFT. De forma inusual, los autores definieron el grupo éter considerando sólo el átomo de oxígeno (-O-) y para determinar los parámetros de grupo puro utilizan datos de presión de vapor y densidad de líquido de compuestos puros y algunos binarios claves (dipropil éter y metil butil éter con *n*-heptano). Llama la atención que para el dietil y el etil butil éter las desviaciones en las presiones de vapor correlacionadas superan el 5%. Asimismo, los errores del modelo en la descripción de la presión del ELV de binarios con alcanos son en promedio menores al 5% tanto en los sistemas correlacionados como en los predichos. Por otro lado, en general, las desviaciones reportadas en la predicción de ELV de binarios de éteres con alcoholes son levemente superiores que con alcanos, donde no existe asociación molecular. También utilizando un enfoque de contribución de grupos, Dos Ramos y col. [20] utilizan los parámetros del modelo GC-SAFT-VR determinados por Peng y col. [21] para predecir el ELV del ternario dibutil éter (DBE) + *n*-nonano + pentanol. Los parámetros de grupo puro se ajustaron a datos de presión de vapor y densidad de compuestos puros [21] y los parámetros de interacción binaria entre ellos fueron calculados a partir de reglas de combinación [20]. Aun con un error del 11% en la presión de vapor del dibutil éter, el modelo logra predecir de forma adecuada el equilibrio de fases del ternario.

La parametrización de la GCA-EoS propuesta en este capítulo incluye el modelado de datos de ELV, ELL y H^E de sistemas de éteres y derivados con alcanos y alcoholes. El objetivo del capítulo es evaluar la capacidad predictiva del modelo para describir con el mismo set de parámetros el equilibrio termodinámico de sistemas que incluyan compuestos polifuncionales como poliéteres y alcoxialcoholes.

El grupo éter fue introducido en la GC-EoS originalmente por Espinosa y col. [22], quien lo definió igual que en UNIFAC, esto es, tomando el átomo de oxígeno unido al metileno contiguo (CH_2O). Además, el dimetil éter, como todo primer miembro de una serie homóloga, fue definido

de forma molecular. Más tarde, sobre la base de este grupo, Soria [23] modela con la GCA-EoS éteres ramificados: metil *tert*-butil éter (MTBE), etil *tert*-butil éter (ETBE) y *tert*-amil etil éter (TAME).

En este trabajo de tesis se presenta una configuración alternativa del grupo éter basada en los resultados reportados por Wu y Sandler [24]. Estos observaron que los grupos CH_x unidos directamente al oxígeno tienen una carga distinta a la que presentan grupos de la misma estequiometría en una molécula de alcano. Por este motivo se define el grupo funcional CH_xOCH_y con distintos valores de x e y estableciendo distintos subgrupos. De esta manera, los subgrupos se describen con el mismo parámetro energético de grupo puro modificando el área de cada uno, dependiendo del grado de sustitución de los átomos de carbono del grupo. En los casos en que fuera posible, se mantienen idénticos los parámetros de interacción binaria con el resto de los grupos existentes en las mezclas bajo estudio. De esta forma, también queda incluido el primer componente de la serie, el dimetil éter, en la parametrización de un único grupo, cuya área relativa se calcula a partir del área relativa del átomo de oxígeno y del metileno [25], como se indica en la ecuación 5.1.

$$q_{\text{CH}_3\text{OCH}_3} = q_{\text{-O-}} + 2 \cdot q_{\text{CH}_3} = 0.24 + 2 \cdot 0.848 = 1.936 \quad 5.1$$

A partir del área del dimetil éter y de las áreas de los grupos metilo y metileno $q_{\text{CH}_3} = 0.848$ y $q_{\text{CH}_2} = 0.54$ se pueden calcular las de los otros subgrupos éter.

Los subgrupos que se definen en este capítulo son, el dimetil éter (CH_3OCH_3), el éter terminal (CH_3OCH_2) y el éter central (CH_2OCH_2). También se determina la interacción entre los mismos y los grupos parafínicos (CH_3 y CH_2) para modelar mezclas con alcanos y los grupos alcohol (CH_2OH , metanol y etanol) para incluir sistemas con alcoholes. En el caso de los alcoholes, se contempla también la asociación cruzada que puede tener lugar entre el átomo de oxígeno del éter y el hidrógeno del grupo alcohol.

El proceso de parametrización se llevó a cabo en etapas. En la primera se ajustaron los parámetros de grupo puro y en la segunda los parámetros de interacción binaria.

Los parámetros energéticos de grupo puro se determinaron a partir de la presión de vapor de dimetiléter (DME) y el 1,2-dimetoxietano. Estos compuestos fueron seleccionados porque están formados únicamente por los subgrupos éter CH_3OCH_3 y CH_3OCH_2 (ver Figura 5.1), lo que elimina la dificultad de ajustar en forma simultánea parámetros de interacción binaria entre grupos distintos. La Tabla 5.1 muestra los datos correlacionados y los parámetros obtenidos. En un rango de temperatura reducida de 0.5 a 0.95, ambos compuestos se ajustaron con un desvío relativo promedio de 2.5% en la presión de vapor de los puros.

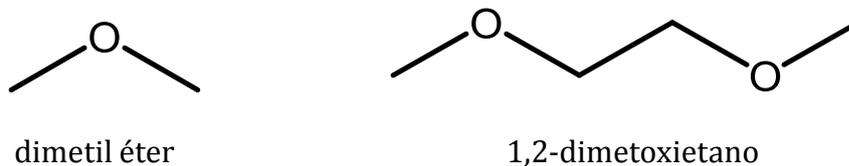


Figura 5.1 Estructura química del dimetil éter y el 1,2-dimetoxietano

Tabla 5.1. Parámetros de grupo éter puro

Grupo	q_i	g_i^* (atm cm ⁶ /mol ²)	g_i'	g_i''	Datos correlacionados
$\text{CH}_3\text{OCH}_3/\text{CH}_3\text{OCH}_2/$	1.936/1.628/				Presión de vapor de DME y 1,2-dimetoxietano [26]
$\text{CH}_2\text{OCH}_2/\text{COCH}_3/$	1.320/1.088/	407532.2	-0.85	-0.1	
COCH_2	0.78				

Sistemas binarios con parafinas

Una vez fijos los parámetros de grupo puro, se determinaron los parámetros de interacción binaria entre los grupos éter y los grupos parafínicos: CH_3 y CH_2 . A diferencia de los éteres cíclicos (furanos), en este caso fue necesario diferenciar entre los subgrupos éter terminales e intermedio al momento de ajustar los parámetros de interacción binaria.

Para el caso del éter terminal (CH_3OCH_2) se utilizaron datos de ELV de binarios de 1,2-dimetoxietano con alcanos. Nuevamente se eligió este compuesto debido a que el mismo está formado únicamente por dos grupos CH_3OCH_2 . Los sistemas incluidos en la parametrización se muestran en la Tabla 5.2 junto a los parámetros correspondientes. Los parámetros de interac-

ción binaria determinados para este grupo fueron luego transferidos directamente al subgrupo terminal dimetileter (CH_3OCH_3). Con este simple paso se logra una buena representación de datos de equilibrio de sistemas de DME con parafinas. Esto se debe principalmente a la naturaleza similar entre estos grupos.

Por otro lado, para el subgrupo éter inserto en cadena alifática (CH_2OCH_2) se ajustaron simultáneamente datos de ELV y datos de presión de vapor de compuestos puros. Esto se debe a que los éteres como el dipropil éter o el dibutil éter están formados por grupos CH_2OCH_2 , CH_2 y CH_3 por lo que las interacciones de tipo dispersivas influyen al momento de describir su presión de vapor. La Tabla 5.2 también incluye los parámetros y datos correlacionados para este subgrupo. Cabe destacar que la tabla también incluye a los grupos metilos unidos a carbono cuaternario ($\text{CH}_3(\text{B})$ y $\text{CH}_2(\text{B})$), necesarios para modelar compuestos ramificados.

Tabla 5.2. Parámetros de interacción binaria entre los grupos éter y los grupos parafínicos

i	j	k_{ij}^*	k_{ij}'	α_{ij}	α_{ji}	Datos correlacionados
$\text{CH}_3\text{OCH}_3/\text{CH}_3\text{OCH}_2/\text{COCH}_3$	$\text{CH}_3/\text{CH}_3(\text{B})/\text{CHCH}_3$	0.9765	0.02	0	0	ELV <i>n</i> -decano + 1,2-dimetoxietano a 0.95 atm [27]
	$\text{CH}_2/\text{CH}_2(\text{B})$	0.9883	0.02	0	0	
$\text{CH}_2\text{OCH}_2/\text{COCH}_2$	$\text{CH}_3/\text{CH}_3(\text{B})/\text{CHCH}_3$	0.9353	0.005	0	0	PV DPE [26] y DBE [26]. ELV <i>n</i> -hexano + DBE a 308.15 K [28]
	$\text{CH}_2/\text{CH}_2(\text{B})$	0.9104	-0.0155	0	0	

(B) indica la unión del grupo parafínico a un carbono cuaternario, PV: presión de vapor, ELV: equilibrio líquido-vapor, DPE: dipropil éter, DBE: dibutil éter

A pesar de que hubiera sido natural utilizar datos experimentales del dietil éter (DEE) en la etapa de correlación, no se consideraron datos de presión de vapor ni binarios con este compuesto. Su correlación directa forzaba a los parámetros de interacción con CH_3 y CH_2 a tomar valores que no permiten predecir correctamente los datos de ELV de otros binarios que involucran estos grupos. El desempeño del modelo para correlacionar las presiones de vapor y los datos ELV se presentan en las Tabla 5.3 y Tabla 5.4 respectivamente.

Tabla 5.3 Parámetros de compuesto puro de éteres junto a las desviaciones en la correlación de la presión (P) de vapor calculada con la GCA-EoS

Compuesto	T_c (K)	d_c (cm mol ^{-1/3})	ΔT_c	AARD P (%)	Fuente
dimetil éter (DME)	400.10	3.8122	0.44–0.94	1.0	[26]
1,2-dimetoxietano	536.15	4.6265	0.51–0.95	4.0	[26]
dipropil éter (DPE)	530.60	5.0977	0.52–0.74	1.5	[26]
dibutil éter (DBE)	584.10	5.6414	0.52–0.86	3.1	[26]

AARD: es la desviación absoluta relativa promedio

Tabla 5.4 Correlación de ELV de sistemas binarios de éteres(1) con alcanos(2) con la GCA-EoS

Sistemas binarios	T (K)	P (bar)	AARD T o P (%)	AARD y_1 (%)	N	Fuente
dibutil éter + n -hexano	308	0.04–0.91	1.8 ^P	0.44	14	[28]
1,2-dimetoxietano + n -decano	357–445	0.95	0.28 ^T	0.17	7	[27]

AARD: es la desviación relativa absoluta promedio, ^P desviación en presión, ^T desviación en temperatura, N : número de datos experimentales

Sistemas binarios con alcoholes

Para determinar los parámetros entre el grupo éter terminal (CH_3OCH_2) y los grupos alcohol, se seleccionaron nuevamente datos ELV de binarios que contienen 1,2-dimetoxietano. En el caso del grupo CH_2OCH_2 , se emplearon datos de ELV de alcoholes con dipropil éter. Además, se consideraron los coeficientes de partición de DBE y DEE en los ternarios DBE + metanol + n -heptano/ n -nonano y DEE + metanol + n -heptano/ n -nonano, con el fin de seleccionar el set de parámetros de asociación cruzada más apropiado. Es importante destacar que la asociación cruzada es la misma para todos los alcoholes, incluidos metanol y etanol. En cambio, los parámetros de interacción binaria son distintos ya que estos alcoholes de menor peso molecular han sido definidos como moleculares en trabajos previos [23]. Las Tablas 5.5 y 5.6 presentan los parámetros de interacción binaria y de asociación cruzada entre los grupos éter y alcohol ajustados en este capítulo.

Tabla 5.5. Parámetros de interacción binaria entre los grupos éter y los grupos alcohol

i	j	k_{ij}^*	k_{ij}'	α_{ij}	α_{ji}	Correlación
CH ₃ OCH ₃ / CH ₃ OCH ₂ / COCH ₃	CH ₂ OH	1.08	0.08	0	0	ELV propanol +1,2-dimetoxietano a 1 atm [29]
	CH ₃ OH	1.015	0	0	0	ELV metanol +1,2- dimetoxietano a 1 atm [29]
	C ₂ H ₅ OH	1.0	0	0	0	Predicción
CH ₂ OCH ₂ / COCH ₂	CH ₂ OH	0.97	0.01	0	0	ELV propanol + DPE a 0.2 atm [30]
	CH ₃ OH	1.0	0	0	0	Predicción
	C ₂ H ₅ OH	0.97	0	0	0	ELV etanol + DPE a 1 atm [31]

ELV: equilibrio líquido-vapor, DPE: dipropil éter

Tabla 5.6 Parámetros de asociación cruzada entre grupo éter y alcohol

Grupo i	Sitio k	Grupo j	Sitio l	$\frac{\epsilon_{kl,lj}}{R}$ (K)	$\kappa_{kl,lj}$ (cm ³ mol ⁻¹)
COC	(-)	OH	(+)	2000	1.050

El desempeño del modelo para correlacionar los datos ELV seleccionados para el proceso de parametrización se muestra en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7 Correlación de ELV de sistemas binarios de éteres(1) con alcoholes(2) con la GCA-EoS

Sistemas binarios	T(K)	P(bar)	AARD T (%)	AARD y_i (%)	N	Fuente
dipropil éter						
etanol	347-357	1	0.04	2.3	15	[31]
propanol	315-331	0.2	0.04	1.6	20	[30]
1,2-dimetoxietano						
metanol	338-353	1	0.16	3.5	20	[29]
propanol	357-370	1	0.12	4.5	28	[29]

AARD: es la desviación absoluta relativa promedio, N : número de datos experimentales

Es importante destacar que la correlación no requiere de parámetros de no aleatoriedad para modelar los sistemas que incluyen éteres y alcanos o alcoholes ($\alpha_{ij} = 0 \forall i, j$), producto de haber contemplado en forma específica los efectos de solvatación.

2. Resultados y Discusión

A continuación, se presenta el desempeño del modelo para describir el ELV, ELL y entalpías en exceso de binarios que incluyen monoéteres lineales y ramificados, poliéteres y alcoxialcoholes con alcanos y alcoholes.

2.1. Monoéteres

2.1.1. Monoéteres lineales

En primer lugar, se estudia el desempeño del modelo para describir la presión de vapor de éteres no incluidos en la parametrización. La Tabla 5.8 muestra la temperatura crítica y el diámetro crítico (d_c) utilizado y el rango de temperatura reducida donde se evalúan las curvas de presión de vapor. Los datos utilizados para contrastar fueron obtenidos de la base de datos DIPPR [26], tomando únicamente el rango con datos experimentales comprobables. Esto es, no se utilizaron datos extrapolados por la correlación reportada en DIPPR. Esto se debe a que habitualmente, el

rango de validez reportado en la DIPPR abarca desde el punto triple hasta el crítico, cuando en realidad muchos de los valores utilizados para la correlación provienen de métodos empíricos y no de fuentes experimentales de datos. Además, cuando la información disponible abarca hasta el punto crítico, se fijó como límite superior una temperatura reducida de 0.95 y como límite inferior la temperatura correspondiente a una presión de vapor de 0.01 bar.

Como puede apreciarse además en la Tabla 5.8, el modelo es capaz de predecir de forma satisfactoria, con errores menores al 4%, la presión de vapor de éteres no incluidos en la parametrización. Además, en la Figura 5.2 se muestran las presiones de vapor para algunos de los éteres lineales seleccionados arbitrariamente.

Tabla 5.8. Parámetros de compuesto puro de éteres junto a las desviaciones en la predicción de la presión de vapor calculada con la GCA-EoS

Compuesto	T_c (K)	d_c (cm mol ^{-1/3}) ^a	ΔT_r	AARD P (%)	Fuente
dietil éter (DEE)	466.70	4.4413	0.53–0.95	2.1	[26]
dipentil éter (DPentilE)	622.00	6.1183	0.55–0.77	0.66	[26]
metil <i>n</i> -etil éter (MEE)	437.80	4.1369	0.62–0.95	2.4	[26]
metil <i>n</i> -propil éter (MPE)	476.25	4.5031	0.57–0.67	0.74	[26]
metil <i>n</i> -butil éter (MBE)	512.74	4.8301	0.50–0.70	3.0	[26]
metil <i>n</i> -pentil éter (MPentilE)	546.49	5.1313	0.49–0.95	3.2	[26]
etil <i>n</i> -propil éter (EPE)	500.23	4.7792	0.52–0.67	1.6	[26]
etil <i>n</i> -butil éter (EBE)	531.00	5.0810	0.69–0.95	1.8	[26]

AARD: desviación absoluta relativa promedio, ^a d_c ajustado al punto normal de ebullición

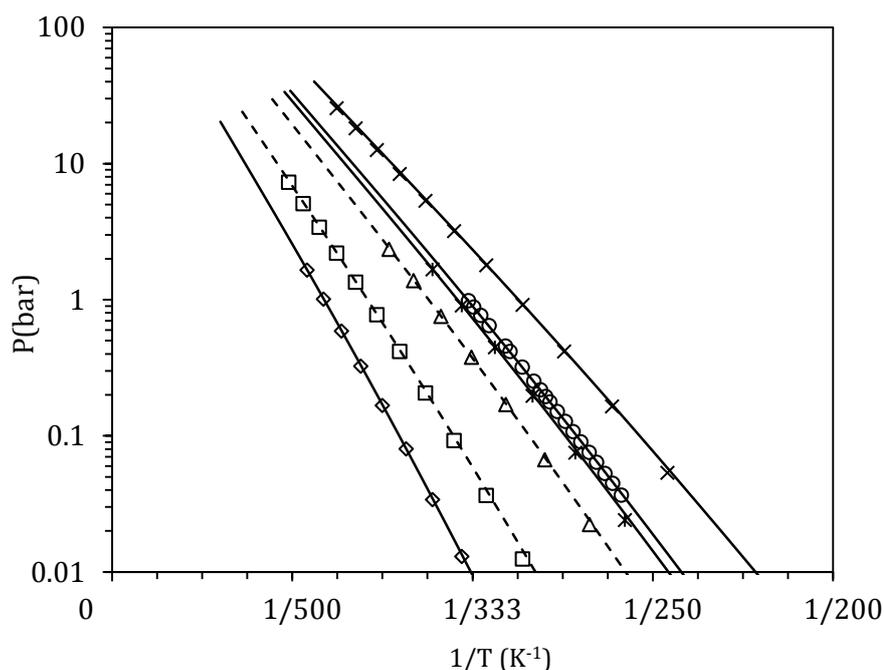


Figura 5.2 Presión de vapor de éteres lineales: (×) dietil éter (DEE), (O) etil propil éter (EPE), (*) metil butil éter (MBE), (△) dipropil éter (DPE), (□) dibutil éter (DBE) y (◇) dipentil éter. Símbolos: datos experimentales [26], líneas rayadas y llenas: correlación y predicción con la GCA-EoS.

Éteres lineales con alcanos

Los datos de ELV no incluidos en la parametrización son predichos con el modelo. La Tabla 5.9 muestra el desvío en el cálculo de la temperatura o presión y composición del vapor con que la GCA-EoS predice ELV de sistemas binarios de éteres con alcanos.

Tabla 5.9. Predicción del ELV de sistemas binarios de éteres(1) con alcanos lineales y ramificados(2) con la GCA-EoS

Sistemas binarios	T (K)	P (bar)	AARD T o P (%)	AARD y ₁ (%)	N	Fuente
dimetil éter (DME)						
propano	273-323	2.6-17	0.83 ^P	1.5	71	[32,33]
n-butano	283-387	1.5-42	1.3 ^P	2.3	112	[34]
n-decano	323	0.012-11	1.9 ^P	-	39	[35]
n-dodecano	323	0.002-11	1.7 ^P	-	36	[35]
i-butano	280-320	2.0-10	1.3 ^P	1.6	64	[36]
dietil éter (DEE)						
i-butano	323	1.7-2.2	0.35 ^P	-	17	[37]
n-pentano	307-309	1	0.08 ^T	3.0	14	[38]
n-hexano	308-342	1	0.15 ^T	3.9	34	[38,39]
dipropil éter (DPE)						
n-heptano	343	0.4-0.53	1.5 ^P	-	11	[40]
n-octano	363	0.4-1.0	3.7 ^P	7.9	11	[41]
n-nonano	363	0.2-1.0	10 ^P	3.6	11	[41]
dibutil éter (DBE)						
n-hexano	298	0.02-0.19	4.0 ^P	3.5	11	[42]
n-heptano	313, 363	0.12-0.76	5.1 ^P	7.8	33/9	[41,43]
n-octano	298	0.009-0.02	2.3 ^P	2.8	10	[42]
n-nonano	373-423	0.26-1	0.16 ^T	-	36	[44]
dipentil éter						
n-undecano	404	0.14-0.19	2.9	1.5	10	[45]
metil butil éter (MBE)						
n-heptano	323, 343	0.18-1.0	0.79	0.89	25	[45]

AARD: es la desviación absoluta relativa promedio, ^P desviación en presión, ^T desviación en temperatura

El DME y DEE son los primeros compuestos de la familia de éteres lineales. La única información experimental que se utiliza en la parametrización es la presión de vapor del DME para determinar los parámetros energéticos de grupo puro. Como se mencionó anteriormente ningún dato de equilibrio binario de DME ni DEE fue incluido en la parametrización; en consecuencia, los resultados que se presentan para los binarios de DME con propano y *n*-butano en la Figura 5.3 son predicciones. El modelo logra en simultáneo una muy buena predicción del ELV y del equilibrio de fases en la región crítica de binarios de DME con alcanos (Figura 5.4).

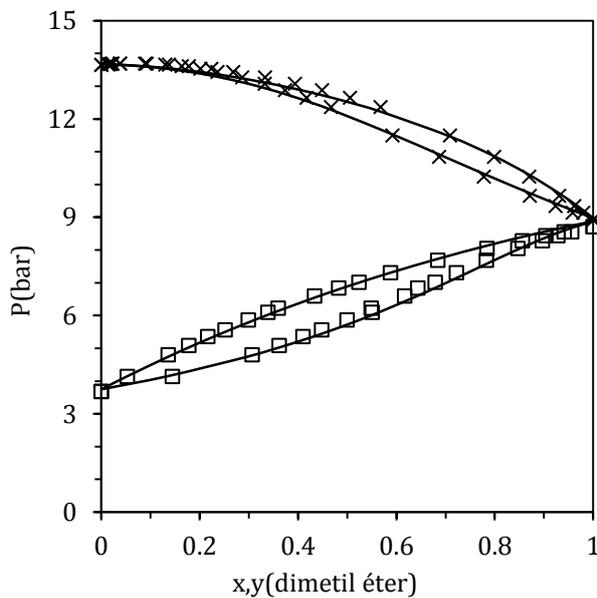


Figura 5.3 Equilibrio líquido-vapor de binarios dimetil éter con (×) propano y (□) *n*-butano a 313 K. Símbolos: datos experimentales [33][34], líneas: predicción con la GCA-EoS.

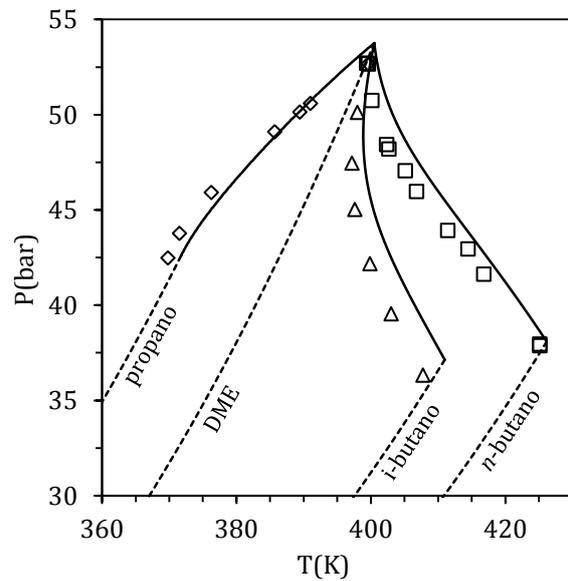


Figura 5.4 Proyección *PT* del locus crítico de binarios dimetil éter con alcanos: (◇) propano, (□) *n*-butano y (△) *i*-butano. Símbolos: datos experimentales [46], líneas: predicción con la GCA-EoS.

Como se indica en la Tabla 5.9 el modelo logra una descripción satisfactoria del ELV de binarios de DEE con alcanos. En la Figura 5.5 se muestra el ELV a presión atmosférica de las mezclas de DEE con *n*-pentano y *n*-hexano. Como puede observarse, los datos presentan una dispersión importante, motivo por el cual distorsionaban la parametrización. La GCA-EoS predice con buena concordancia los datos de Klon-Palczewska [38], en tanto difiere de los datos de Dampf-flüssig-Gleichgewicht [39].

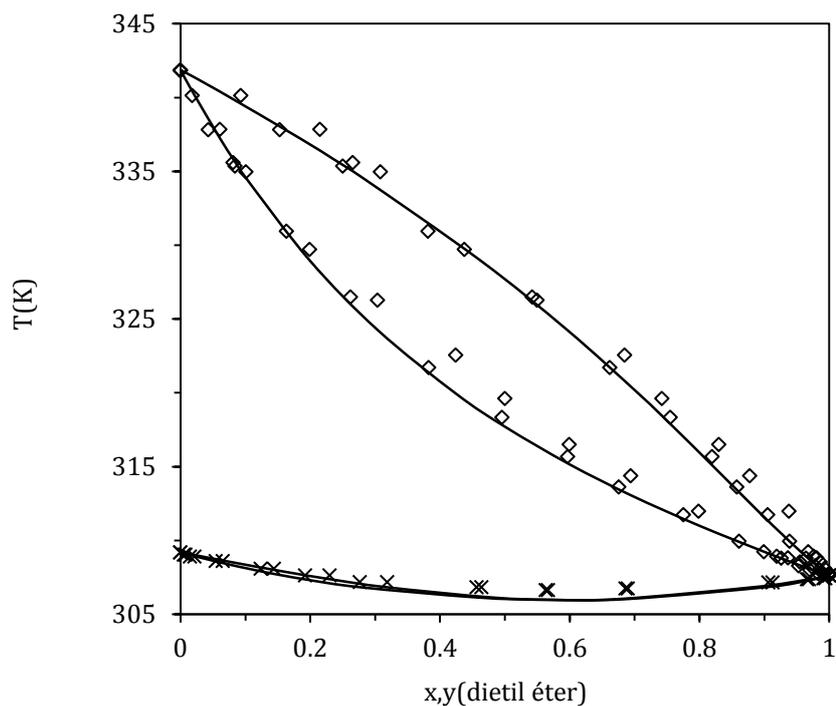


Figura 5.5 Equilibrio líquido-vapor de dietil éter con (×) *n*-pentano y (◇) *n*-hexano a 1 atm. Símbolos: datos experimentales [38,39], líneas: predicción con la GCA-EoS.

Muchos de los éteres estudiados en este trabajo forman soluciones ideales o cercanas a la idealidad con alcanos. Tal es el caso de los sistemas DPE con *n*-nonano y DBE con *n*-hexano como puede observarse en las Figuras 5.6 y 5.7, respectivamente. Llama la atención los datos reportados por Maripuri y Ratcliff [41] del sistema binario DPE con *n*-octano, que indicarían comportamiento azeotrópico a una alta concentración de éter.

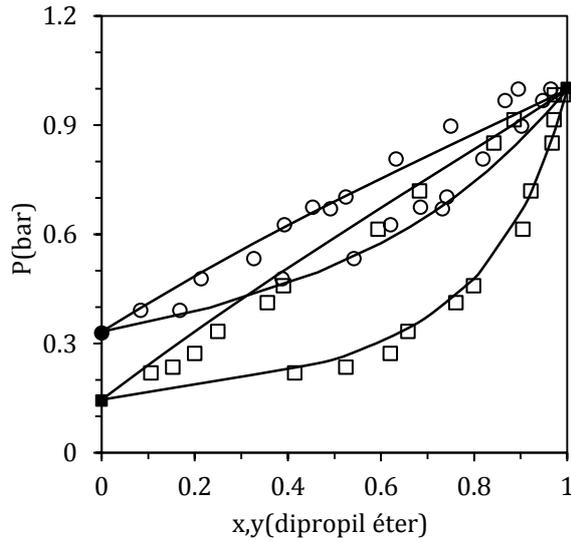


Figura 5.6 Equilibrio líquido-vapor del binario de di-propil éter (DPE) con (○) *n*-octano y (□) *n*-nonano a 363.15 K. Símbolos vacíos: datos experimentales [41], símbolos llenos: presión de vapor [26], líneas: predicción con la GCA-EoS.

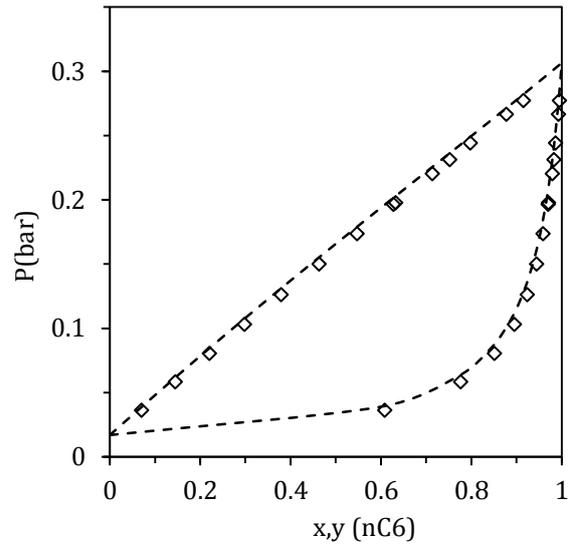


Figura 5.7 Equilibrio líquido-vapor del binario de di-butil éter (DBE) con *n*-hexano a 308 K. Símbolos: datos experimentales [28], líneas: correlación con la GCA-EoS.

No se encontraron datos experimentales en la literatura de étil éteres con alcanos aparte de dietil éter. El efecto de la temperatura sobre el ELV del binario de metil butil éter con *n*-heptano también logra describirse correctamente a través de la parametrización propuesta como se puede notar en la Figura 5.8.

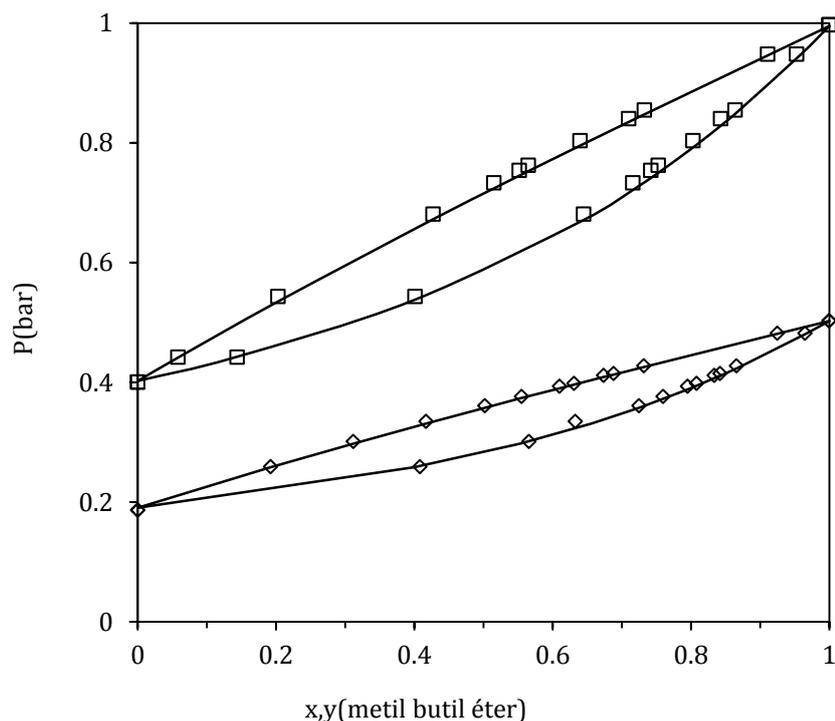


Figura 5.8 Equilibrio líquido-vapor del binario metil butil éter (MBE) con *n*-heptano a (□) 343 K y (◇) 323 K. Símbolos: datos experimentales [45], líneas: predicción con la GCA-EoS.

A pesar de no haber correlacionado datos de entalpía en exceso de mezclas de éteres con alcanos, esta propiedad puede ser predicha cualitativamente con la GCA-EoS. En la Figura 5.9 se puede observar que a medida que aumenta el peso molecular del éter lineal, es decir se vuelve menos polar y de alguna forma más similar a un alcano, disminuye la entalpía en exceso de la mezcla con *n*-heptano. Resulta interesante destacar que los valores de H^E del sistema *n*-heptano + dipentil éter reportados por Wang y col. [47] y los publicados por Maronglu y col. [48] presentan una diferencia de 35 J/mol. Por otro lado, en la Figura 5.10 se muestra la entalpía en exceso de mezclas de DPE con alcanos. La GCA-EoS logra predecir correctamente el aumento de la entalpía en exceso de la mezcla a medida que se incrementa el peso molecular del *n*-alcano.

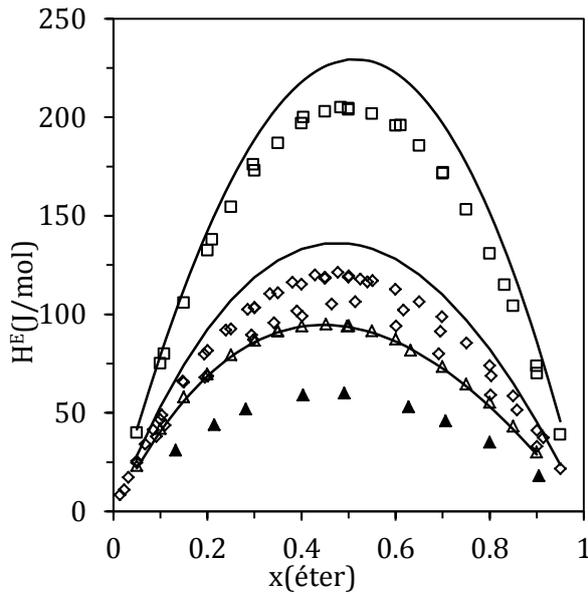


Figura 5.9 Entalpía en exceso a 298.15 K de mezclas de *n*-heptano con éteres lineales: (□) dipropil éter (DPE), (◇) dibutil éter (DBE) y (Δ) dipentil éter (Wang y col. [47]) (▲) (Maronglu y col. [48]). Símbolos: datos experimentales [47–52]; líneas: predicción con la GCA-EoS.

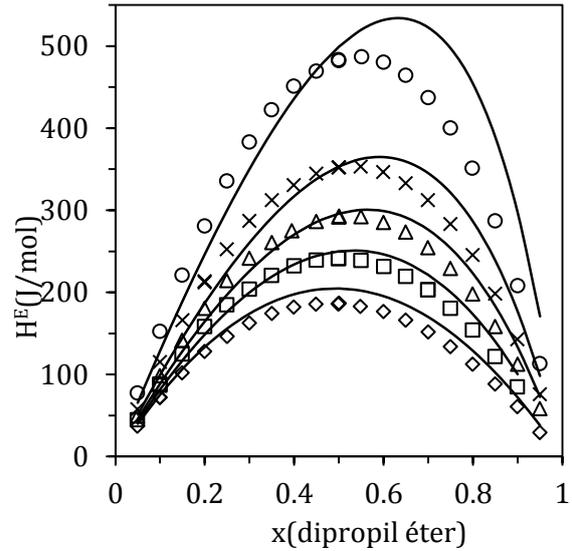


Figura 5.10 Entalpía en exceso a 298 K de mezclas de dipropil éter (DPE) con *n*-alcanos: (○) *n*-hexadecano, (×) *n*-dodecano, (Δ) *n*-decano, (□) *n*-octano y (◇) *n*-hexano. Símbolos: datos experimentales [53], líneas: predicción con la GCA-EoS.

Éteres lineales con alcoholes

La Tabla 5.10 resume la precisión de las predicciones de la GCA-EoS en ELV de sistemas binarios de monoéteres lineales con alcoholes. Considerando toda la base de datos, el modelo ajusta con un desvío promedio de 3.5% en presión, 0.5% en temperatura y 4% en composición.

Tabla 5.10 Predicción de equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios de éteres(1) + alcoholes(2) con la GCA-EoS

Sistemas binarios	T(K)	P(bar)	AARD T o P (%)	AARD y ₁ (%)	N	Fuente
dimetil éter (DME)						
metanol	308 - 333	0.27-14	4.9 ^P	1.3	118	[54-57]
etanol	293	0.06-5.1	4.8 ^P	0.11	53	[56,58]
1-propanol	323	0.12-11	5.5 ^P	-	37	[56]
1-butanol	323	0.05-11	4.8 ^P	-	39	[56]
dietil éter (DEE)						
metanol	303	0.25-0.85	5.1 ^P	4.1	10	[59]
	298-388	0.17 - 9.9	4.6 ^P	-	45	[60]
	305-338	0.92, 1	0.47 ^T	5.5	37	[59,61]
etanol	273-323	0.05 - 1.7	8.8 ^P	2.3	76	[62,63]
	342-418	2.8-9.5	0.38 ^T	8.5	40	[64]
1-propanol	303	0.04-0.85	5.4 ^P	-	24	[65]
1-butanol	308-546	1-34	2.27 ^T	11	73	[61,66]
dipropil éter (DPE)						
metanol	278-323	0.05-0.62	1.9 ^P	-	91	[67]
etanol	308-338	0.13-0.72	0.59 ^P	2.1	43	[68]
	278-323	0.04-0.39	1.7 ^P	-	120	[69]
1-propanol	278-323	0.007-0.27	2.9 ^P	0.79	120	[70]
	358-380	1	0.05 ^T	2.4	21	[30]
1-butanol	278-323	0.002-0.25	3.2 ^P	-	144	[69]
1-pentanol	363-411	1	0.19 ^T	1.6	22	[8]
1-hexanol	288-323	0.01-0.24	2.0 ^P	-	70	[71]
1-octanol	293-323	0.009-0.23	2.5 ^P	-	60	[71]
dibutil éter (DBE)						
metanol	298	0.05-0.17	5.2 ^P	5.5	17	[42]
etanol	333, 338	0.07- 0.58	3.6 ^P	8.1	39	[72,73]
1-butanol	298	0.009-0.012	1.1 ^P	1.4	15	[42]
	349-413	0.2, 1	0.15 ^T	3.2	42	[30]
1-pentanol	367-441	0.26-1	0.3 ^T	-	40	[44]
etil propil éter (EPE)						
metanol	310, 330	0.3-1.1	2.3 ^P	8.3	26	[74]
etil butil éter (EBE)						
metanol	315, 335	0.16-0.97	2.1 ^P	2.1	15	[74]
metil butil éter (MBE)						
metanol	310, 330	0.30-0.99	2.0 ^P	2.9	35	[74]
etanol	308-338	0.13-0.97	2.5 ^P	4.5	43	[68]

AARD: es la desviación relativa absoluta promedio, ^P desviación en presión, ^T desviación en temperatura, N: número de datos experimentales

Como se indicó anteriormente, los parámetros entre el subgrupo CH₃OCH₃ y los grupos alcoholes se mantienen idénticos a los parámetros hallados para el subgrupo CH₃OCH₂ con alcoholes debido a que existen pocos datos experimentales de sistemas con DME y discrepancias entre los mismos. La Figura 5.11 muestra la dispersión que existe entre los autores [55,57] en la composición de la fase líquida del binario DME + metanol a 353 K. Por su parte, a 323K, la GCA-EoS logra predecir correctamente los datos de Kim y col. [54], presentando mayores desviaciones con respecto a los datos de Park y col. [56] a la misma temperatura.

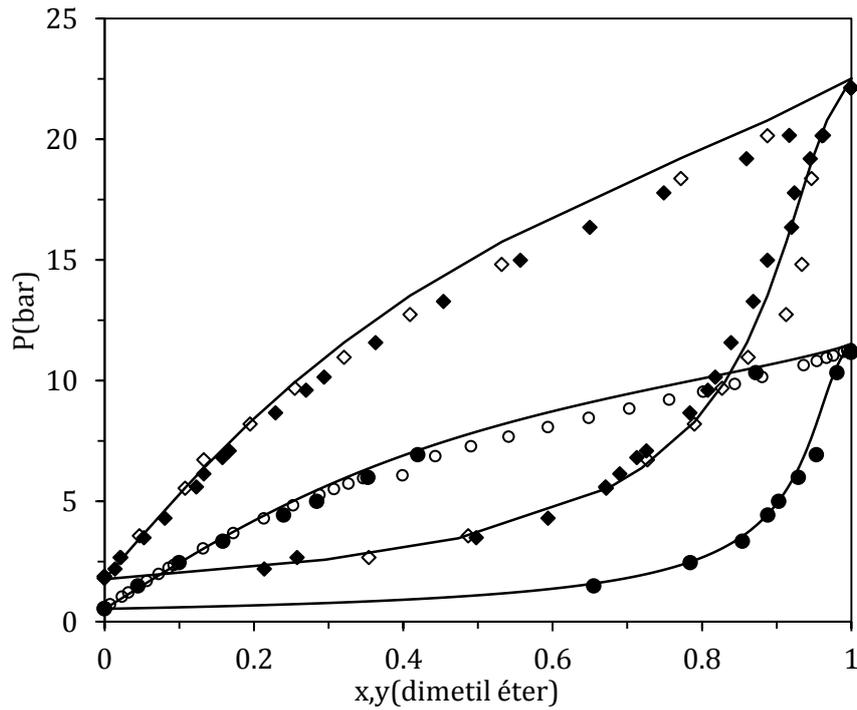


Figura 5.11 Equilibrio líquido-vapor del sistema binario dimetil éter + metanol a (círculos) 323 K (●) Kim y col. [54], (○) Park y col. [56] y (rombos) 353 K (◇) Teodorescu y col. [55] (◆) Chag y col. [57]. Símbolos: datos experimentales, líneas: predicción de la GCA-EoS.

Por otro lado, la Figura 5.12 compara datos de locus crítico del binario DME + metanol con predicciones del modelo. Como se puede observar, la GCA-EoS logra una predicción satisfactoria tanto de la temperatura como de la composición de la mezcla en condiciones críticas.

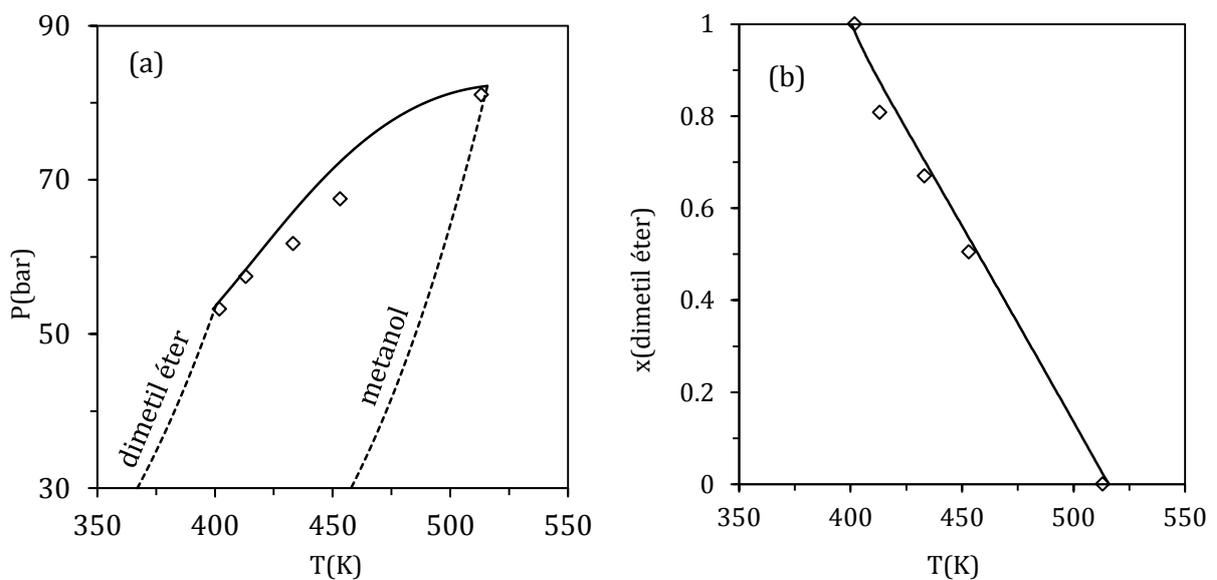


Figura 5.12 Locus crítico del binario dimetil éter + metanol. (a) Proyección *presión-temperatura* (PT) (b) Proyección *composición-temperatura* (xT). Símbolos: datos experimentales [57], líneas: predicción de la GCA-EoS, rayadas: presión de vapor, llenas: líneas críticas.

Para el sistema DEE + butanol, el modelo presenta importantes desviaciones respecto a los datos publicados por Gao y col. [61] (11% en fase vapor, ver Tabla 5.10). No se encontraron datos experimentales de otros autores en la literatura para confirmar o descartar los anteriores. Sin embargo, resulta llamativo el comportamiento ideal que siguen los datos experimentales, siendo que el binario DPE + butanol presenta grandes desviaciones a la idealidad, lo que indicaría que el binario DEE + butanol no sería una mezcla ideal. Asimismo, Sheikholeslamzades y Roham [75] intentaron modelar el mismo binario con los modelos NRTL-SAC y UNIFAC y tampoco obtuvieron resultados aceptables. Por otra parte, la GCA-EoS logra describir satisfactoriamente la curva crítica liquido-vapor (LV) del binario de DEE con butanol (Figura 5.13).

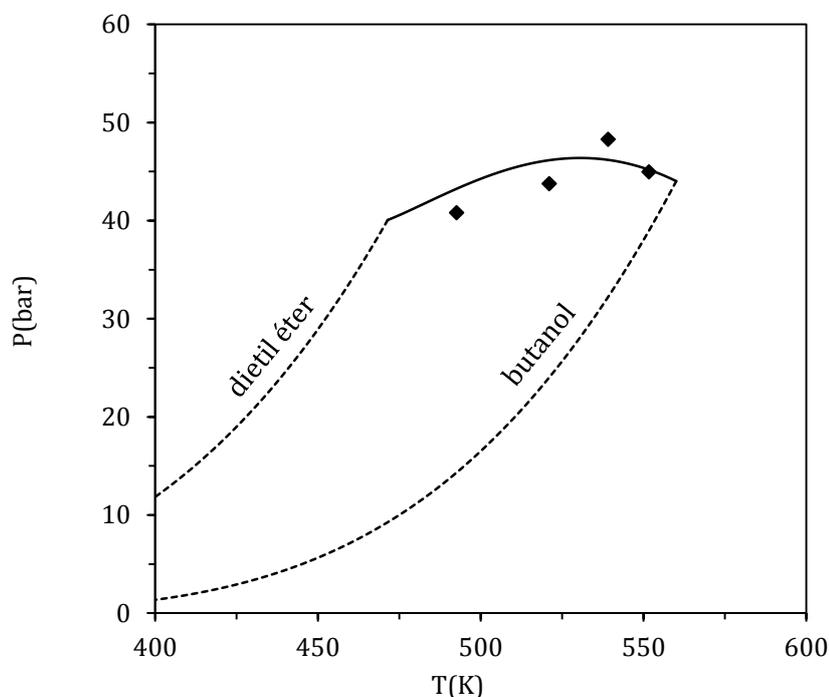


Figura 5.13 Proyección presión-temperatura (PT) del locus crítico del binario dietil éter + butanol. Símbolos: datos experimentales [66], líneas: predicción con la GCA-EoS, rayadas: presión de vapor de los puros, llenas: locus crítico.

En la Figura 5.14 se puede observar que la GCA-EoS es capaz de predecir la no idealidad de mezclas de DPE con alcoholes. Asimismo, la parametrización propuesta predice con alta precisión la composición y presión de azeótropos en mezclas de MBE con metanol y su variación con la temperatura (ver Figura 5.15).

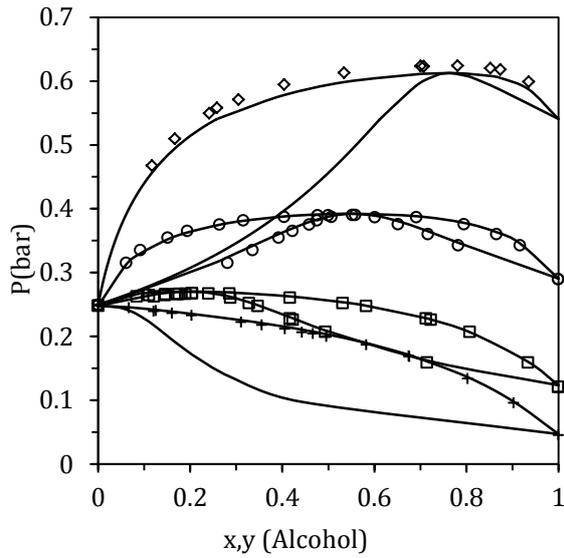


Figura 5.14 Equilibrio líquido-vapor del binario de di-propil éter (DPE) con (◇) metanol, (○) etanol, (□) propanol y (+) butanol a 323 K. Símbolos: datos experimentales [67-70], líneas: predicción con la GCA-EoS.

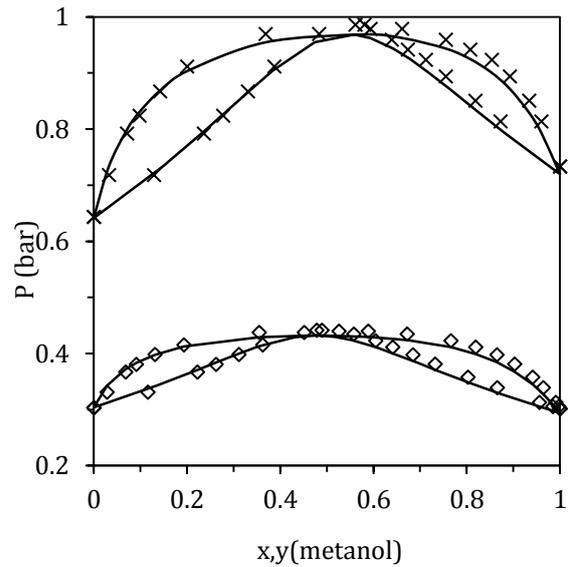


Figura 5.15 Equilibrio líquido-vapor del binario de metil butil éter (MBE) con metanol a (◇) 310 K y (×) 330 K. Símbolos: datos experimentales [74], líneas: predicción con la GCA-EoS.

Como puede observarse en la Figura 5.16, la GCA-EoS también predice correctamente el efecto de la presión sobre ELV del binario DBE con butanol. Además, el modelo demuestra buena precisión en la predicción de los azeótropos que forman los binarios: metanol + EPE y metanol + EBE (Figura 5.17). En particular, para la mezcla de EPE con metanol, en el Anexo se presenta una breve discusión sobre las diferencias entre el modelo y los datos de Farkova y col. [74] en la región diluida en metanol. El análisis de estos datos experimentales indicaría inconsistencia con otros autores.

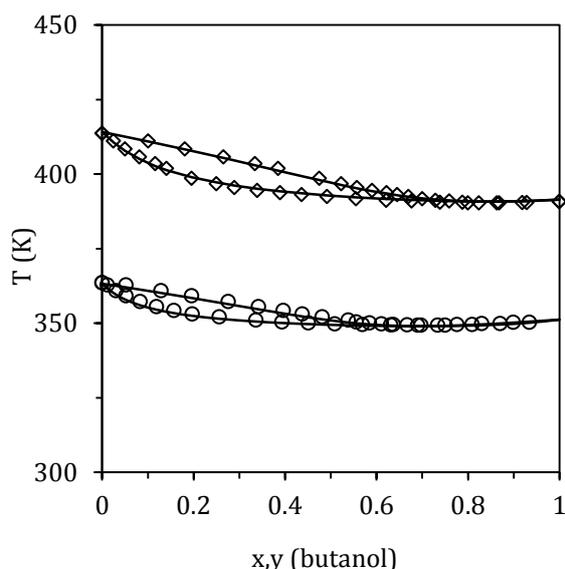


Figura 5.16 Equilibrio líquido-vapor de binarios de dibutil éter (DBE) con butanol a (\diamond) 1 bar y (\circ) 0.2 bar. Símbolos: datos experimentales [30], líneas: predicción con la GCA-EoS.

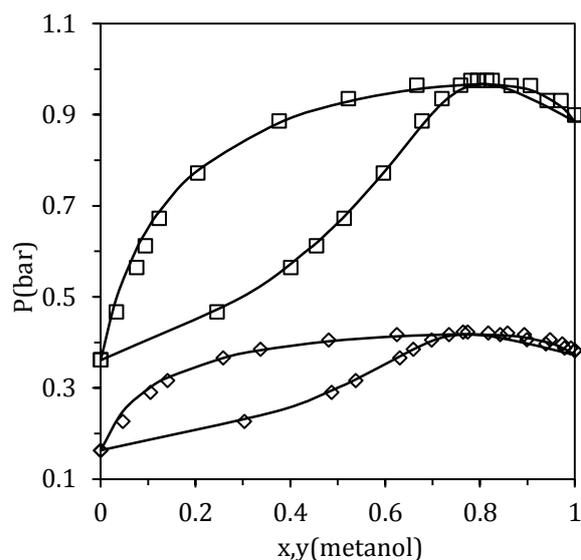


Figura 5.17 Equilibrio líquido-vapor del binario etil butil éter (EBE) + metanol a (\diamond) 315 K y (\square) 335 K. Símbolos: datos experimentales [74], líneas: predicción con la GCA-EoS.

En cuanto a la entalpía de exceso, el modelo presenta dificultades para describir mezclas de DPE y DBE con alcoholes. Mientras que los datos experimentales [76,77] indican que esta propiedad es prácticamente independiente del tamaño del alcohol, la GCA-EoS predice una disminución de la H^E de las mezclas de DPE + alcohol y DBE + alcohol, a medida que aumenta el peso molecular del alcohol.

2.1.2. Éteres ramificados

Los éteres ramificados que se estudian en este trabajo de tesis son el metil *tert*-butil éter (MTBE), etil *tert*-butil éter (ETBE) y *tert*-amil metil éter (TAME), ampliamente utilizados como aditivos para gasolinas. La Figura 5.18 muestra la estructura química de estos componentes.

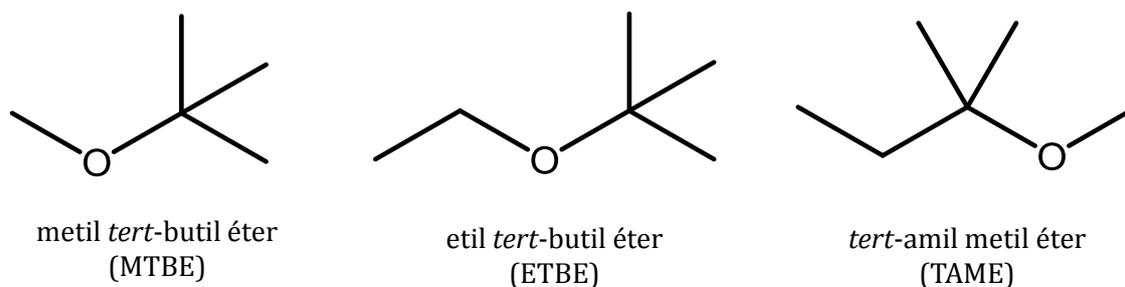


Figura 5.18 Estructura química de éteres ramificados evaluados en este trabajo de tesis.

Los resultados mostrados a continuación son enteramente predictivos. Los parámetros de interacción del subgrupo terminal CH_3OCH_2 con parafinas y alcoholes se trasladaron al subgrupo CH_3OC , lo mismo se efectuó con los subgrupos intermedios, los parámetros de CH_2OCH_2 se utilizaron en CH_2OCH y CH_2OC . Además, para construir estas moléculas, se requieren las interacciones entre los grupos éter con grupos parafínicos unidos a un carbono cuaternario $\text{CH}_3(\text{B})$, $\text{CH}_2(\text{B})$ y CHCH_3 . De igual modo, se propone un enfoque predictivo utilizando para los grupos $\text{CH}_3(\text{B})$ y CHCH_3 , los parámetros de interacción correspondientes al CH_3 normal y los parámetros de interacción del grupo $\text{CH}_2(\text{B})$ idénticos a los del grupo CH_2 con los grupos éter correspondientes. La Tabla 5.2. resume los parámetros utilizados en este caso. Asimismo, el desempeño del modelo para predecir la presión de vapor de éteres ramificados se muestra en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11 Parámetros de compuesto puro de éteres ramificados junto a las desviaciones en la predicción de la presión de vapor calculada con la GCA-EoS

Compuesto	T_c (K)	d_c ($\text{cm mol}^{-1/3}$) ^a	ΔT_r	AARD P (%)	Fuente
metil <i>tert</i> -butil éter (MTBE)	497.10	4.6428	0.50-0.91	5.0	[26]
etil <i>tert</i> -butil éter (ETBE)	514.00	4.9761	0.59-0.67	3.6	[78]
<i>tert</i> -amil metil éter (TAME)	534.00	4.9724	0.49-0.69	5.2	[26]

AARD: es la desviación relativa absoluta promedio, ^a ajustado al NBP

Éteres ramificados con alcanos

La Tabla 5.12 presenta las desviaciones del modelo en la predicción del equilibrio líquido vapor de binarios de éteres ramificados con alcanos. Los resultados alcanzados son de buena precisión, con desvíos en el rango esperado del error experimental. Por ejemplo, con alcanos se observan errores menores al 1% y 4% en temperatura y presión, respectivamente, en tanto el desvío en la fracción molar del éter en fase vapor es menor al 3~4%. Las Figuras 5.19 y 5.20 muestran parcialmente estos resultados, esto es, la predicción de ELV de sistemas binarios de éteres ramificados con *i*-octano e *i*-pentano, compuestos típicos de gasolinas.

Tabla 5.12 Predicción de ELV de sistemas binarios de éteres ramificados(1) con alcanos lineales y ramificados(2)

Sistema binario	T(K)	P(bar)	AARD T o P (%)	AARD y_i (%)	N	Fuente
metil <i>tert</i>-butil éter (MTBE)						
<i>n</i> -hexano	313	0.37-0.59	2.0 ^P	2.8	23	[79]
	325-338	0.93	0.39 ^T	3.4	20	[80]
<i>n</i> -heptano	298, 308	0.06-0.48	2.1 ^P	-	48	[81]
	325-366	0.93	0.38 ^T	4.8	26	[80]
<i>n</i> -octano	325-396	0.93	0.38 ^T	3.2	21	[80]
<i>i</i> -octano	318-339	0.16-1.38	2.1 ^P	3.7	68	[82]
	327-370	0.95	0.21 ^T	3.0	13	[83]
<i>tert</i>-amil metil éter (TAME)						
<i>n</i> -heptano	298-313	0.06 - 0.19	1.8 ^P	1.9	72/26	[81,84]
<i>n</i> -octano	323, 423	0.07 - 4.9	1.9 ^P	1.9	36	[85]
<i>i</i> -octano	293-338	0.05 - 0.50	2.4 ^P	1.8	100	[86,87]
	359-372	1	0.03 ^T	1.7	23	[88]
2-metil pentano	333-359	1	0.11 ^T	-	20	[89]
MTBE	329-358	1	0.10 ^T	3.0	28	[90]
etil <i>tert</i>-butil éter (ETBE)						
<i>n</i> -hexano	339-343	0.93	0.07 ^T	0.60	27	[91]
<i>n</i> -heptano	313	0.12-0.31	3.6 ^P	0.88	26	[92]
	343-369	0.93	0.16 ^T	2.9	20	[91]
<i>n</i> -octano	343-369	0.93	0.14 ^T	0.85	18	[93]
<i>i</i> -pentano	293, 303	0.13-1.1	2.2 ^P	3.1	30	[94]
2-metil pentano	333-346	1	0.07 ^T	-	22	[89]
<i>i</i> -octano	343-369	0.93	0.16 ^T	2.8	25	[93]

AARD: es la desviación relativa absoluta promedio, ^P desviación en presión, ^T desviación en temperatura, N: número de datos experimentales

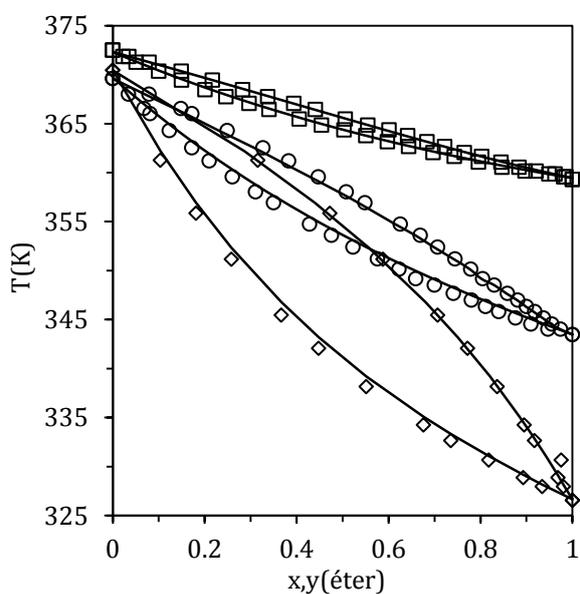


Figura 5.19 Equilibrio líquido-vapor de *i*-octano con (□) *tert*-amil metil éter (TAME) a 1 atm, (○) etil *tert*-butil éter (ETBE) a 0.93 atm y (◇) metil *tert*-butil éter (MTBE) a 0.95 atm. Símbolos: datos experimentales [83,88,93], líneas: predicción de la GCA-EoS.

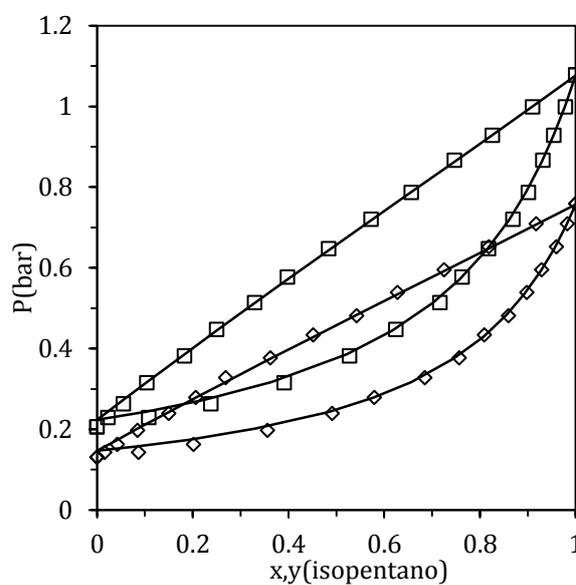


Figura 5.20 Equilibrio líquido-vapor de etil *tert*-butil éter (ETBE) + *i*-pentano a (□) 303 K y (◇) 293 K. Símbolos: datos experimentales [94], líneas: predicción de la GCA-EoS.

Éteres ramificados con alcoholes

Resulta importante describir de forma adecuada el equilibrio de los éteres ramificados con alcoholes, ya que pueden encontrarse en blends de gasolinas con más de un aditivo oxigenado (co-blending). La Tabla 5.13 presenta desvíos en la predicción del ELV de sistemas binarios de éteres ramificados con alcoholes. Por su parte, la Figura 5.21 presenta una selección de datos de equilibrio de la Tabla 5.13.

Tabla 5.13 Predicción del equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios de éteres ramificados(1) con alcoholes(2)

Sistemas binarios	$T(K)$	$P(\text{bar})$	AARD T o P (%)	AARD y_1 (%)	N	Fuente
<i>metil tert-butil éter (MTBE)</i>						
metanol	324-335	1	0.20 ^T	3.9	27	[95]
	315, 325	0.38 -1.0	2.9 ^P	6.4	36	[74]
etanol	328-351	1	0.22 ^T	3.4	30	[95]
	1-propanol	328-379	1	0.18 ^T	2.4	30
		313	0.08-0.59	4.8 ^P	7.1	33
1-butanol	313	0.08-0.59	5.1 ^P	4.3	33	[95]
1- hexanol	298 - 338	0.001 - 1.4	3.9 ^P	-	56	[97]
<i>tert-amil metil éter (TAME)</i>						
metanol	332-354	0.86, 1	0.25 ^T	7.5	40	[90,98]
	288 -333	0.32-0.91	2.6 ^P	4.6	125	[99,100]
etanol	347-359	1	0.13 ^T	3.8	29	[90]
	323, 333	0.3-0.58	2.7 ^P	2.5	54	[99]
1-propanol	358-368	1	0.12 ^T	2.5	19	[96]
	323, 333	0.12-0.43	4.8 ^P	3.1	54	[99]
1-butanol	360-388	1	0.18 ^T	2.4	18	[101]
	323, 333	0.06-0.41	3.4 ^P	2.3	54	[99]
<i>etil tert-butil éter (ETBE)</i>						
metanol	322-343	0.69, 0.93	0.09 ^T	1.5	44	[102]
	333	0.72-1.1	1.7 ^P	3.1	23	[103]
etanol	313-353	0.19-1.6	1.7 ^P	1.6	79	[103,104]
1- propanol	325-368	0.49, 0.93	0.27 ^T	0.65	63	[105]
	333	0.21-0.66	4.4 ^P	2.5	23	[103]
1-butanol	333	0.10-0.66	3.2 ^P	2.3	20	[103]

AARD: es la desviación relativa absoluta promedio, ^P desviación en presión, ^T desviación en temperatura, N: número de datos experimentales

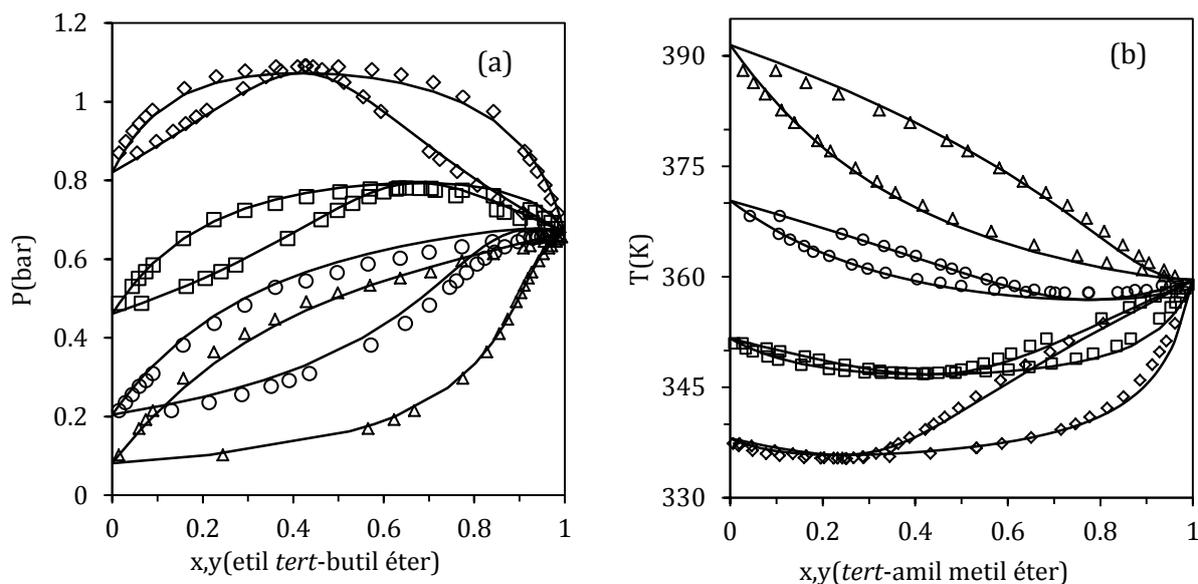


Figura 5.21 Equilibrio líquido-vapor de binarios de (a) etil *tert*-butil éter (ETBE) a 333 K y (b) *tert*-amil metil éter (TAME) a presión atmosférica. Símbolos: datos experimentales [103] [90,96][101] (\diamond) metanol, (\square) etanol, (\circ) propanol, (\triangle) butanol, líneas: predicción con la GCA-EoS.

En esta sección queda demostrado que la GCA-EoS logra una muy buena predicción del equilibrio de sistemas que incluyen éteres ramificados con hidrocarburos lineales y ramificados y con alcoholes.

2.2. Poliéteres

A continuación, se evalúa el desempeño del modelo para predecir el equilibrio de fases de binarios que incluyen compuestos polifuncionales. La Figura 5.22 muestra la estructura química de los poliéteres estudiados en este capítulo.

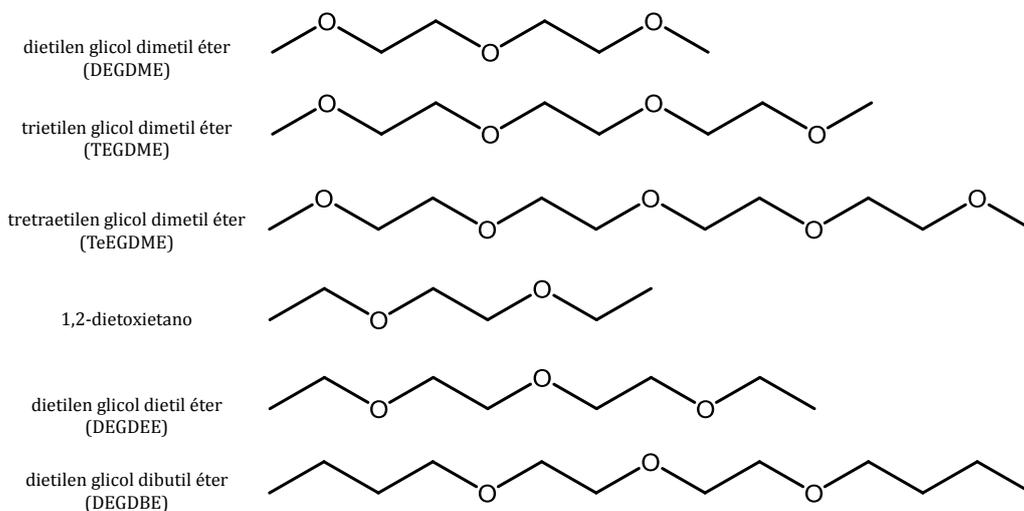


Figura 5.22 Estructura química de los poliéteres estudiados en este capítulo.

La Tabla 5.14 muestra la desviación en la predicción de la presión vapor de los compuestos puros estudiados. En todos los casos los errores en presión de vapor medios relativos a los datos experimentales, en los rangos de temperatura indicados, son menores al 6.5%. Es importante destacar que en algunos casos se trata con compuestos de alto peso molecular, por lo tanto, poco volátiles. Este hecho no es trivial debido al error intrínseco asociado a la medición de presiones de vapor bajas. En la Figura 5.23 se puede visualizar el desempeño de la GCA-EoS para modelar la presión de vapor de los poliéteres estudiados en este trabajo de tesis.

Tabla 5.14 Parámetros de compuesto puro de poliéteres junto a las desviaciones en la predicción de la presión de vapor (P) calculada con la GCA-EoS

Compuesto	T_c (K)	d_c (cm mol ^{-1/3}) ^a	ΔT_r	AARD P (%)	Fuente
dietilen glicol dimetil éter (DEGDME)	608.00	5.3264	0.53-0.95	1.8	[26]
tetraetilen glycol dimetil éter (TeEGDME)	705.00	6.5147 ^b	0.59-0.76	3.4	[106]
1,2-dietoxietano	561.00	5.1742	0.60-0.68	2.4	[107]
dietilen glicol dietil éter (DEGDDE)	624.00	5.8070	0.58-0.73	6.5	[108]
dietilen glicol dibutil éter (DEGDDE)	680.00	6.7727 ^c	0.57-0.74	5.4	[108]

^a d_c ajustado al NBP, ^b d_c ajustado al punto de saturación a 473.15 K y 0.14 bar [106], ^c d_c calculado al punto de saturación a 443.15 K y 0.11 bar [108], AARD: es la desviación absoluta relativa promedio

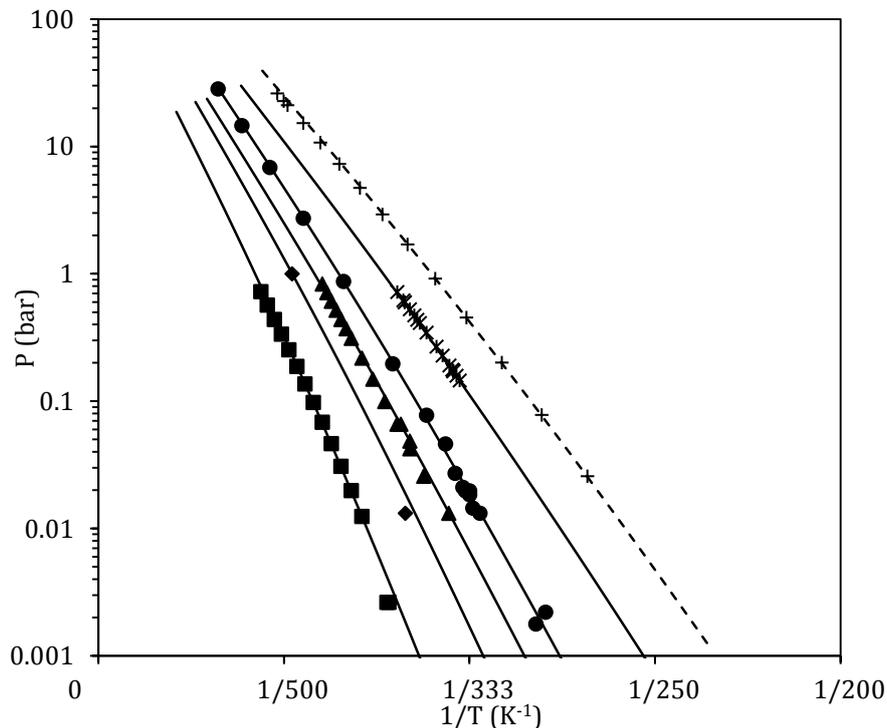


Figura 5.23. Presión de vapor de poliéteres: (+) 1,2-dietoxietano, (x) 1,2-dietoxietano, (●) DEGDME, (▲) DEGDEE, (◆) TEGDME y (■) TeEGDME. Símbolos: datos experimentales [26,106,107], líneas punteada y llenas: correlación y predicción con la GCA-EoS respectivamente.

En la Tabla 5.14 se puede observar que el set de parámetros determinado permite una satisfactoria predicción de la presión de vapor de poliéteres que incluyen desde 2 hasta 5 grupos éter, como el 1,2-dietoxietano y el TeEGDME, respectivamente.

Poliéteres con alcanos

Las desviaciones en la predicción del ELV de poliéteres con alcanos se muestran en la Tabla 5.15. Por su parte, las Figuras 5.24 y 5.25 ilustran el desempeño del modelo para predecir el equilibrio de fases de binarios de poliéteres con alcanos.

Tabla 5.15 Predicción de equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios de poliéteres(1) con alcanos lineales y ramificados(2) con la GCA-EoS. Datos equilibrio líquido vapor isotérmicos.

Sistemas binarios	T (K)	P (bar)	AARD P (%)	ARD _{y1} (%)	N	Fuente
1,2-dimetoxietano						
<i>n</i> -heptano	343	0.4–0.64	2.8	4.6	12	[40]
2,4-dimetil pentano	343	0.6–0.81	0.48	1.5	12	[45]
DEGDME						
<i>n</i> -decano	393	0.2–0.3	0.67	1.3	12	[40]
TEGDME						
<i>n</i> -dodecano	435	0.17–0.25	4.1	4.0	10	[45]
1,2-dietoxietano						
<i>n</i> -heptano	343	0.17–0.4	4.5	5.1	13	[107]

ARD: desviación relativa promedio, N: número de datos experimentales

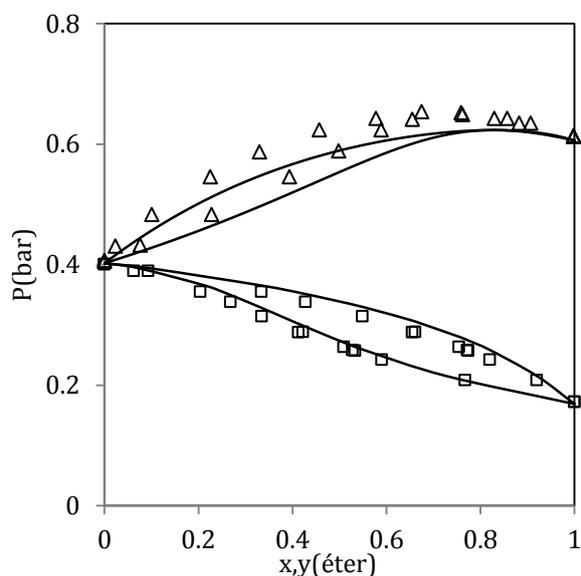


Figura 5.24 Equilibrio líquido-vapor del binario de *n*-heptano con (Δ) 1,2-dimetoxietano y (\square) 1,2-dietoxietano a 343 K. Símbolos: datos experimentales [40,107], líneas: predicción con la GCA-EoS.

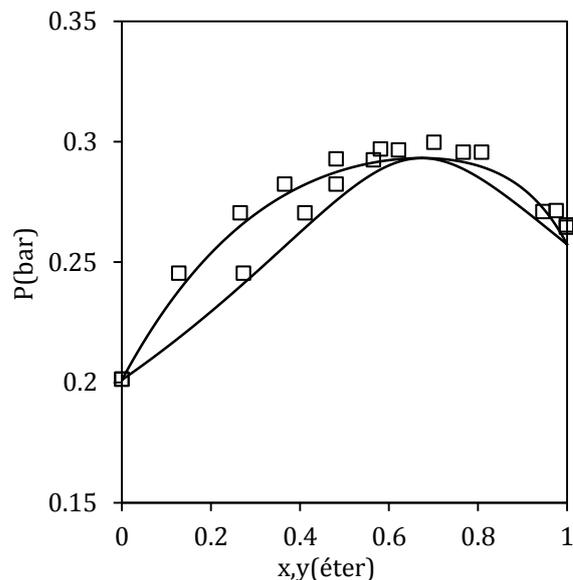


Figura 5.25 Equilibrio líquido-vapor del binario de dietilen glicol dimetil éter (DEGDME) con *n*-decano a 393 K. Símbolos: datos experimentales [40], líneas: predicción con la GCA-EoS.

Por otro lado, la Figura 5.26 muestra que la GCA-EoS predice cualitativamente el ELL de TEGDME y TeEGDME con *n*-decano. Es importante destacar que los datos ELL se encuentran en la región del punto crítico de solución superior cuya reproducción es un desafío no completamente resuelto en ecuaciones de estado. Sin embargo, los datos indicarían que la GCA-EoS es capaz de predecir la solubilidad mutua de ambos componentes fuera de esta región.

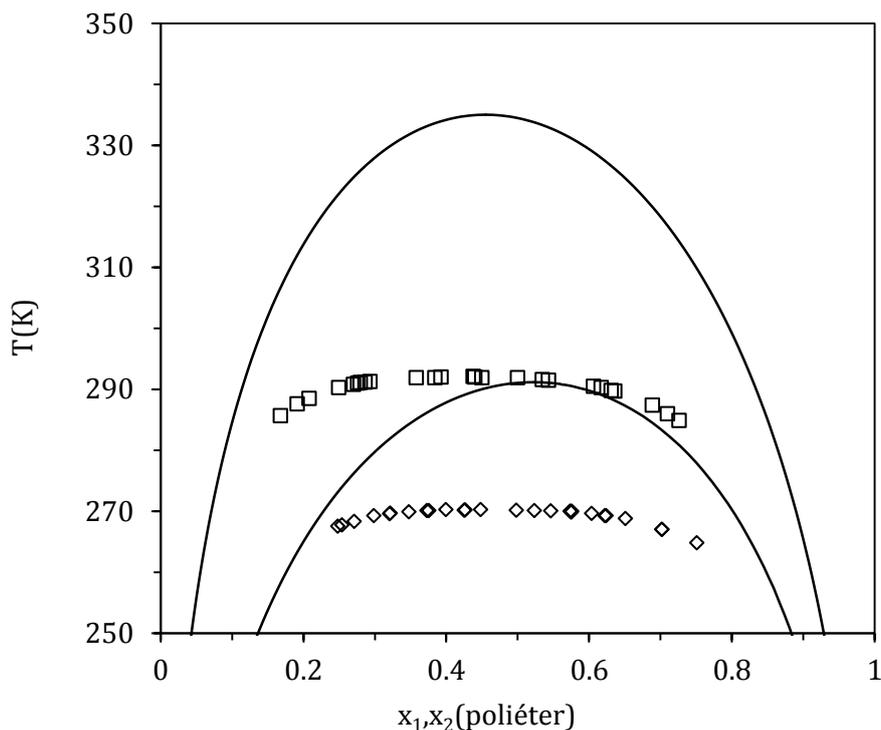


Figura 5.26 Equilibrio líquido-líquido de binarios de *n*-decano con poliéteres: (□) tetraetilenglicol dimetil éter (TeEGDME) y (◇) trietilenglicol dimetil éter (TEGDME) a presión atmosférica. Símbolos: datos experimentales [109] líneas: predicción de la GCA-EoS.

Por otro lado, al igual que en el caso de binarios de monoéteres con alcanos, el modelo es capaz de describir cualitativamente la entalpía en exceso de mezclas de poliéteres con alcanos. Al incrementarse el tamaño del poliéter, la entalpía de la mezcla con alcanos aumenta como puede notarse en las Figuras 5.27 y 5.28.

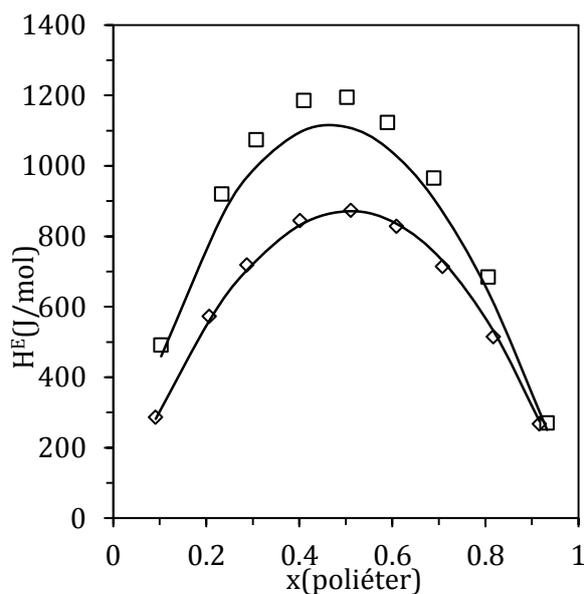


Figura 5.27 Entalpía en exceso de mezclas de *n*-heptano con (□) dietilenglicol dietil éter y (◇) 1,2-dietoxietano a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [48], líneas: predicción con la GCA-EoS.

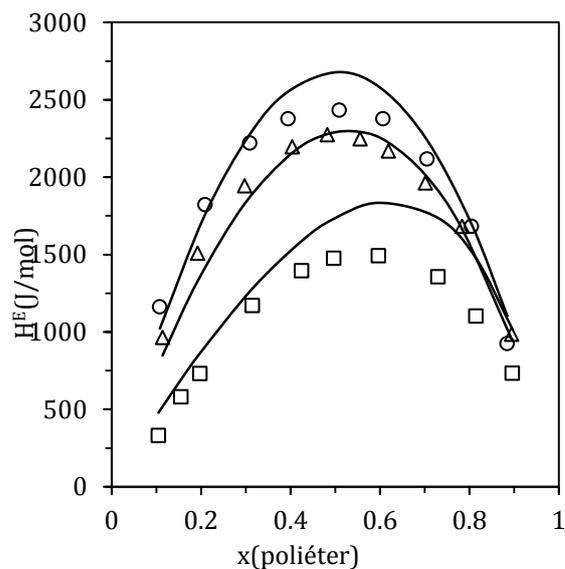


Figura 5.28 Entalpía en exceso de mezclas de *n*-dodecano con (□) 1,2-dimetoxietano, (△) trietilenglicol dimetil éter (TEGDME) y (○) tetraetilenglicol dimetil éter (TeEGDME) a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [110], líneas: predicción con la GCA-EoS.

Poliéteres con alcoholes

El desempeño del modelo para predecir el ELV de binarios de poliéteres con alcoholes se resume en la Tabla 5.16. Por su parte, la Figura 5.29 ilustra como el modelo predice satisfactoriamente sistemas binarios de 1,2-dimetoxietano con alcoholes a presión atmosférica y el efecto del incremento del peso molecular del alcohol sobre el ELV. Como se puede ver en la tabla, el desempeño general de la GCA-EoS es muy bueno, salvo en el caso del set de datos correspondientes al binario de TeEGDME con metanol. Sin embargo, para dicho binario existen datos de 3 referencias distintas, y la GCA-EoS predice adecuadamente dos de ellas. Para no extender demasiado la discusión, en el Anexo A se analizan los datos de este binario en profundidad.

Tabla 5.16 Predicción del equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios de alcoholes(1) con poliéteres(2)

Sistemas binarios	T (K)	P (bar)	AARD T o P (%)	ARD y_1 (%)	N	Fuente
metanol						
DEGDME	308	0.004–0.28	13 ^P	–	25	[111]
TeEGDME	473–513	2.6–8.1	5.1 ^P	3.6	9	[112]
	423	3.1–10	6.6 ^P	–	10	[113]
	293–423	0.01–10	26 ^P	0.93	178	[114]
etanol						
1,2-dimetoxietano	351–58	1	0.18 ^T	3.6	33	[29]
propanol						
DEGDME	308	0.004–0.52	7.3 ^P	–	24	[111]
butanol						
1,2-dimetoxietano	359–390	1	0.19 ^T	7.8	29	[29]

AARD: desviación absoluta relativa promedio, ^P desviación en presión en datos isotérmicos, ^T desviación en temperatura en datos isobáricos, N : número de datos experimentales

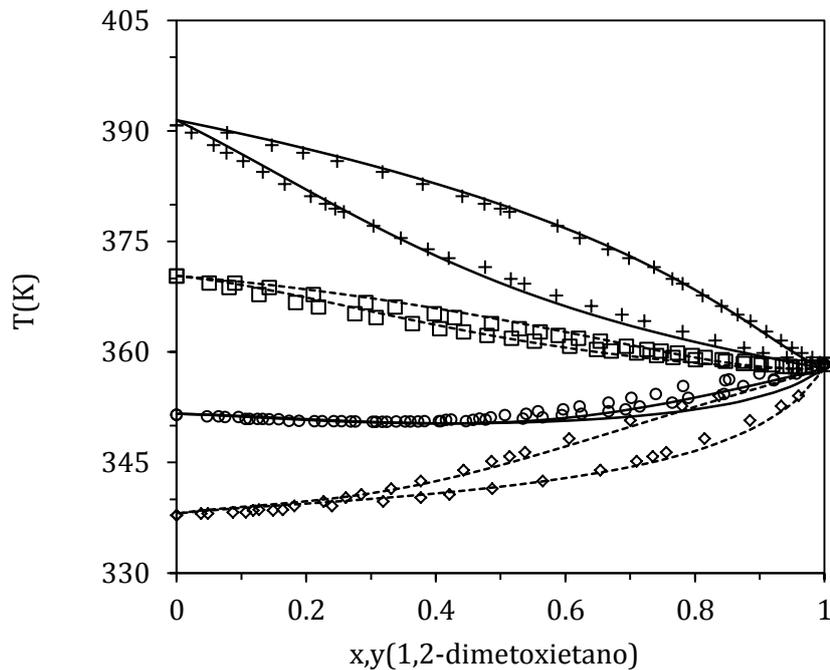


Figura 5.29 Equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios de 1,2-dimetoxietano con (\diamond) metanol, (\circ) etanol (\square) propanol y (+) butanol a presión atmosférica. Símbolos: datos experimentales [29], líneas punteadas y continuas: correlación y predicción con la GCA-EoS respectivamente.

Por último, las Figuras 5.30 a 5.32 muestran el desempeño de la GCA-EoS para predecir entalpías en exceso de estas mezclas. Como puede apreciarse, el modelo logra una descripción cualitativa de la entalpía en exceso de mezclas de DEGDME con propanol y 1-heptanol (Figura 5.30). Además, la parametrización propuesta permite predecir el aumento de la entalpía en exceso de mezclas de alcoholes (1-propanol y 1-hexanol) con poliéteres a medida que se incrementa el número de átomos de oxígeno en la molécula de poliéter, si bien los resultados obtenidos para 1-propanol son cualitativos, en el caso de 1-hexanol la precisión mejora (ver Figuras 5.31 y 5.32).

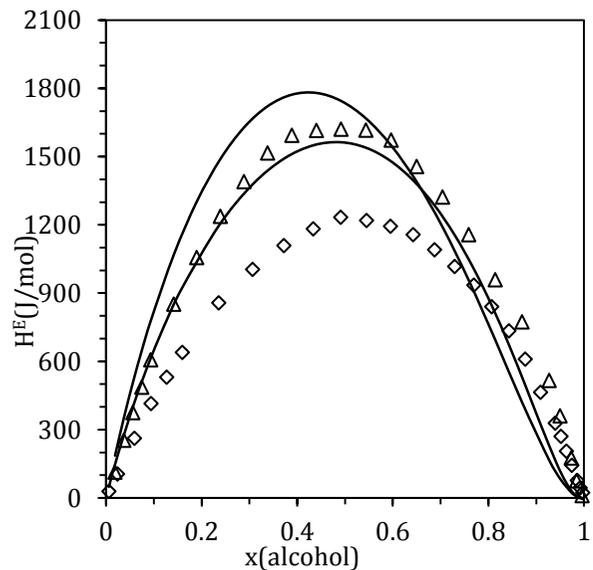


Figura 5.30 Entalpía en exceso de mezclas de dietilen glicol dimetil éter (DEGDME) con (\diamond) propanol y (Δ) heptanol a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [115], líneas: predicción con la GCA-EoS.

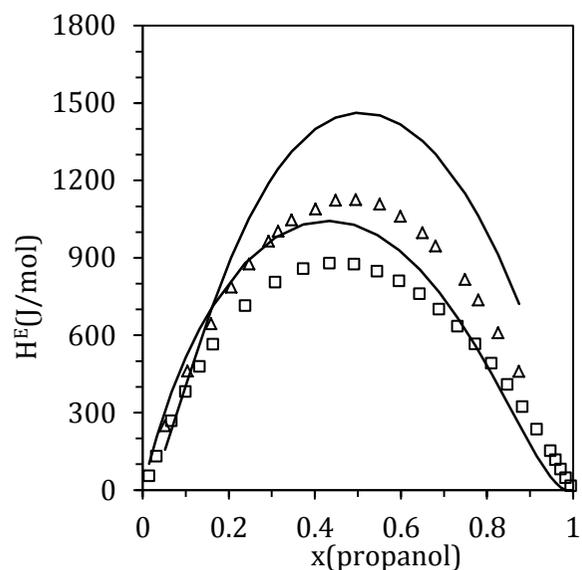


Figura 5.31 Entalpía en exceso de mezclas de propanol con (\square) 1,2-dimetoxietano y (Δ) dietilene glicol dietil éter (DEGDEE) a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [116,117], líneas: predicción con la GCA-EoS.

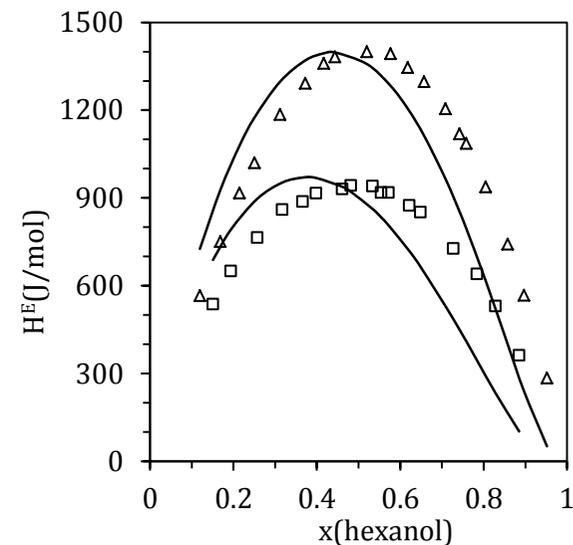


Figura 5.32 Entalpía en exceso de mezclas de hexanol con (\square) 1,2-dimetoxietano y (Δ) dietilene glicol dietil éter (DEGDEE) a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [117,118], líneas: predicción con la GCA-EoS.

2.3. Alcoxialcoholes

Según la información disponible en la literatura, tanto el modelado del ELV como del ELL de los alcoxialcoholes con alcanos y alcoholes constituyen un desafío, incluso para ecuaciones de estado avanzadas como PC-SAFT y CPA. Hasta el momento no se ha encontrado en la literatura un enfoque a contribución grupal para modelar el equilibrio de fases de sistemas que incluyen alcoxialcoholes. Avlund y col. [119] con la sPC-SAFT, Nguyen-Huynh y col. [120] con la PC-SAFT y Garrido y col. [121] con la CPA logran una satisfactoria descripción del equilibrio de fases de sistemas que incluyen 2-alcoxietanol con alcanos, alcoholes y agua.

En esta sección se presenta la predicción de la presión de vapor de los compuestos puros y el ELV de alcoxialcoholes con alcanos y alcoholes. Los resultados son completamente predichos ya que los parámetros de los grupos que forman estos compuestos fueron correlacionados utilizando datos experimentales de sistemas de monoéteres lineales con alcanos y alcoholes. En la Figura 5.33 se muestra la estructura de los alcoxialcoholes estudiados en este trabajo de tesis.

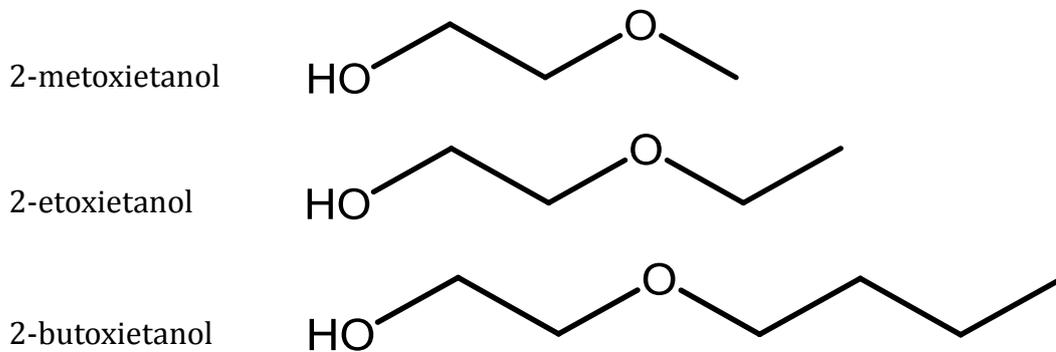


Figura 5.33 Estructura química de los alcoxialcoholes estudiados en este capítulo.

Las desviaciones de la GCA-EoS para predecir la presión de vapor de los alcoxialcoholes se calcularon utilizando como referencia los datos provistos por la correlación del DIPPR [26] en el rango de temperatura en el que se indica la existencia de datos experimentales (ver Tabla 5.17).

Tabla 5.17 Parámetros de compuesto puro de alcoxialcoholes junto a las desviaciones en la predicción de la presión de vapor calculada con la GCA-EoS

Compuesto	T_c (K)	d_c^a (cm mol ^{-1/3})	ΔT_r	AARD P (%)	Fuente
2-metoxietanol	564	4.3524	0.59 - 0.74	13	[26]
2-etoxietanol	569	4.6154	0.59 - 0.72	13	[26]
2-butoxietanol	633.9	5.2539	0.56 - 0.64	7	[26]

^a d_c ajustado al NBP, AARD: desviación absoluta relativa promedio

Es importante destacar que el diámetro crítico fue ajustado al punto normal de ebullición, debido a que el principal interés de modelar estos compuestos es emplearlos para la predicción de curvas de destilación de combustibles a presión atmosférica. En la Figura 5.34 se presenta la buena predicción de la baja presión de vapor de los alcoxi-alcoholes.

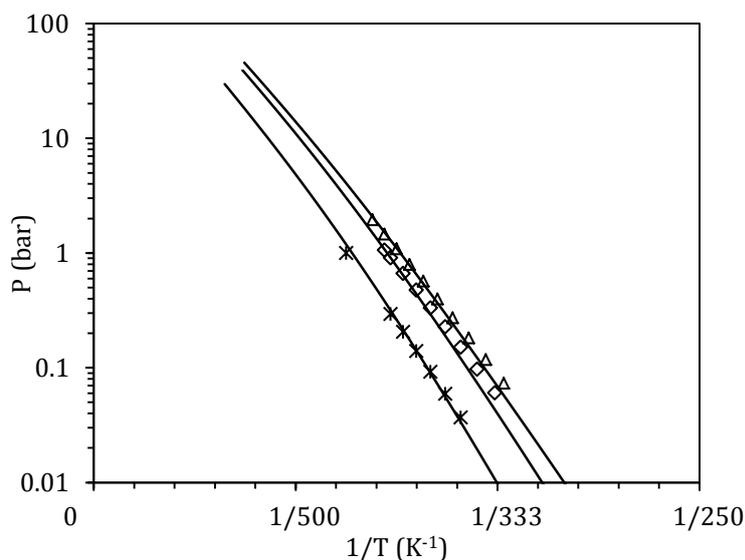


Figura 5.34 Presión de vapor de alcoxi-alcoholes: (Δ) 2-metoxietanol, (\diamond) 2-etoxietanol, ($*$) 2-butoxietanol. Símbolos: datos experimentales [26], líneas: predicción con la GCA-EoS.

Para modelar curvas de destilación de combustibles con alcoxi-alcoholes como aditivos es importante lograr una buena predicción del ELV de sistemas que incluyan alcanos. El desempeño del modelo para describir la variación con la temperatura y con la presión de ELV de estas mezclas se muestra en las Figuras 5.35 y 5.36. Como se observa, la GCA-EoS logra predecir correctamente la temperatura y composición del azeótropo del sistema 2-etoxietanol con *n*-octano a presión atmosférica.

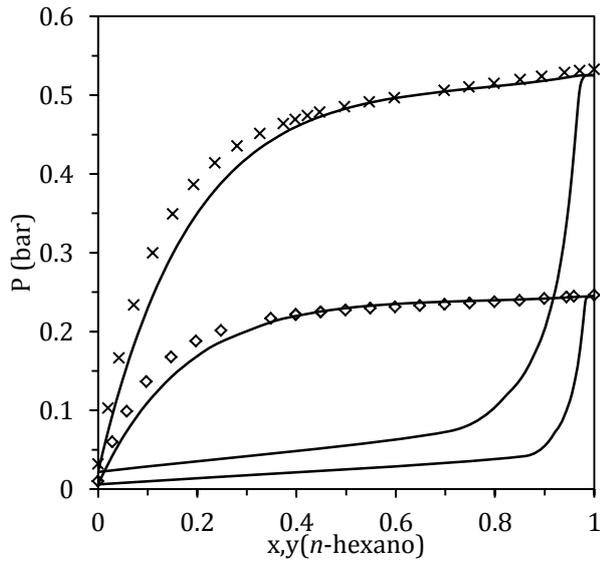


Figura 5.35 Equilibrio líquido-vapor del binario 2-etoxietanol con *n*-hexano a (\diamond) 303 K y (\times) 323 K. Símbolos: datos experimentales [122], líneas: predicción con la GCA-EoS.

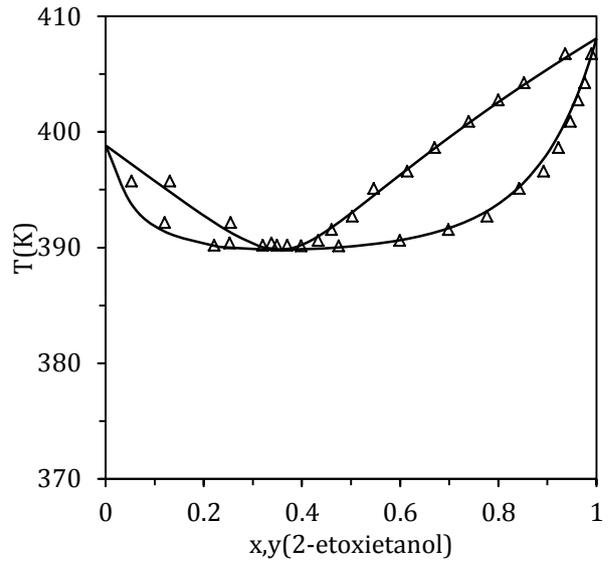


Figura 5.36 Equilibrio líquido-vapor del binario 2-etoxietanol con *n*-octano a presión atmosférica. Símbolos: datos experimentales [123], líneas: predicción con la GCA-EoS.

Por otro lado, los alcoholes también pueden utilizarse en mezclas con combustibles por lo que también resulta interesante la predicción del ELV de binarios de alcoxialcoholes con alcoholes para su aplicación como aditivos para combustibles. La Figura 5.37 muestra el ELV del sistema binario 2-etoxietanol con metanol a distintas temperaturas. Asimismo, en la Figura 5.38 se presenta el ELV de los sistemas binarios 2-metoxietanol con etanol y propanol y 2-etoxietanol con 1-propanol.

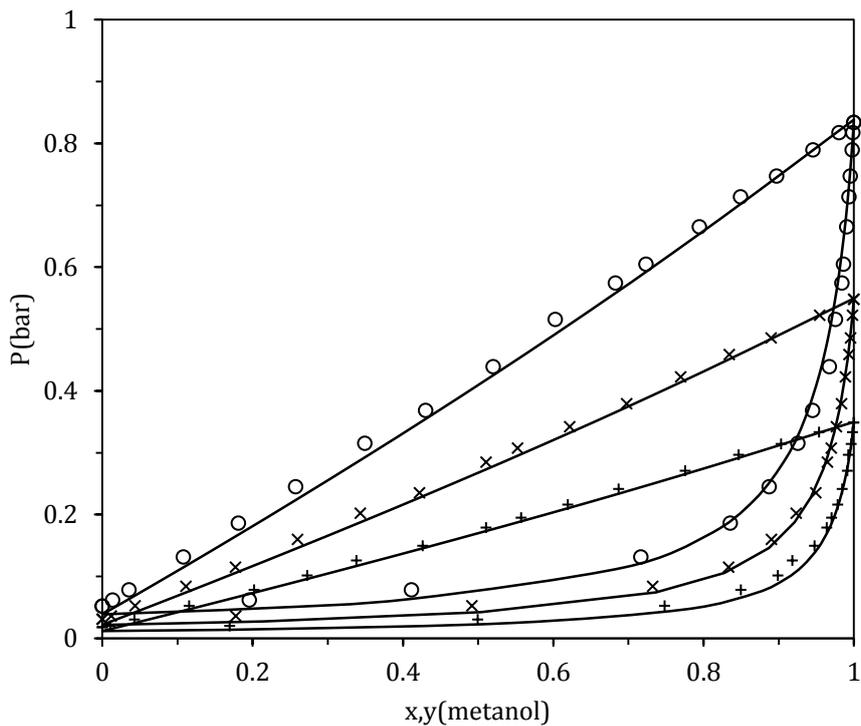


Figura 5.37 Equilibrio liquido-vapor del binario de 2-etoxietanol con metanol a (O) 333 K, (×) 323 K y (+) 313 K. Símbolos: datos experimentales [124], líneas: predicción con la GCA-EoS.

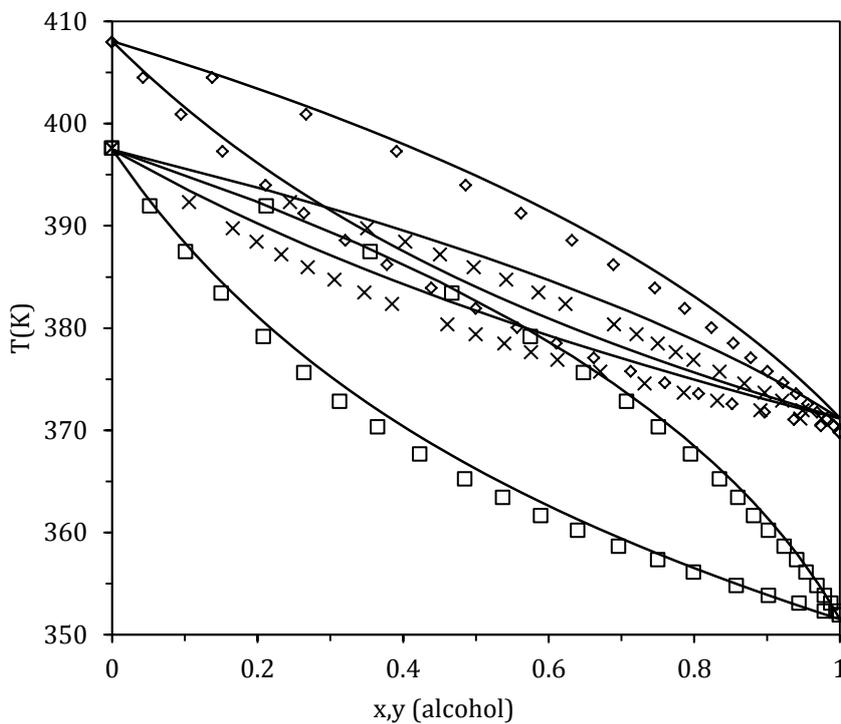


Figura 5.38 Equilibrio liquido-vapor de binarios (\diamond) 2-etoxietanol + propanol, (×) 2-metoxietanol + propanol y (\square) 2-metoxietanol + etanol a presión atmosférica. Símbolos: datos experimentales [125] [126].

Está claro que la extensión de la GCA-EoS a éteres en mezclas con alcanos y alcoholes brindó la oportunidad de predecir numerosos sistemas de interés en biocombustibles. Cabe destacar que

éste trabajo de modelado de compuestos polifuncionales permitió la participación en un proyecto de colaboración bilateral MINCYT - DST Sudáfrica. Durante la estadía en la Universidad de Kwazulu-Natal (Durban, Sudáfrica), se midieron coeficientes de actividad a dilución infinita de hidrocarburos en glicoles: dietilenglicol y trietilenglicol mediante técnica de cromatografía gaseosa inversa [127]. Este trabajo no se presenta porque resultan sistemas fuera del alcance de esta tesis. Sin embargo, la parametrización efectuada sentó una buena base de inicio para el modelado de glicoles con la GCA-EoS.

3. Conclusiones

Los éteres se encuentran dentro de los compuestos órgano-oxigenados que se obtienen en procesos de valorización y conversión de biomasa. Además, los éteres y poliéteres tienen un importante potencial como biocombustibles para su mezcla tanto con gasolinas como con combustible diesel.

En este capítulo se presentó la extensión del modelo GCA-EoS a éteres con alcanos y alcoholes, mostrando que el modelo logra una satisfactoria descripción del ELV de sistemas que incluyen éteres ramificados y poliéteres, aun sin haber sido incluidos en la parametrización. En la descripción del ELL de sistemas binarios de poliéteres con alcanos el modelo presenta mayores desviaciones. Por otro lado, con el mismo set de parámetros se logra una descripción cualitativa de la entalpía en exceso de las mezclas estudiadas.

En este capítulo se estudia también la extensión del modelo a compuestos polifuncionales como los alcoxialcoholes. La GCA-EoS logra una buena predicción de la presión de vapor de compuestos puros y del ELV de alcoxialcoholes con alcanos y alcoholes.

Finalmente, los parámetros definidos en este capítulo permiten simular curvas de destilación de diesel con poliéteres y alcoxialcoholes como se muestra en el Capítulo 7.

4. Referencias

- [1] A. Oasmaa, E. Kuoppala, Y. Solantausta, Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid, *Energy & Fuels*. 17 (2003) 433–443. doi:10.1021/ef020206g.
- [2] M. Bertero, G. de la Puente, U. Sedran, Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning, *Fuel*. 95 (2012) 263–271. doi:10.1016/j.fuel.2011.08.041.
- [3] F.A. Sánchez, T.M. Soria, S. Pereda, A.H. Mohammadi, D. Richon, E.A. Brignole, Phase Behavior Modeling of Alkyl - Amine + Water Mixtures and Prediction of Alkane Solubilities in Alkanolamine Aqueous Solutions with Group Contribution with Association Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7085–7092. doi:10.1021/ie100421m.
- [4] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.* 21 (1975) 1086–1099. doi:10.1002/aic.690210607.
- [5] R.L. McCormick, G. Fioroni, L. Fouts, E. Christensen, J. Yanowitz, E. Polikarpov, K. Albrecht, D.J. Gaspar, J. Gladden, A. George, Selection Criteria and Screening of Potential Biomass-Derived Streams as Fuel Blendstocks for Advanced Spark-Ignition Engines, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 10 (2017) 2017-01-0868. doi:10.4271/2017-01-0868.
- [6] B. Flach, S. Lieberz, A. Rossetti, S. Phillips, *EU Biofuels Annual 2017*, 2017.
- [7] N.-O. Nylund, P. Aakko-Saksa, K. Sipilä, Status and outlook for biofuels, other alternative fuels and new vehicles, Helsinki, 2008.
- [8] E. Lladosa, J.B. Montón, M.C. Burguet, R. Muñoz, Vapor-liquid equilibria in the ternary system dipropyl ether + 1-propanol + 1-pentanol and the binary systems dipropyl ether + 1-pentanol, 1-propanol + 1-pentanol at 101.3 kPa, *Fluid Phase Equilib.* 247 (2006) 175–181. doi:10.1016/j.fluid.2006.07.003.
- [9] C. Alonso-Tristán, J.J. Segovia, C.R. Chamorro, M.C. Martín, M.A. Villamañán, Phase equilibrium properties of the ternary mixture dibutyl ether+toluene+heptane at 313.15K, *Fluid Phase Equilib.* 317 (2012) 84–88. doi:10.1016/j.fluid.2012.01.008.
- [10] B.G. Harvey, H.A. Meylemans, The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 2–9. doi:10.1002/jctb.2540.
- [11] J. Julis, W. Leitner, Synthesis of 1-Octanol and 1,1-Dioctyl Ether from Biomass-Derived Platform Chemicals, *Angew. Chemie*. 124 (2012) 1–6. doi:10.1002/ange.201203669.
- [12] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review, *Fuel*. 87 (2008) 1014–1030. doi:10.1016/j.fuel.2007.06.007.
- [13] Chevron Corporation, *Diesel Fuels Technical Review*, 2007.
- [14] B.L. Smith, L.S. Ott, T.J. Bruno, B.L. Smith, L.S. Ott, T.J. Bruno, Composition-Explicit Distillation Curves of Diesel Fuel with Glycol Ether and Glycol Ester Oxygenates: Fuel Analysis Metrology to Enable Decreased Particulate Emissions, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7682–7689. doi:10.1021/es800067c.
- [15] L. Dan, F. Wenjun, X. Wenjie, X. Yan, G. Yongsheng, L. Ruisen, Measurements on vapor pressure and thermal conductivity for pseudo-binary systems of a hydrocarbon fuel with ethylene and diethylene glycol dimethyl ethers, *Energy and Fuels*. 23 (2009) 794–798. doi:10.1021/ef8007163.
- [16] X. Zhang, A. Olajire, A. Kumar, D. Oestreich, U. Arnold, J.J. Sauer, A.O. Oyedun, A. Kumar, D. Oestreich, U. Arnold, J.J. Sauer, An optimized process design for oxymethylene ether production from woody-biomass-derived syngas, *Biomass and Bioenergy*. 90 (2016) 7–14. doi:10.1016/j.biombioe.2016.03.032.
- [17] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Seidenspinner, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, Physico-chemical properties and fuel characteristics of oxymethylene dialkyl ethers, *Fuel*. 173 (2016) 129–137. doi:10.1016/j.fuel.2016.01.060.

- [18] A. Dominik, W.G. Chapman, M. Kleiner, G. Sadowski, Modeling of polar systems with the perturbed-chain SAFT equation of state. Investigation of the performance of two polar terms, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6928–6938. doi:10.1021/ie050071c.
- [19] D. NguyenHuynh, J.P. Passarello, J.C. de Hemptinne, P. Tobaly, Extension of polar GC-SAFT to systems containing some oxygenated compounds: Application to ethers, aldehydes and ketones, *Fluid Phase Equilib.* 307 (2011) 142–159. doi:10.1016/j.fluid.2011.04.009.
- [20] M.C. dos Ramos, C. McCabe, On the prediction of ternary mixture phase behavior from the GC-SAFT-VR approach: 1-Pentanol+dibutyl ether+n-nonane, *Fluid Phase Equilib.* 302 (2011) 161–168. doi:10.1016/j.fluid.2010.11.003.
- [21] Y. Peng, K.D. Goff, M.C. Dos Ramos, C. McCabe, Predicting the phase behavior of polymer systems with the GC-SAFT-VR approach, in: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010: pp. 1378–1394. doi:10.1021/ie900795x.
- [22] S. Espinosa, G. Foco, A. Bermúdez, T. Fornari, Revision and extension of the group contribution equation of state to new solvent groups and higher molecular weight alkanes, *Fluid Phase Equilib.* 172 (2000) 129–143. doi:10.1016/S0378-3812(00)00371-X.
- [23] T.M. Soria, *Termodinámica en Biorefinerías: Producción de Bioetanol y alconaftas*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, 2012.
- [24] H.S. Wu, S.I. Sandler, Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods. 1. Theory and the basis for group identifications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 881–889. doi:10.1021/ie00053a010.
- [25] A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441–451. doi:10.1021/j100785a001.
- [26] DIPPR801 -Database, *Thermophys. Prop. Database.* (2003).
- [27] T.E.V. Prasad, A.N. Raju, N. Sriram, D.H.L. Prasad, Bubble temperature measurements on the binary mixtures formed by decane with a variety of compounds at 95.8kPa, *Fluid Phase Equilib.* 227 (2005) 37–39. doi:10.1016/j.fluid.2004.10.027.
- [28] K.N. Marsh, J.B. Ott, M.J. Costigan, Excess enthalpies, excess volumes, and excess Gibbs free energies for n-hexane+di-n-butyl ether at 298.15 and 308.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 12 (1980) 857–862.
- [29] J.L. Cabezas, S. Beltrán, J. Coca, Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Binary Systems 1,2-Dimethoxyethane + Alcohols, *J. Chem. Eng. Data.* 36 (1991) 184–188.
- [30] E. Lladosa, J.B. Montón, M.C. Burguet, R. Muñoz, Isobaric vapor-liquid equilibria for the binary systems 1-propyl alcohol+dipropyl ether and 1-butyl alcohol+dibutyl ether at 20 and 101.3kPa, *Fluid Phase Equilib.* 247 (2006) 47–53. doi:10.1016/j.fluid.2006.06.017.
- [31] P. Ernst, *Diplomarbeit Dortmund*, in: DECHEMA Chem. Data Ser., DECHEMA Frankfurt, Germany, 1975: p. 285.
- [32] N.F. Giles, G.M. Wilson, Phase equilibria on seven binary mixtures, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 146–153. doi:10.1021/je990221o.
- [33] S. Horstmann, G. Birke, K. Fischer, Vapor-liquid equilibrium and excess enthalpy data for the binary systems propane + dimethyl ether and propene + dimethyl ether at temperatures from (298 to 323) K, *J. Chem. Eng. Data.* 49 (2004) 38–42. doi:10.1021/je0301242.
- [34] M.E. Pozo de Fernández, J.C.G. Calado, J.A. Zollweg, W.B. Streett, Vapor-liquid equilibria in the binary system dimethyl ether + n-butane from 282.9 to 414.5 K at pressures to 4.82 MPa, *Fluid Phase Equilib.* 74 (1992) 289–302. doi:10.1016/0378-3812(92)85068-J.
- [35] S. Park, K. Han, J. Gmehling, Isothermal Phase Equilibria and Excess Molar Enthalpies for Binary Systems with Dimethyl Ether at 323.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 1814–1818. doi:10.1021/je700174h.
- [36] S. Bobbo, R. Camporese, C.S. Uniti, R. Stryjek, S.K. Malanowski, Vapor - Liquid Equilibrium for Dimethyl Ether and 2-Methylpropane, *J. Chem. Eng. Data.* (2000) 829–832. doi:10.1021/je0000928.
- [37] B. Strothmann, O. Noll, K. Fischer, J. Gmehling, Isothermal P, x data and excess enthalpies for two binary systems, *J. Chem. Eng. Data.* 44 (1999) 379–382. doi:10.1021/je980204j.

- [38] M. Klon-Palczewska, J. Cholinski, D. Wyrzykowska-Stankiewicz, Isobaric vapor-liquid equilibria in binary organic solvent mixtures, *Chem. Stosow.* 24 (1980) 197–209.
- [39] Dampf-flüssig-Gleichgewicht, Systemen dietílico-acetona, éster dietílico-hexano, éster dietílico-metanol bei Atmosphärendruck, *Khim.-Farm.Zh.* 15 (1981) 79–83.
- [40] T. Treszczanowicz, Vapour-liquid equilibrium of binary systems formed by aliphatic ethers with aliphatic hydrocarbons, *Bull. Acad.Polon.Sci.,Ser.Sch.Chi.* 21 (1973) 107–111.
- [41] V. Maripuri, G.A. Ratcliff, Isothermal Vapor-liquid Equilibria in Binary Mixtures Containing Alkanes and Ethers, *J. Chem. Eng. Data.* 17 (1972) 454–456.
- [42] L. Lepori, E. Matteoli, L. Bernazzani, N. Ceccanti, G. Conti, P. Gianni, V. Mollica, M.R. Tinè, Isothermal vapour/liquid equilibria of binary mixtures with dibutyl ether at 298.15 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 4837–4842. doi:10.1039/b005160h.
- [43] C. Alonso-Tristán, M.A. Villamañan, C.R. Chamorro, J.J. Segovia, Phase Equilibrium Properties of Binary and Ternary Mixtures Containing Dibutyl Ether, Cyclohexane, and Heptane or 1-Hexene at T=313.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 1486–1491.
- [44] H. Kirss, M. Kuus, E. Siimer, Isobaric Vapor - Liquid Equilibria of the Ternary System Dibutyl Ether + 1-Pentanol + Nonane, *J. Chem. Eng. Data.* 51 (2006) 1887–1891.
- [45] T. Treszczanowicz, B.C.-Y. Lu, Isothermal vapour-liquid equilibria for 11 examples of (an ether + a hydrocarbon), *J. Chem. Thermodyn.* 18 (1986) 213–220.
- [46] M. Yasumoto, Y. Uchida, K. Ochi, T. Furuya, K. Otake, Critical Properties of Three Dimethyl Ether Binary Systems: Dimethyl Ether (RE-170) + Propane (HC-290), Butane (HC-600), and 2-Methyl Propane (HC-600A), *J. Chem. Eng. Data.* 50 (2005) 596–602. doi:10.1021/je0496589.
- [47] L. Wang, G.C. Benson, B.C.-Y. Lu, Excess Enthalpies of binary mixtures of Di-n-Pentyl Ether with n-alkanes at 298.15 K, *Fluid Phase Equilib.* 46 (1989) 211–221.
- [48] B. Maronglu, S. Dernal, L. Lepori, E. Matteoli, H. V. Kehlalan, Thermodynamics of Binary Mixtures Containing Ethers or Acetals. 1. Excess Enthalpies of Linear Ethers or Acetals + Heptane or Cyclohexane Mixtures, *J. Chem. Eng. Data.* 33 (1988) 118–122.
- [49] M.A. Villamañan, C. Casanova, A.H. Roux, J.-P. Groller, Excess Enthalpies of Some Binary Mixtures. n-Alkane + Aliphatic Ether, n-Alkane + Hydroxy Ether, Aliphatic Ether + Hydroxy Ether, *J. Chem. Eng. Data.* 27 (1982) 89–91.
- [50] E.N. Rezanova, K. Kammerer, R.N. Lichtenthaler, Excess enthalpies and volumes of ternary mixtures containing 1-propanol or 1-butanol, an ether (diisopropyl ether or dibutyl ether), and heptane, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 124–130. doi:10.1021/je9901785.
- [51] G. Benson, B. Luo, B. Lu, Excess enthalpies of dibutyl ether+ n-alkane mixtures at 298.15 K, *Can. J. Chem.* 66 (1988) 531–534.
- [52] F. Kimura, P.J. D'Arcy, G.C. Benson, Excess enthalpies and heat capacities for (di-n-propylether+n-heptane), *J. Chem. Thermodyn.* 15 (1983) 511–516.
- [53] L. Wang, G.C. Benson, B.C.-Y. Lu, Excess enthalpies for (di-n-propyl ether + n-alkane) at 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 20 (1988) 975–979.
- [54] S.A. Kim, J.H. Yim, H.S. Byun, J.S. Lim, Isothermal vapor-liquid equilibria for the binary system of dimethyl ether (CH₃OCH₃) + methanol (CH₃OH), *Korean J. Chem. Eng.* 28 (2011) 2324–2328. doi:10.1007/s11814-011-0108-3.
- [55] M. Teodorescu, P. Rasmussen, High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria in the Systems Nitrogen + Dimethyl Ether, Methanol + Dimethyl Ether, Carbon Dioxide + Dimethyl Ether + Methanol, and Nitrogen + Dimethyl Ether + Methanol, *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001) 640–646. doi:10.1021/je000296o.
- [56] S. Park, K. Han, J. Gmehling, Vapor-Liquid Equilibria and HE for Binary Systems of Dimethyl Ether (DME) with C₁–C₄ Alkan-1-ols at 323.15 K and Liquid-Liquid Equilibria for Ternary System of DME + Methanol + Water at 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 230–234. doi:10.1021/je0603574.
- [57] E. Chang, J.C. Calado, W.B. Stroett, Vapor-Liquid Equilibrium in the System Dimethyl Ether / Methanol from 0 to 180 °C and at Pressures to 6.7 MPa, *J. Chem. Eng. Data.* 27 (1982) 293–298.

- [58] G. Dahlhoff, A. Pfennig, H. Hammer, M. Van Oorschot, Vapor-liquid equilibria in quaternary mixtures of dimethyl ether+n-butane+ethanol+water, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 887–892. doi:10.1021/je000002z.
- [59] J. Gmehling, U. Onken, H.W. Schulte, Vapor-liquid equilibria for the binary systems diethyl ether-haloethane (1,1,1-trifluoro-2-bromo-2-chloroethane), haloethane-methanol, and diethyl ether-methanol, *J. Chem. Eng. Data.* 25 (1980) 29–32. doi:10.1021/je60084a016.
- [60] R. Srivastava, G. Natarajan, B.D. Smith, Total pressure vapor-liquid equilibrium data for binary systems of diethylether with acetone, acetonitrile, and methanol, *J. Chem. Eng. Data.* 31 (1986) 89–93. doi:10.1021/je00043a026.
- [61] D. Gao, H. Zhang, D. Zhu, H. Sun, H. Chen, J. Shi, P. L??cking, B. Winter, Y. Zhan, Correlation and prediction for isobaric vapor-liquid equilibria of the diethyl ether + methanol + 1-butanol ternary system and the constituent binary systems at 101.325 kPa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 567–575. doi:10.1021/ie201805m.
- [62] J. Nagai, N. Ishii, Studies on Volatility of Fuels Containing Ethyl Alcohol. II-IV. Calculation of Starting Temperatures of an Engine when Using Ethyl Alcohol-Ethyl Ether Mixtures as its Fue, *J. Soc. Chem. Ind. Jpn.* 38 (1935) 86.
- [63] A.R. Gordon, W.G. Hines, Liquid-Vapour Equilibrium for the System Ethanol-Diethyl-ether, *Can. J. Res.* 24b (1946) 254–262. doi:10.1139/cjr46b-034.
- [64] W.P. Moeller, S.W. Englund, T.K. Tsui, D.F. Othmer, Compositions of Vapors from Boiling Solutions - Equilibria under Pressure of Systems: Ethyl Ether-Ethyl Alcohol and Ethyl Ether-Water-Ethyl Alcohol, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 711–717. doi:10.1021/ie50495a039.
- [65] V.H.-J. Bittrich, R. Eckert, Das Dampf/Flüssigkeit - Gleichgewicht binärer Mischungen mit n-Propanol, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie.* 185 (1994) 207–221.
- [66] W.B. Kay, W.E. Donham, Liquid-vapour equilibria in the iso-butanol+n-butanol, methanol+n-butanol and diethyl ether+n-butanol systems, *Chem. Eng. Sci.* 4 (1955) 1–16.
- [67] R. Garriga, F. Sánchez, P. Pérez, M. Gracia, Vapour pressures at eight temperatures between 278.15 K and 323.15 K and excess molar enthalpies and volumes at T=298.15 K of (n-propylether + methanol), *J. Chem. Thermodyn.* 29 (1997) 649–659.
- [68] T. Hofman, A. Sporzyński, A. Gołdon, Vapor-liquid equilibria in ethanol + (butyl methyl ether or dipropyl ether) systems at 308.15, 323.15, and 338.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 169–172. doi:10.1021/je990180w.
- [69] R. Garriga, P. Pérez, M. Gracia, Vapour Pressures at Eight Temperatures of Mixtures of Di-n-Propylether + Ethanol, or + 1-Butanol - Thermodynamic Description of Mixtures of Di-n-Propylether + Alkanol According to the ERAS Model, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101 (1997) 1466–1473.
- [70] R. Garriga, F. Sánchez, P. Pérez, M. Gracia, Isothermal vapour-liquid equilibrium at eight temperatures and excess fuctions at 298.15 K of di-n-propylether with 1-propanol or 2-propanol, *Fluid Phase Equilib.* 138 (1997) 131–144.
- [71] R. Garriga, S. Martínez, P. Pérez, M. Gracia, Vapour pressures at several temperatures between 288.15 K and 323.15 K of di-n-propylether with 1-hexanol or 1-octanol. Application of the ERAS model, *Fluid Phase Equilib.* 147 (1998) 195–206.
- [72] K.J. Han, I.C. Hwang, S.J. Park, I.H. Park, Isothermal vapor - Liquid equilibrium at 333.15 K, density, and refractive index at 298.15 K for the ternary mixture of dibutyl ether + ethanol + benzene and binary subsystems, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 1018–1024. doi:10.1021/je600578u.
- [73] J. Gmehling, VLE data for the design of separation processes, *AIChE Symp. Ser.* 81 (1985) 121–129.
- [74] J. Fárková, J. Linek, I. Wichterle, Isothermal vapour-liquid equilibria and excess volumes in the methanol-aliphatic ether systems, *Fluid Phase Equilib.* 109 (1995) 53–65.
- [75] E. Sheikholeslamzadeh, S. Rohani, Vapour-liquid and vapour-liquid-liquid equilibrium modeling for binary, ternary, and quaternary systems of solvents, *Fluid Phase Equilib.* 333 (2012) 97–105. doi:10.1016/j.fluid.2012.07.016.
- [76] I. Mozo, I. García De La Fuente, J.A. González, J.C. Cobos, Molar excess enthalpies at

- T=298.15K for (1-alkanol+dibutylether) systems, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 17–22. doi:10.1016/j.jct.2009.07.001.
- [77] M. Pintos, R. Bravo, M.I. Paz Andrade, V. Perez Villar, Excess enthalpies of (n-alkanol + dipropylether), (n-alkanol + 1,2-diethoxyethane), and (n-alkanol + 2-ethoxyethanol) at 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) 951–955.
- [78] M.A. Kraehenbuehl, J. Gmehling, M.A. Krähenbühl, J. Gmehling, Vapor Pressures of Methyl tert-Butyl Ether, Ethyl tert-Butyl Ether, Isopropyl tert-Butyl Ether, tert-Amyl Methyl Ether, and tert-Amyl Ethyl Ether, *J. Chem. Eng. Data.* 39 (1994) 759–762. doi:10.1021/je00016a026.
- [79] L.M. Lozano, E.A. Montero, M.C. Martín, M.A. Villamañán, Vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing methyl tert-butyl ether (MTBE) and/or substitution hydrocarbons at 298.15 K and 313.15 K, *Fluid Phase Equilib.* 110 (1995) 219–230. doi:10.1016/0378-3812(95)02756-5.
- [80] J. Wisniak, E. Magen, M. Shachar, I. Zeroni, Isobaric Vapor - Liquid Equilibria in the Systems Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether + Hexane and + Heptane, *J. Chem. Eng. Data.* 42 (1997) 243–247. doi:S0021-9568(96)00301-9.
- [81] F. Mößner, B. Coto, C. Pando, J.A.R. Renuncio, Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of n-Heptane with 1,1-Dimethylpropyl Methyl Ether and 1,1-Dimethylethyl Methyl Ether, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101 (1997) 1146–1153. doi:0005-902//97/0808-114.
- [82] S. Bernatová, I. Wichterle, Isothermal vapour-liquid equilibria in the ternary system tert-butyl methyl ether + tert-butanol + 2,2,4-trimethylpentane and the three binary subsystems, *Fluid Phase Equilib.* 180 (2001) 235–245.
- [83] K.V.N. Suresh Reddy, D.H.L. Prasad, A. Krishnaiah, Phase equilibria for binary systems of octane boosters with 2,2,4-trimethylpentane, *Fluid Phase Equilib.* 230 (2005) 105–108. doi:10.1016/j.fluid.2004.12.007.
- [84] C.R. Chamorro, J.J. Segovia, M.C. Martín, E.A. Montero, M.A. Villamañán, Phase equilibrium properties of binary and ternary systems containing tert -amylmethyl ether (TAME) as oxygenate additive and gasoline substitution hydrocarbons at 313.15 K, *Fluid Phase Equilib.* 156 (1999) 73–87.
- [85] N.F. Giles, H.L. Wilson, W.V. Wilding, Phase Equilibrium Measurements on Twelve Binary Mixtures, *J. Chem. Eng. Data.* 41 (1996) 1223–1238. doi:10.1021/je960161b.
- [86] M. Antosik, S.I. Sandler, Vapor-Liquid Equilibria of Hydrocarbons and tert-Amyl Methyl Ether, *J. Chem. Eng. Data.* 39 (1994) 584–587.
- [87] S. Bernatová, J. Pavlíček, I. Wichterle, Isothermal vapor-liquid equilibria in the two binary and the ternary systems composed of tert -amyl methyl ether, tert -butanol, and isooctane, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 783–788. doi:10.1021/je901026b.
- [88] S. Loras, A. Aucejo, R. Muñoz, J. de la Torre, Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary and ternary mixtures of 2-methyl-2-propanol + methyl 1,1-dimethylpropyl ether + 2,2,4-trimethylpentane, 175 (2000) 125–138.
- [89] A. Aucejo, S. Loras, R. Muñoz, R. Reich, H. Segura, Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium in the Systems 2-Methylpentane + Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether, + Ethyl 1,1-Dimethylethyl Ether, and + Methyl 1,1-Dimethylpropyl Ether, *J. Chem. Eng. Data.* 43 (1998) 973–977.
- [90] A. Arce, J. Martínez-Ageitos, A. Soto, VLE Measurements of Binary Mixtures of Methanol, Ethanol, 2-Methoxy-2-methylpropane, and 2-Methoxy-2-methylbutane at 101.32 kPa, *J. Chem. Eng. Data.* 41 (1996) 718–723. doi:10.1021/je950323o.
- [91] R. Reich, M. Cartes, H. Segura, J. Wisniak, Isobaric Vapor-Liquid Equilibria in the Systems Ethyl 1,1-Dimethylethyl Ether + Hexane and + Heptane, *Phys. Chem. Liq.* 38 (2000) 217–232. doi:10.1080/00319100008030271.
- [92] R.M. Villamañán, C.M. Martín, C.R. Chamorro, M.A. Villamañán, J.J. Segovia, Thermodynamics of Fuels with a Biosynthetic Component: Vapor- Liquid Equilibrium Data for Binary and Ternary Mixtures Containing Ethyl 1,1-Dimethylethyl Ether, n-Heptane, and Toluene at T=313.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* 51 (2006) 2091–2095.
- [93] J. Wisniak, G. Galindo, R. Reich, H. Segura, Vapor-Liquid Equilibrium in the Systems Ethyl

- 1,1-Dimethylethyl Ether +2,2,4-Trimethylpentane and +Octane, *Phys. Chem. Liq. An Int. Isobaric*. 37 (1999) 649–660.
- [94] V. Steinhagen, S.I. Sandler, Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures with Ethyl tert-Butyl Ether, *J. Chem. Eng. Data*. 39 (1994) 588–590. doi:10.1017/CB09781107415324.004.
- [95] S.-J. Park, K.-J. Han, J. Gmehling, Vapor – liquid equilibria and excess properties for methyl tert -butyl ether (MTBE) containing binary systems, 200 (2002) 399–409.
- [96] A.C. Gómez-Marigliano, A. Arce, E. Rodil, A. Soto, Isobaric vapor-liquid equilibria at 101.32 kPa and densities, speeds of sound, and refractive indices at 298.15 K for MTBE or DIPE or TAME + 1-propanol binary systems, *J. Chem. Eng. Data*. 55 (2010) 92–97. doi:10.1021/je900274n.
- [97] J.J. De Llano, L. Segade, E. Jiménez, A. Del Río, J.A.R. Renuncio, C. Pando, Vapor-liquid equilibria for the binary system hexan-1-ol + tert-butyl methyl ether (MTBE) at 298.15, 318.15, and 338.15 K, *Fluid Phase Equilib.* 208 (2003) 115–121. doi:10.1016/S0378-3812(03)00006-2.
- [98] R.C. Everson, W. Jansen, Isobaric vapor-liquid equilibria of binary and ternary mixtures of heavy ethers, isoamylenes, and alcohols. 1. The tertiary amyl methyl ether, 2-methyl-1-butene, and methanol, *J. Chem. Eng. Data*. 46 (2001) 243–246. doi:10.1021/je0000524.
- [99] J.-H. Oh, S.-J. Park, Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of 2-Methoxy-2-methylbutane (TAME) +n-Alcohol (C1-C4) Mixtures at 323.15 and 333.15 K, *J. Chem. Eng. Data*. 20 (1997) 517–522.
- [100] F. Mössner, B. Coto, C. Pando, R.G. Rubio, J.A. Renuncio, Vapor-Liquid Equilibrium for Methanol + 1,1-Dimethylpropyl Methyl Ether at (288.15 , 308.15 , and 328.15) K, *J. Chem. Eng. Data*. 41 (1996) 537–542.
- [101] A. Arce, E. Rodil, A. Soto, Experimental Determination of the Vapor - Liquid Equilibrium at 101 . 32 kPa of the Ternary System 1-Butanol + Methanol + TAME, *J. Chem. Eng. Data*. 45 (2000) 1112–1115.
- [102] J. Wisniak, L. Aharon, Y. Nagar, H. Segura, R. Reich, Effect of Pressure on the Vapor-Liquid Equilibria of the System Methanol + Ethyl 1,1-Dimethylethyl Ether, *Phys. Chem. Liq.* 39 (2001) 723–737. doi:10.1080/00319100108031688.
- [103] J.-H. Oh, S.-J. Park, Isothermal Vapor-Liquid Equilibria at 333.15 K and Excess Molar Volumes at 298.15 K of Ethyl tert -Butyl Ether (ETBE) + Alcoh-1-ol (C1-C4) Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*. 43 (1998) 1009–1013.
- [104] K. Kammerer, S. Schnabel, D. Silkenbäumer, R.N. Lichtenthaler, Vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing an alcohol and a branched ether. Experimental results and modeling, *Fluid Phase Equilib.* 162 (1999) 289–301. doi:10.1016/S0378-3812(99)00224-1.
- [105] A. Mejía, H. Segura, M. Cartes, P. Bustos, Vapor-liquid equilibrium, densities, and interfacial tensions for the system ethyl 1,1-dimethylethyl ether (ETBE) + propan-1-ol, *Fluid Phase Equilib.* 255 (2007) 121–130. doi:10.1016/j.fluid.2007.04.009.
- [106] S.K. Chaudhari, K.R. Patil, J. Allepús, A. Coronas, Measurement of the vapor pressure of 2,2,2-trifluoroethanol and tetraethylene glycol dimethyl ether by static method, *Fluid Phase Equilib.* 108 (1995) 159–165. doi:10.1016/0378-3812(95)02683-6.
- [107] T. Treszczanowicz, B.C.Y. Lu, (Vapour+liquid) equilibria of (3,6-dioxaoctane + n-heptane) at 343.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 391–394.
- [108] M.-J. Lee, C.-C. Su, H. Lin, Vapor Pressures of Morpholine, Diethyl Methylmalonate and Five Glycol Ethers at Temperatures up to 473.15 K, *J. Chem. Eng. Data*. 50 (2005) 1535–1538.
- [109] I. Mozo, J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, Thermodynamics of Mixtures Containing Ethers . Part III . Liquid - Liquid Equilibria for 2, 5, 8, 11-Tetraoxadodecane or 2, 5, 8, 11, 14-Pentaoxapentadecane + Selected N -Alkanes, *J. Chem. Eng. Data*. 49 (2004) 1091–1094.
- [110] R. Burgdorf, A. Zocholl, W. Arlt, H. Knapp, Thermophysical properties of binary liquid mixtures of polyether and n-alkane at 298.15 and 323.15 K : heat of mixing , heat capacity

- , viscosity, density and thermal conductivity, *Fluid Phase Equilib.* 164 (1999) 225–255.
- [111] M.A. Villamañán, N.S. Van HC, Liquid–vapor equilibrium and excess Gibbs energies of 2, 5, 8-trioxanonane+ methanol, or+ 1-propanol, *Int. DATA Ser. Sel. Data Mix. Ser. A.* (1985) 32–37.
- [112] P. Khosla, C. Krishnan, R.J. Elliott, J.M. Berty, Binary and Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria of Synthesis Gas Components, Methanol and Water with Tetra ethylene glycol dimethyl ether (Tetraglyme), *Chem. Eng. Commun.* 102 (1991) 35–46. doi:10.1080/00986449108910847.
- [113] M. Kuczynski, W.T. Hart, K.R. Westerterp, Binary vapour-liquid equilibria of methanol with sulfolane. Tetraethylene glycol dimethyl ether and 18-crown-6, *Chem. Eng. Process.* 20 (1986) 60. doi:10.1016/0255-2701(86)85008-5.
- [114] X. Esteve, S.K. Chaudhari, A. Coronas, Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether, *J. Chem. Eng. Data.* 40 (1995) 1252–1256.
- [115] M.A. Villamañán, C. Casanova, A.H. Roux, J.-P.E. Grolier, Calorimetric investigation of the interactions between oxygen and hydroxyl groups in (alcohol + ether) at 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) 251–258.
- [116] J.C. Cobos, I. Garcia, J.A. Gonzalez, C. Casanova, Excess enthalpies of (3,6,9-trioxaundecane + an n-alkan-1-ol) at 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 383–386.
- [117] J.C. Cobos, M.A. Villamañán, C. Casanova, Excess enthalpies of (n-alkanol + 2,5-dioxahexane) at 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 16 (1984) 861–864.
- [118] J.C. Cobos, I. Garcia de la Fuente, J.A. Gonzalez, Molar excess enthalpies for some systems containing the OH and (or) O groups in the same or in different molecules, *Can. J. Chem.* 80 (2002) 292–301. doi:10.1139/V02-018.
- [119] A.S. Avlund, G.M. Kontogeorgis, M.L. Michelsen, Application of simplified PC-SAFT to glycol ethers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 547–555. doi:10.1021/ie2011406.
- [120] D. NguyenHuynh, T.T. Nguyen, T.T.X. Nguyen, Prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria at high pressures of 2-alkoxyethanol mixtures using PC-SAFT EoS, *Fluid Phase Equilib.* 434 (2017) 7–20. doi:10.1016/j.fluid.2016.11.020.
- [121] N.M. Garrido, G.K. Folas, G.M. Kontogeorgis, Modelling of phase equilibria of glycol ethers mixtures using an association model, *Fluid Phase Equilib.* 273 (2008) 11–20. doi:10.1016/j.fluid.2008.08.006.
- [122] F.J. Carmona, V.R. Bhethanabotla, S.W. Campbell, Antonio González J., I.G. de la Fuente, J. Carlos Cobos, Thermodynamic properties of (n-alkoxyethanols + organic solvents). XII. Total vapour pressure measurements for (n-hexane, n-heptane or cyclohexane + 2-methoxyethanol) at different temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* 33 (2001) 47–59. doi:10.1006/jcht.2000.0709.
- [123] P. Muriti, M. Van Winkle, Vapor-liquid Equilibria and Heat of Mixing: n-Octane-ethylbenzene-Cellosolve System, *AIChE J.* 3 (1957) 519–522.
- [124] M. Antosik, Z. Frasz, S.K. Malanowski, Vapor-Liquid Equilibrium in 2-Ethoxyethanol + Methanol at 313.15 to 333.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* 44 (1999) 368–372.
- [125] J. Pla-Franco, E. Lladosa, J.B. Montón, S. Loras, Evaluation of the 2-Methoxyethanol as Entrainer in Ethanol–Water and 1-Propanol–Water Mixtures, *J. Chem. Eng. Data.* 58 (2013) 3504–3512.
- [126] E. Lladosa, J.B. Montón, M.C. Burguet, R. Muñoz, Phase equilibria involved in extractive distillation of dipropyl ether + 1-propyl alcohol using 2-ethoxyethanol as entrainer, *Fluid Phase Equilib.* 255 (2007) 62–69. doi:10.1016/j.fluid.2007.03.030.
- [127] M. González Prieto, M.D. Williams-Wynn, I. Bahadur, F. a. Sánchez, A.H. Mohammadi, S. Pereda, D. Ramjugernath, Activity coefficients at infinite dilution of hydrocarbons in glycols: Experimental data and thermodynamic modeling with the GCA-EoS, *J. Chem. Thermodyn.* 105 (2017) 226–237. doi:10.1016/j.jct.2016.10.013.

Capítulo 6. Propiedades de combustibles y blends

En la introducción de la presente tesis se presentaron nuevos biocombustibles propuestos en literatura, obtenidos a partir de biomasa, tanto por fermentación, como por vías químicas de procesamiento que incluyen reacciones de deshidratación, hidrogenación, eterificación, etc. Las vías fermentativas más desarrolladas dan lugar principalmente a la producción de alcoholes, entre ellos los más estudiados son el etanol y butanol. Por otro lado, las vías de procesamiento químico dan lugar a una amplia variedad de compuestos oxigenados con distintas funcionalidades (furanos, éteres, esteres), destacándose 2-metilfurano, 2,5-dimetilfurano, levulinatos de metilo y etilo, esteres valéricos, entre otros.

Independientemente de la naturaleza química de los biocombustibles, en la actualidad la incorporación de los mismos al mercado se realiza mediante su mezcla con combustibles convencionales (blends). En Argentina hasta el momento el corte de diesel y gasolina con biodiesel y bioetanol, respectivamente, está impulsado principalmente por políticas de estado. Por ejemplo, la Ley 26.093 promulgada en mayo de 2006 y su Decreto Reglamentario 109/2007 establecen el marco regulatorio y promocional para la introducción de los biocombustibles en la matriz energética con un plazo de 15 años. Actualmente, la Resolución 37/2016 establece que el corte de bioetanol en las naftas debe ser del 12%, mientras que el combustible diesel debe contener un 10% de biodiesel.

A nivel regional, Brasil cuenta con la industria de etanol a partir de caña de azúcar más desarrollada del mundo. El corte obligatorio en el 2015 pasó del 25% al 27% para la gasolina regular, mientras que la Premium mantiene el 25%. Incluso en este país se comercializan blends E95 y E85 (los números indican el contenido en volumen de etanol) y circula la mayor cantidad de vehículos flexibles a nivel mundial. Por otra parte, la industria del biodiesel comenzó su desarrollo más tarde con la creación del Programa Nacional de Producción de Biodiesel (PNBP) dirigido a reducir las importaciones de petróleo y disminuir las emisiones contaminantes. En marzo

2017 el corte en el diesel convencional se incrementó a un 8%, con el objetivo de alcanzar el B10 en el 2020 [1].

Las regulaciones no difieren en gran medida en países desarrollados. Por ejemplo, en Estados Unidos existen tres tipos de corte de naftas con bioetanol, E10, E15 y E85. El primero puede utilizarse en cualquier tipo de vehículo, el segundo en modelos a partir de 2001 y el último corte únicamente en vehículos flexibles. Respecto a los cortes con biodiesel, el más comercializado es el B20 [2], que contiene entre un 6% y un 20% de biodiesel, y no requiere de motores especiales. Por su parte, en la Unión Europea los cortes obligatorios varía entre países [3]. Sin embargo, el Comité de Estandarización Europea (CEN) regula el contenido de oxígeno y etanol en naftas mediante la norma EN 228. En la misma se definen dos tipos de combustibles, para nuevos motores de ignición y antiguos. El primero con un contenido máximo de oxígeno de 3.7% en peso y un contenido máximo de etanol de 10% v/v. En cambio el segundo, indica un máximo de 2.7% en peso de oxígeno y 5.0% v/v de etanol. Por otra parte, la normativa EN 590 regula los combustibles diesel para motores de compresión y limita el contenido de biodiesel a un 7% en volumen.

A continuación se describen las propiedades más relevantes de combustibles para motores de ignición, su relación con el desempeño de motores y el efecto típico que ocasiona el agregado de los biocombustibles más estudiados sobre dichas propiedades.

1. Propiedades de combustibles

Las propiedades más importantes de los combustibles tienen que ver con su estabilidad y compatibilidad con los sistemas de almacenamiento y circuitos de combustible del vehículo, con la eficiencia y el desempeño en el motor y con el impacto ambiental que ocasiona su utilización.

Los combustibles son una mezcla compleja de compuestos cuyas propiedades físicas y químicas pueden variar ampliamente. En particular, las naftas están constituidas por hidrocarburos que contienen de 4 a 11 átomos de carbono, incluyendo parafinas, isoparafinas, aromáticos, nafte-

nos y olefinas. Estas destilan aproximadamente entre los 25 y los 220 °C y se emplean en motores de encendido por chispa o también llamados de ignición.

Por tratarse de derivados del petróleo, pueden encontrarse también cantidades minoritarias de otros compuestos que contienen azufre, oxígeno y nitrógeno. Una propiedad importante de los combustibles es el **contenido de azufre**. Los compuestos típicos presentes en gasolinas que contienen azufre son sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, sulfuros y disulfuros de alquilo, sulfuros cíclicos, sulfatos alquílicos, ácido sulfónico, sulfóxidos, sulfonas y tiofeno. Los combustibles con alto contenido de azufre presentan dificultades como alta corrosión, mal olor y poca explosividad [4]. El azufre libre o sus derivados pueden ocasionar corrosión en superficies de cobre y equipamiento de plata [5], afectando la compatibilidad con el material del circuito del combustible en el vehículo. Además, la transformación de azufre a óxidos de azufre en los gases de escape envenena el catalizador que purifica dichos gases, ocasionando un incremento en las emisiones de compuestos orgánicos volátiles, CO y NO_x [5].

Por otro lado, la presencia de oxígeno durante su almacenamiento o las altas temperaturas en el sistema de combustible del vehículo, pueden generar reacciones indeseadas en las que se forman gomas que ocasionan depósitos e incluso tapan los filtros del combustible [5]. Para cuantificar esta tendencia del combustible se realizan ensayos de **estabilidad oxidativa** [6].

La **densidad** de un combustible es una propiedad física que afecta en forma directa la economía del vehículo. Mundialmente el precio de un combustible se fija por unidad de volumen, mientras que la cantidad de energía adquirida, por supuesto, depende de la masa total. En consecuencia, cuanto mayor sea la densidad del combustible, mayor será la energía disponible, tal como lo indica otra propiedad relacionada, la **densidad energética** [5]. Además, la densidad afecta la estequiometría de la combustión. Los sistemas de inyección de combustible en motores de pistón toman un volumen fijo de éste dependiendo de las condiciones de operación. Si la densidad se ve modificada, la cantidad de masa inyectada variará, por lo que la relación aire/combustible también, afectando el desempeño del combustible y las emisiones gaseosas generadas [7]. Por

último, una alta densidad, junto con una baja **viscosidad**, permiten una mejor ruptura y atomización del combustible inyectado en el cilindro[8].

El **calor de vaporización** se define como la cantidad de energía requerida para evaporar una cierta cantidad de masa. Compuestos con alta entalpía de vaporización pueden causar problemas de arranque en frío. Sin embargo, estos presentan algunas ventajas durante la operación del motor en caliente, enfriando la carga y mejorando la eficiencia de llenado. Asimismo, la probabilidad de que se produzcan golpes en el motor es menor cuando el mismo funciona a temperaturas más bajas [9].

Son numerosas las propiedades restantes que definen y caracterizan un combustible. Entre ellas, el número de octano y la volatilidad son propiedades claves para lograr altas eficiencias de combustión y reducir las emisiones contaminantes durante el proceso de combustión [10].

El **número de octano** indica la capacidad del combustible de resistir la compresión dentro del cilindro del motor sin detonar (capacidad antidetonante) previo al encendido de la chispa. Durante un funcionamiento ideal, el combustible debe encenderse en el momento preciso del ciclo de la carrera del pistón y el frente de combustión se debe propagar de forma uniforme. Sin embargo, en algunos casos, parte del combustible se enciende fuera de este frente, provocando ondas de choque que dan como resultado un ruido metálico fuerte y pueden ocasionar pérdida de potencia o daños en el motor [11]. Si el número de octano del combustible es menor que el requerido por el motor, ocurren los golpes descriptos.

El número de octano se obtiene por comparación con una mezcla de referencia compuesta por *n*-heptano e isoootano. Este combustible de referencia se utiliza para definir rangos en esta propiedad: *n*-heptano puro corresponde a un número de octano de 0 e isoootano puro a un número de octano de 100. Por otro lado, aquellos combustibles con un número de octano mayor a 100 se comparan con un combustible de referencia constituido por isoootano y tetraetilo de plomo, utilizando una relación empírica [12].

Debido a que el número de octano depende del diseño del motor y de las condiciones de operación, existen dos ensayos de laboratorio para determinar el número de octano de la gasolina, denominados RON y MON. Estos representan el comportamiento en ciudad y ruta, respectivamente, ya que las condiciones a las que se ve sometido el motor son completamente distintas: en el primero hay un régimen bajo con numerosas aceleraciones, mientras que en carretera hay un régimen alto y conducción regular. Para un dado combustible, siempre el RON es mayor que el MON, y la diferencia entre ambos indica la sensibilidad de la gasolina a cambios en las condiciones de operación [5]. Además, el número de octano de un combustible depende de su composición química. Una gasolina producida por destilación directa, rica en parafinas normales de cadena larga, tiene una alta tendencia a la auto-ignición, lo que le otorga un bajo número de octano. Por el contrario, las gasolinas que se obtienen a partir de reformado catalítico (alto contenido de aromáticos e iso-parafinas) y por craqueo térmico o catalítico (alto contenido de olefinas) tienen una menor tendencia a la auto-ignición, brindándole al combustible un mayor octanaje [13].

Por su parte, la **volatilidad** de un combustible, es decir la tendencia a vaporizarse, es un factor clave para lograr un buen desempeño del combustible en el motor (funcionamiento satisfactorio en todas las condiciones de uso). El amplio rango de condiciones que tienen lugar durante el funcionamiento del motor, junto con variaciones de la temperatura ambiente, imponen fuertes restricciones para lograr un desempeño adecuado. Por este motivo, no existe un único perfil de volatilidad adecuado para un combustible, sino que varía con la ubicación geográfica y con la estación del año en la que se lo emplee [14].

La volatilidad del combustible tiene una alta influencia en emisiones de compuestos orgánicos volátiles en los tanques de almacenamiento, así como en el carburador y en los conductos de admisión [5]. Este tipo de emisiones tiene que ver con los compuestos de bajo peso molecular de las gasolinas. Además, las propiedades de vaporización, al igual que la densidad, impactan en

la relación de la mezcla aire/combustible en el motor, afectando las emisiones de hidrocarburos sin quemar.

También es importante notar que los combustibles muy volátiles pueden vaporizarse en bombas, líneas de combustible, carburadores o inyectores, reduciendo o interrumpiendo la llegada de combustible al motor, modificando la relación combustible/aire y reduciendo la potencia como consecuencia de un exceso de aire. A este fenómeno se lo conoce como obturación por vapor o sello de vapor. Además, en los vehículos que aún poseen carburador, si el aire que ingresa al carburador se enfría por debajo del punto de congelación del agua debido a la evaporación de la gasolina, puede formarse hielo en éste. Actualmente, este problema está resuelto por el uso de motores con inyección directa que reemplazan al carburador [5].

De forma opuesta, un combustible que no se evapora fácilmente puede presentar problemas de arranque, mala capacidad de calentamiento y problemas de aceleración [14]. Además, los hidrocarburos pesados que no llegan a quemarse en el pistón se ponen en contacto con el aceite del motor y causan problemas de **dilución de aceite**, otra propiedad que suele ensayarse en combustibles. Además, otra consecuencia negativa de estos compuestos es la formación de depósitos.

Debido a la gran influencia de la volatilidad durante todo el proceso de utilización del combustible: transporte, almacenamiento, desempeño en el motor y emisiones luego de su combustión, existen varias propiedades para describir la volatilidad de una gasolina: la presión de vapor, la curva de destilación, y el cociente líquido-vapor.

La presión de vapor es la propiedad más influyente sobre la capacidad de arranque en frío, el desempeño durante el calentamiento del motor y emisiones de compuestos orgánicos volátiles. Combustibles con elevadas presiones de vapor no presentan dificultades en el arranque en frío, pero puede ocasionar problemas de obturación por vapor o sello de vapor. La denominada **presión de vapor Reid (PVR)** es estandarizada por normas de calidad internacionales, que la indi-

can como la presión absoluta a 37.8°C ejercida por una mezcla con una relación volumétrica vapor/líquido igual a 4. Su valor depende de la composición de la gasolina y generalmente varía entre 35 kPa y 100 kPa.

La **curva de destilación** es considerada un criterio clave en el diseño y testeo de combustibles líquidos, lubricantes y otros fluidos multicomponente de interés industrial [15]. La misma consiste en una representación gráfica de la temperatura de ebullición de un fluido en función de la fracción vaporizada. La curva de destilación de una gasolina está directamente relacionada con varios parámetros de operación. Esta se divide en tres regiones, como puede observarse en Figura 6.1, cada una correlaciona con distintas propiedades o características del funcionamiento del combustible. En particular, las temperaturas a las que se evapora el 10, 50 y 90% del combustible (T_{10} , T_{50} , T_{90} , respectivamente) constituyen las temperaturas que se encuentran reguladas en normativas de calidad de gasolinas (ver discusión más adelante).

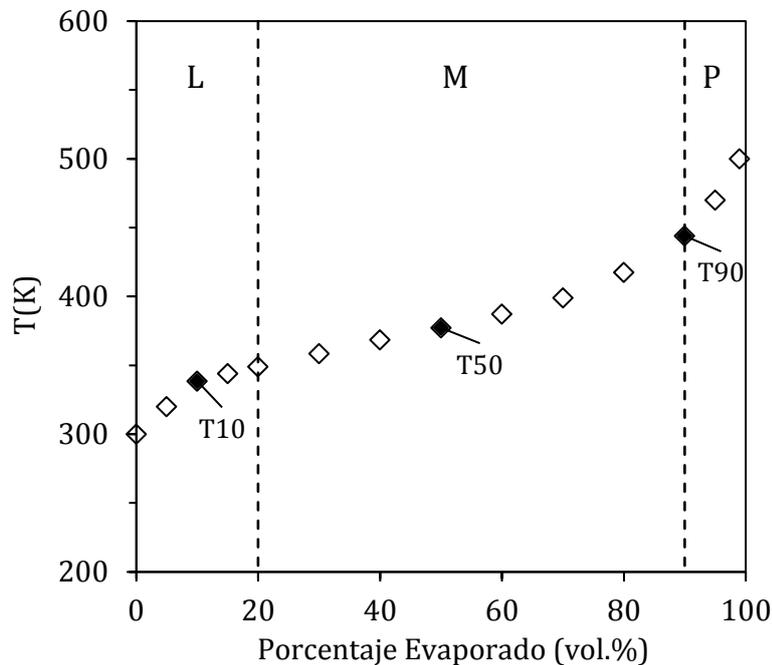


Figura 6.1 Curva de destilación ASTM D86 de una gasolina modelo [16]. Las regiones identificadas son, L: livianos, M: zona media, P: pesados.

La región de menor temperatura de la curva de destilación permite analizar y optimizar el arranque en frío y caliente y el potencial de obturación por vapor. La zona media, que incluye a la T_{50} , se ajusta para lograr una buena economía del combustible, un arranque suave, buena potencia y aceleración y la protección contra la formación de hielo en el carburador. Por último, una sección final adecuada permite optimizar la economía del combustible luego de que el motor se calentó, evitar la formación de depósitos y minimizar la dilución del aceite lubricante y la emisión de hidrocarburos en los gases de combustión [5].

A partir de los datos que arroja la curva de destilación es posible calcular el índice de manejabilidad (IM) con la ecuación empírica 6.1, en la cual las temperaturas (en grados Celsius) son las determinadas por el ensayo ASTM D86.

$$IM = 1.5 \cdot T_{10} + 3.0 \cdot T_{50} + T_{90} \quad 6.1$$

Este índice está relacionado con el arranque en frío y el calentamiento del motor. Los valores de referencia rondan los 375°C-610°C, siendo más favorables los más bajos [5].

Por último, la propiedad que caracteriza mejor la obturación por vapor es la **temperatura** $T_{V/L=20}$. Este parámetro corresponde a la temperatura a la que la gasolina forma una relación vapor/líquido en volumen igual a 20 a presión atmosférica. Esta temperatura varía con la composición de la gasolina, generalmente entre 35°C y 60°C. Cuanto mayor es la $T_{V/L=20}$, menor será la tendencia de combustible a causar problemas por obturación por vapor [5,11].

2. Propiedades de blends con biocombustibles

Cuando se evalúa la oportunidad de utilizar un compuesto oxigenado como aditivo para combustibles convencionales, se debe considerar el efecto del aditivo sobre las propiedades físicas y químicas y su correspondiente impacto sobre el desempeño del combustible resultante. A continuación, se describe el efecto de distintos aditivos oxigenados sobre algunas de las propiedades más influyentes en el desempeño de un combustible. Es importante destacar que el efecto

también depende de la composición de la gasolina base (BOB, por la sigla en inglés de *Blendstock for Oxygenated Blending*).

Los compuestos oxigenados tienen una menor densidad energética que los hidrocarburos, de aquí que los mismos reducen esta propiedad al ser incorporados en blends. La densidad energética del etanol es aproximadamente 70% menor a la de una gasolina convencional mientras que la de cualquier butanol es cercana al 85% del valor típico de la gasolina. Por su parte, el 2,5-dimetilfurano tiene una densidad energética similar a la de una gasolina convencional. En general, la densidad energética de un blend es el resultado de la combinación lineal de las densidades energéticas de los constituyentes, ponderada por su composición volumétrica [11], tal como se muestra en la Figura 6.2. Como se puede notar, la presencia de oxígeno en la molécula de alcohol ocasiona una reducción de la densidad energética, disminuyendo este efecto a medida que se incrementa la longitud de la cadena hidrocarbonada del alcohol [17].

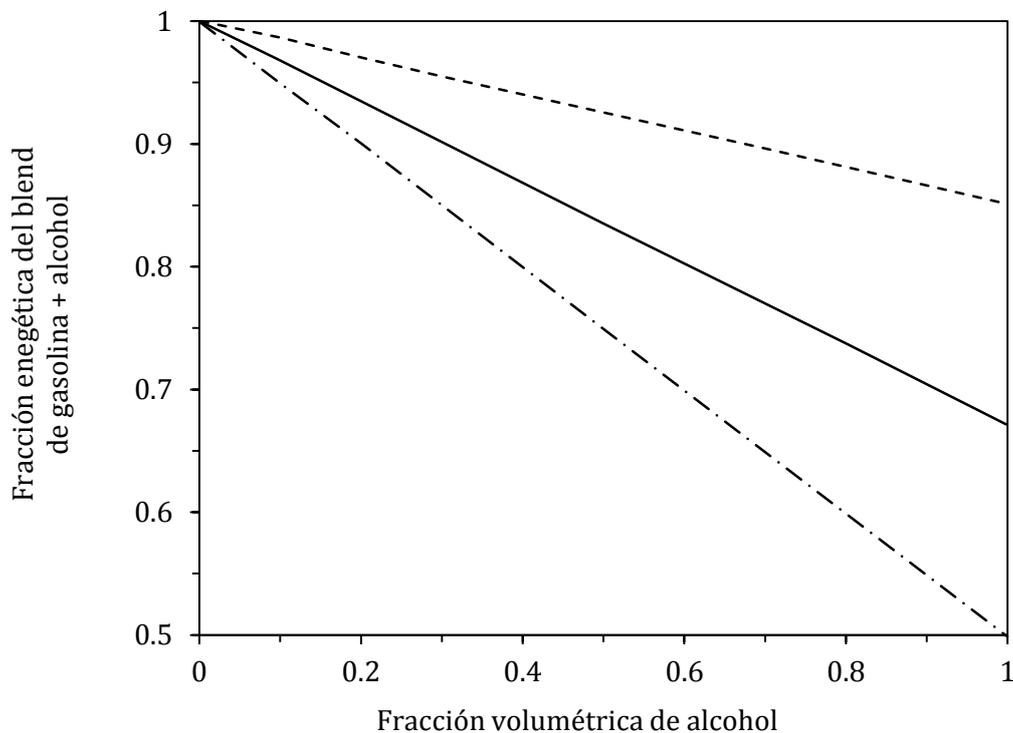


Figura 6.2 Densidad energética de blends de gasolina + alcohol en función de la cantidad de oxigenado: (---) butanol, (—) etanol, (-.-) metanol. Adaptado de Pearson y Turner [17].

La mezcla de hidrocarburos (componentes no polares) con compuestos oxigenados (polares) es no-ideal, pudiendo modificar, aún en bajas proporciones, la volatilidad del blend de forma tal que no puede ser predicha a partir de las volatilidades de los compuestos puros. En la Figura 6.3 se puede observar el efecto de agregar varios aditivos oxigenados sobre la presión de vapor Reid de dos gasolinas base (BOB 2 y BOB 3 siguiendo la nomenclatura de la fuente de los datos)[16]. Las gasolinas base difieren en volatilidad, 38 kPa y 83 kPa, y contenido de aromáticos, 19 y 29% (p/p), respectivamente. Es importante destacar que los blends evaluados en todos los casos contienen un 2.7% (p/p) de oxígeno, luego de mezclar ambas BOBs con cada bio-combustible.

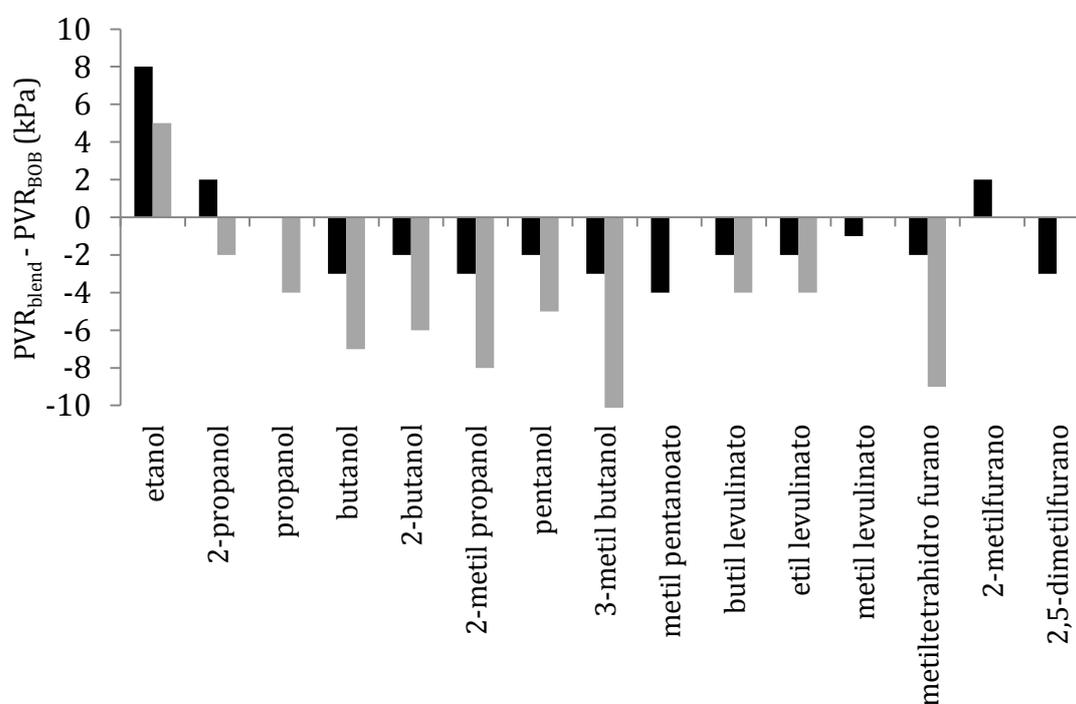


Figura 6.3 Efecto sobre la presión de vapor Reid de agregar compuestos oxigenados a gasolinas base. Barras negras y grises representan blends con las gasolinas base BOB 2 y BOB 3, respectivamente [16]. Los blends resultantes contienen un 2.7% (p/p) de oxígeno.

Salvo excepciones como etanol, 2-metilfurano y 2-propanol, el agregado de oxigenados a ambas gasolinas disminuye la volatilidad de las mismas. Además, está claro que la magnitud del efecto depende fuertemente de la gasolina base, siendo en este caso mayor en la gasolina más volátil BOB 3 (a excepción del agregado de etanol). Es interesante destacar la influencia del 2-propanol, que muestra tendencias opuestas, incrementando la PVR en el caso de la BOB 2 y disminuyendo

esta propiedad en la BOB 3. Por su parte, McCormick y col. [18] determinaron que el agregado a de metanol y acetato de metilo a una gasolina base liviana (PVR=36 kPa) y con un 34% de aromáticos incrementa la presión de vapor del blend resultante.

Los biocombustibles que incrementan la presión de vapor del blend aumentan los costos de producción de la gasolina base, ya que ésta debe tener menor presión de vapor, es decir compuestos más pesados con mayor densidad energética.

La mayoría de los alcoholes forman mezclas azeotrópicas con hidrocarburos, lo que afecta de forma no lineal a la presión de vapor de la mezcla resultante. Como se muestra en la Figura 6.4, esta no idealidad hace que la PVR del blend sea mayor que la correspondiente a los constituyentes originales, para blends con metanol, etanol y butanol. A medida que se incrementa el peso molecular del alcohol, la no idealidad de la mezcla disminuye. Es interesante destacar la posibilidad de neutralizar los efectos contrapuestos de dos alcoholes, adicionándolos en forma conjunta a una gasolina base (co-blending). Por ejemplo, cómo se puede observar en la Figura 6.4, una mezcla 50/50 (v/v) de etanol y butanol logra que la presión de vapor sea intermedia a la obtenida con los alcoholes individuales. Además, es interesante notar que un blend con un 30% (v/v) del biocombustible mixto posee la misma PVR que la gasolina base (ver Figura 6.4). El co-blending otorga flexibilidad permitiendo ajustar el cociente etanol/butanol para que un blend cumpla las especificaciones de PVR en diferentes regiones del país [19]. Este tipo de comportamiento vuelve el diseño de blends una actividad interesante para el desarrollo de la industria de biocombustibles.

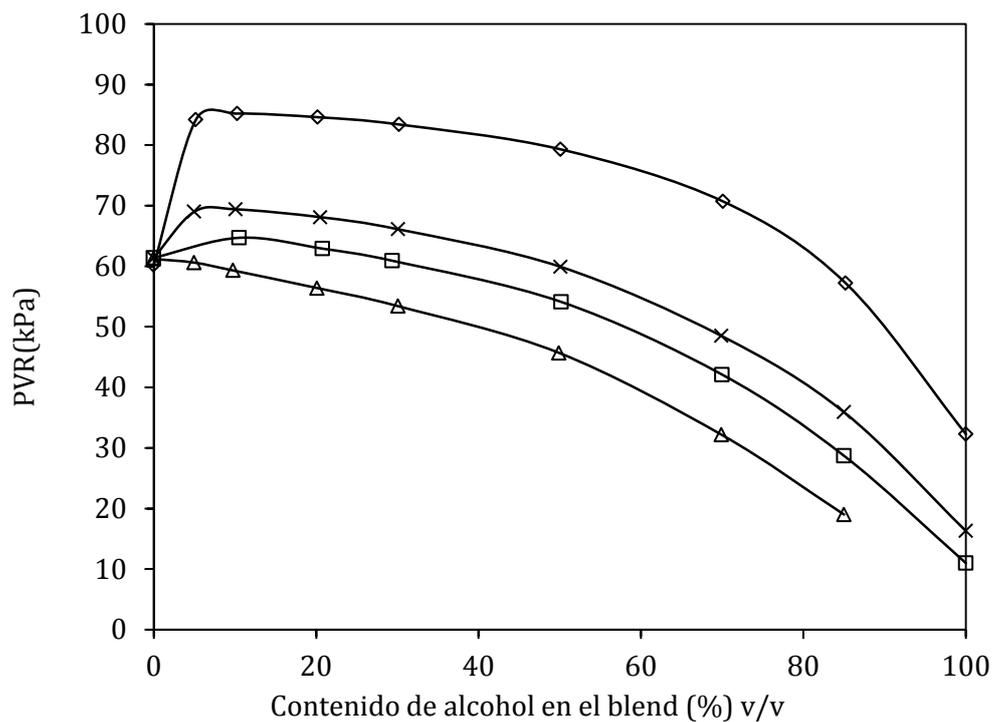


Figura 6.4 Presión de vapor Reid de blends en función del contenido de alcohol: (◇) metanol, (×) etanol, (□) 50/50 etanol/butanol y (△) butanol. Datos experimentales: Andersen y col. [20]. Las líneas se incluyen para facilitar la visualización.

La temperatura $T_{(V/L=20)}$ varía de forma inversa a la presión de vapor. Esto indica que el agregado de aquellos aditivos oxigenados que disminuyen la presión de vapor ocasionará un incremento de la $T_{(V/L=20)}$.

El efecto de agregar oxigenados sobre las curvas de destilación de combustibles es el indicativo más cabal de cómo los biocombustibles afectan a la volatilidad de una gasolina. En la Figura 6.5 se puede observar el efecto de agregar alcoholes a una gasolina base, conteniendo el combustible resultante un 3.7% (p/p) de oxígeno.

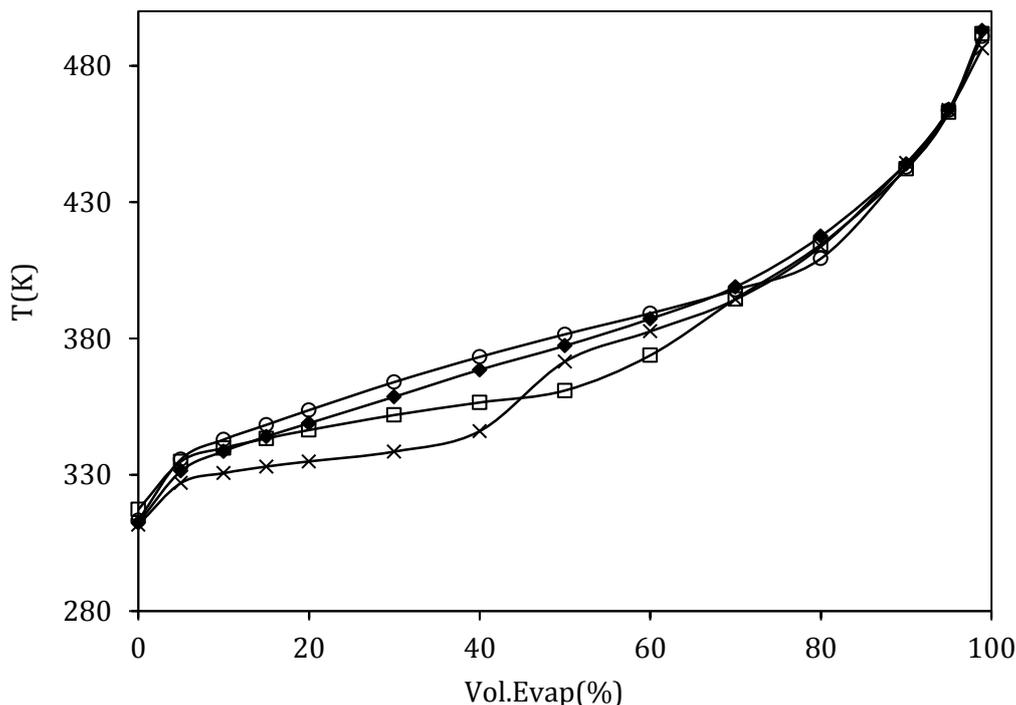


Figura 6.5 Efecto de agregar biocombustibles sobre la curva de destilación de una gasolina. Datos experimentales [16]: (◆) gasolina base, (×) etanol, (□) propanol, (○) pentanol. Las líneas se incluyen para facilitar la visualización. Los blends resultantes contienen un 3.7% (p/p) de oxígeno.

La curva de destilación de una gasolina convencional crece monótonamente a medida que la mezcla se evapora. El agregado de alcoholes que presentan comportamiento azeotrópico con hidrocarburos 'plancha' la curva cerca del punto de ebullición del compuesto oxigenado agregado. En el caso particular del ejemplo de la Figura 6.5, a medida que se incrementa la longitud de la cadena hidrocarbonada del alcohol, lógicamente menor es la distorsión ocasionada sobre la curva de destilación. En forma análoga, la Figura 6.6 presenta el efecto del agregado de biocombustibles furánicos y la Figura 6.7 el agregado de esteres de levulinato sobre la curva de destilación de la misma gasolina base. En estas mezclas la concentración final de oxígeno en los blends es de aproximadamente un 2.7% (p/p).

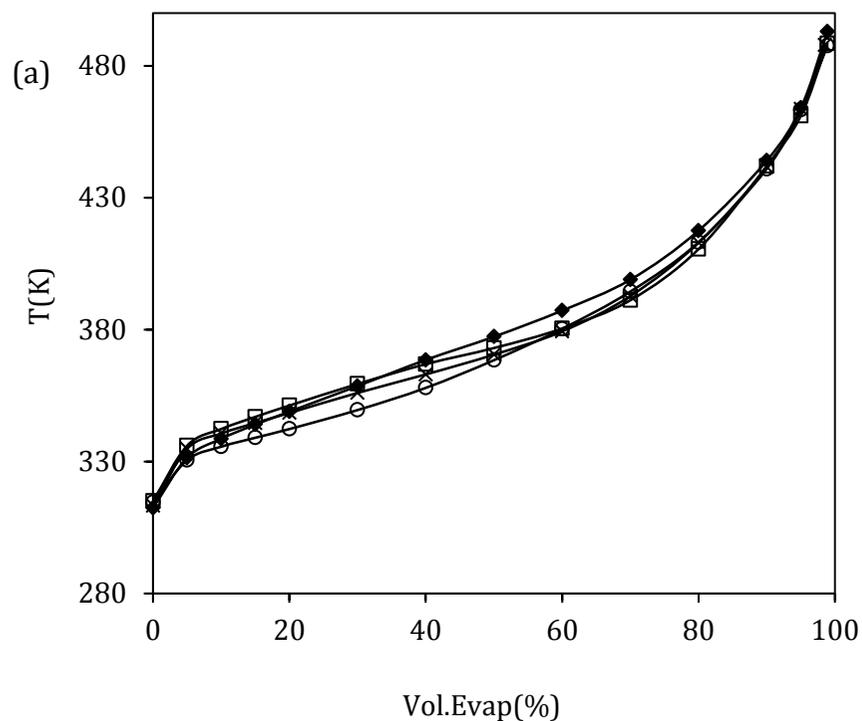


Figura 6.6 Efecto del agregado de derivados de furano sobre la curva de destilación de una gasolina base. Símbolos: datos experimentales [16]: (◆) gasolina base, (○) 2-metilfurano, (×) 2-metiltetrahidrofurano, (□) 2,5-dimetilfurano. Las líneas se incluyen para facilitar la visualización. Los blends resultantes contienen un 2.7% (p/p) de oxígeno.

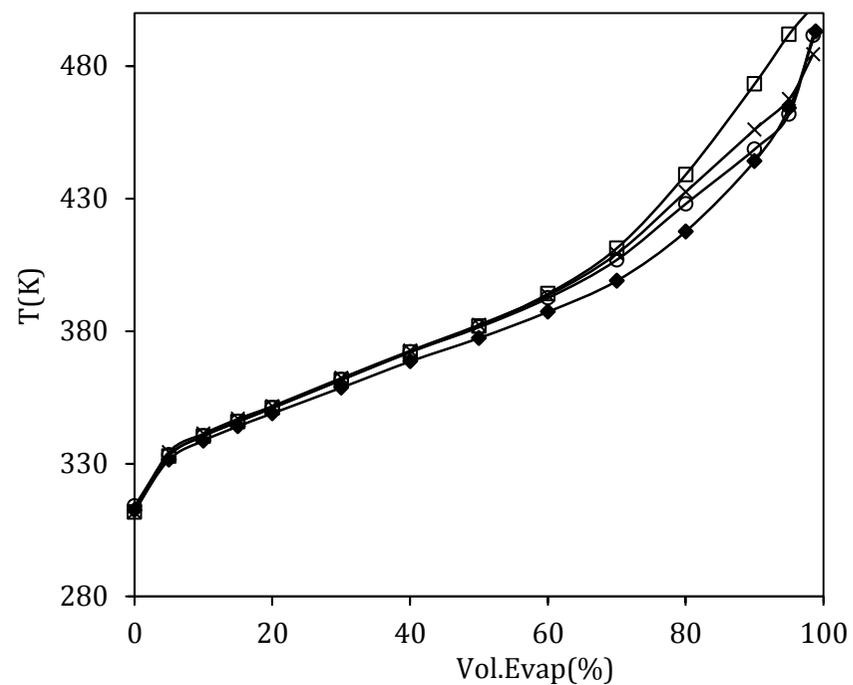


Figura 6.7 Efecto del agregado de ésteres de levulinatos sobre la curva de destilación de una gasolina base. Símbolos: datos experimentales [16]: (◆) gasolina base, (○) metil levulinato, (×) etil levulinato, (□) butil levulinato. Las líneas se incluyen para facilitar la visualización. Los blends resultantes contienen un 2.7% (p/p) de oxígeno.

Como se puede notar en la Figura 6.6 el 2-metilfurano, al ser más liviano que la gasolina base, afecta principalmente la primera zona de la curva de destilación. Por el contrario, los levulinatos poseen mayor punto de ebullición que la gasolina base y suben la curva de destilación en la región final (ver Figura 6.7).

Como se mencionó anteriormente, a partir de las temperaturas características de la curva de destilación es posible calcular el índice de manejabilidad (IM), por lo tanto, esta propiedad también se ve afectada por el agregado de oxigenados. En el caso de blends con etanol, es posible calcular el IM en forma directa, a partir de la curva de destilación, mediante la ecuación 6.2,

$$IM = 1.5 \cdot T_{10} + 3.0 \cdot T_{50} + T_{90} + 1.33 \cdot v\%_{\text{etanol}} \quad 6.2$$

donde $v\%_{\text{etanol}}$ es el porcentaje en volumen de etanol en el blend. No se han desarrollado aún ecuaciones empíricas equivalentes para otros oxigenados [16].

Por otro lado, el efecto de agregar oxigenados sobre el calor latente de vaporización también merece análisis ya que, como se mencionó anteriormente, es una propiedad que impacta en forma directa sobre el desempeño del combustible. Los alcoholes de etanol a pentanol presentan una entalpía de vaporización por kilogramo de casi el doble que la gasolina. Por su parte, los levulinatos y los furanos presentan valores similares a los de gasolinas convencionales [16].

Bajo ciertas condiciones de operación, las propiedades físicas del etanol como su alta entalpía de vaporización y su alta viscosidad pueden ocasionar efectos negativos en la formación de la mezcla aire + combustible dentro del cilindro, afectando la combustión y por lo tanto dando lugar a un incremento en las emisiones de hollín [9]. La combustión incompleta de etanol puede dar lugar a la formación de formaldehído y acetaldehído, mientras que la de la gasolina convencional produce benceno y 1,3-butadieno, compuestos mucho más tóxicos y peligrosos para la salud humana [21]. Conocer el mecanismo de combustión de los biocombustibles es de suma importancia para optimizar el desempeño del combustible en el motor. Por ejemplo, el 2-metilfurano presenta una combustión rápida y corta lo que resulta una característica favorable

durante el arranque en frío, para evitar emisiones de hidrocarburos sin quemar al mismo tiempo que permite disminuir la dilución del aceite lubricante [8].

Finalmente, otra propiedad que difiere fuertemente entre los biocombustibles y las gasolinas convencionales es la solubilidad de agua. Como es sabido, el agua es prácticamente insoluble en la gasolina; empero el etanol, metanol, *t*-butanol, el tetrahidro furano y la γ -valerolactona son completamente miscibles con agua, el furano es levemente soluble mientras que el 2-metilfurano y el 2,5-dimetilfurano son inmiscibles. Por su parte, los alcoholes de mayor peso molecular y otros oxigenados como 2-metiltetrahydrofurano, los ésteres valéricos y levulinatos presentan un comportamiento intermedio [11]. La presencia de compuestos miscibles con agua incrementa la cantidad de ésta que puede ser disuelta en el blend. Mayores cantidades de agua disueltas en el combustible reducen su densidad energética y, lo que es más significativo, puede ocasionar la separación de fases [11]. Es importante notar que, en caso de separación de fases en tanques de almacenamiento, la pérdida de oxigenados en la fase acuosa puede reducir el octanaje por debajo de límites aceptables, y si la separación ocurre en el motor puede ocasionar problemas importantes de funcionamiento. Lógicamente, la solubilidad de agua en el blend es altamente dependiente del compuesto oxigenado. Por ejemplo, mezclas de gasolina con butanol presentan separación de fases a temperaturas inferiores que mezclas de gasolina con etanol con un contenido equivalente de oxígeno.

La amplia variedad de biocombustibles agrega numerosos grados de libertad al momento de diseñar combustibles de mayor eficiencia y menor impacto ambiental. Generalmente, las alternativas en discusión en la actualidad para incrementar la eficiencia del motor traen como consecuencia aumentos de presión y temperatura en los cilindros, donde se produce la ignición [8]. Por esta razón, el número de octano se vuelve una característica fundamental que debe controlarse en combustibles avanzados. En general, los biocombustibles presentan un mayor número de octano que la gasolina base, con excepción del 2-metiltetrahydro furano [9,11]. Aquellos biocombustibles con un alto número de octano y alta entalpía de vaporización, como el etanol o 2-

metilfurano, permiten soportar mayores relaciones de compresión y por lo tanto incrementar la eficiencia de los motores de ignición [8].

3. Regulación de la calidad de combustibles

En la Argentina la Resolución 1283/2006 y sus modificaciones 478/2009 y 5/2016 establecen las especificaciones de calidad que deben cumplir los combustibles que se comercialicen en el territorio nacional. La misma está basada en la norma ASTM D4814 de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por su sigla en inglés) de Estados Unidos. Esta a su vez hace referencia a más de 30 estándares ASTM que especifican todos los detalles sobre cómo tomar muestras y ensayar las distintas propiedades del combustible que están reguladas. Contiene un anexo y ocho apéndices, incluyendo uno donde se discute la significancia de las especificaciones y otro que resume las regulaciones para gasolinas de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por las siglas en inglés de *Environmental Protection Agency*) [5].

En la Tabla 6.1 se listan las propiedades incluidas en la norma ASTM D4814, los ensayos especificados y los valores límite junto a los correspondientes a la regulación argentina. En esta última, a los efectos de calificar impositivamente los combustibles que se comercialicen en el territorio nacional, se identifican como nafta común (grado 1), nafta súper (grado 2) y nafta ultra (grado 3). Las mismas se diferencian principalmente en el octanaje y el contenido de azufre.

Tabla 6.1 Propiedades químicas y físicas de los combustibles de motores de ignición según la norma ASTM D 4814 [11] y la Resolución 1283/2006 y sus modificaciones 478/2009 y 5/2016

Propiedad	Norma para el ensayo	Límite en EEUU	Límite en Argentina
Presión de vapor máxima a 37.8°C (Presión de vapor Reid)	ASTM D 5190 ASTM D 5191 (ARG) ASTM D 4953 (ARG) ASTM D 5482 ASTM D 6378 IRAM-IAP A 6504 (ARG, Método Reid)	Depende de la ubicación y época del año, 54 – 103 kPa	Depende de la zona geográfica del país y época del año, están definidas 3 zonas, varía entre 35 -90 kPa
Temperaturas de destilación: T_{10} , T_{50} , T_{final} (°C)	ASTM D 86	Varía dependiendo de la ubicación y época en el año T_{10} máx.: 50°C- 70°C T_{50} min; 66°C - 77°C T_{50} máx.: 110°C- 121°C T_{90} máx.: 185°C - 190°C T_{final} máx.: 225°C	T_{10} máx.: 70°C T_{50} máx.: 120°C T_{90} máx.: 190°C T_{final} máx.: 225°C
Residuo del destilado	ASTM D 86	Máximo 2% vol.	Máximo 2% vol.
Máximo índice de manejabilidad		Depende de la ubicación y época el año, 569 a 597.	-
Temperatura mínima a la que el cociente vapor/líquido es igual a 20	ASTM D 5188	Depende de la ubicación y época del año, de 35°C - 60°C.	-
Prueba de corrosión de la cinta de cobre, máximo 3 hs. a 50°C	ASTM D130	No. 1	-
Prueba de corrosión de la cinta de plata, máximo en 3 horas a 50 °C.	ASTM D4814	1	-
Estabilidad oxidativa, mínimo	ASTM D525	240 minutos	-
Contenido de plomo, máximo	ASTM D 5059 (EEUU) ASTM 3237 (ambos) IRAM IAP 6521-2 o ASTM 3116 (ARG)	0.013 g/L	0.013 g/L
Contenido de azufre, máximo	ASTM D 4294 (en ambos, en EEUU hay otras variantes del ensayo)	0.0008 % en peso	0.00005 % en peso (nafta grado 3) 0.00015 % en peso (nafta grado 2)
Contenido de gomas por lavado con solvente, máximo	ASTM D38	5 mg/100 mL	-
Tolerancia al agua de mezclas con alcoholes, temperatura máxima a la que ocurre la separación de fases	ASTM D6422 (oxigenados alcoholes de hasta 4 átomos de carbono)	No especificado, pero depende de la ubicación y época del año.	-
Índice de octano	ASTM D2699 (RON) ASTM D2700 (MON)	$AKI = \frac{RON + MON}{2}$ Valor recomendado 87 a 91, con margen de 5 unidades	RON: 93 (nafta grado 2) - 97 (nafta grado 3) MON: 83 (nafta grado 2) - 85 (nafta grado 3)

En la regulación argentina, además, se limita el contenido de benceno a un 1% en volumen determinado según la norma IRAM-IAP A 6560 o ASTM D 6839, el contenido de aromáticos totales a 40% vol. según la norma ASTM D 6839, y el máximo contenido de manganeso en 18 mg/L según la norma ASTM D 3831. El plomo y el manganeso fueron utilizados antiguamente como adi-

tivos para incrementar el número de octano del combustible. No obstante, ambos son contaminantes y reducen de forma irreversible la eficiencia del sistema de control de las emisiones del vehículo.

Tal como puede observarse, la norma ASTM D4814 no define límites en formulaciones o contenidos específicos de compuestos oxigenados. La misma fue desarrollada para asegurar que se cumplan requerimientos para el buen desempeño de motores con un nivel aceptable de impacto ambiental. La regulación argentina, en cambio, especifica un contenido máximo de oxígeno de 4.5% en peso, siendo no excluyente y pudiendo incorporarse éteres y alcoholes de uso normal en combustibles, sin exceder los límites individuales que se reportan en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2 Contenido de compuestos oxigenados exigidos por la Resolución Argentina 1283/2006 y Resolución de Biocombustibles 37/2016

Oxigenado	Nivel máximo (% v/v)
Etanol	12±2
Alcohol isopropílico	10
Alcohol isobutílico	10
Alcohol terbutílico	7
Éter (carbono 6 o superior)	22
MTBE	15

La Resolución 5/2016 establece un contenido de bioetanol del 12 % (v/v) para las naftas. Además, indica que los tanques de almacenaje de las bocas de estipendio no podrán contener agua por lo que deben ser purgados periódicamente. Asimismo, exige que las estaciones minoristas que cuenten con 4 o más cisternas en operación, deberán comercializar todos los grados de combustible detallados en la resolución.

4. Simulación de propiedades de combustibles

Con el fin de desarrollar una herramienta para el diseño de mezclas multicomponentes, en este caso específico aplicada al diseño de blends de combustibles/biocombustibles, es necesario contar con modelos matemáticos capaces de predecir las propiedades de mezclas no ideales, como se ha mostrado hasta aquí. Está claro que varias de las propiedades señaladas son resultado del comportamiento termodinámico de dichas mezclas. En los capítulos previos se demostró la ca-

pacidad de la GCA-EoS para predecir el equilibrio entre fases en un amplio rango de condiciones. El esfuerzo realizado en el pasado para extender la GCA-EoS a mezclas de gasolinas convencionales con biocombustibles de primera generación [22–26], sumados a los del presente trabajo de tesis a nuevos biocombustibles avanzados (furánicos [27] y poliéteres), abre un camino hacia al desafío de desarrollar una herramienta para el diseño de blends. Hasta el momento no se ha encontrado en la literatura la aplicación de otros modelos con asociación en el contexto de diseño de mezclas de blends de combustibles con biocombustibles.

Es frecuente el modelado de combustibles mediante un enfoque de pseudo-componentes para simplificar la mezcla de casi un centenar de compuestos a unos pocos que representen cada región de volatilidad. Este enfoque dificulta cuantificar en términos predictivos el efecto de agregar un biocombustible o compuesto concreto a una mezcla de compuestos modelos no reales. Por ello, en esta tesis, los combustibles se representan mediante compuestos reales, simplificando solo aquellos que se encuentran presentes en cantidad no significativa. Los hidrocarburos con los que se trabaja a la largo de la tesis como potenciales constituyentes de gasolinas se seleccionaron de la lista que propone Albahari [28], en conjunto con una lista de compuestos que pueden estar presentes en gasolinas comercializadas por la empresa Argentina Transportadora de Gas del Sur S.A., TGS [29]. En la Tabla 6.3 se listan los 75 compuestos que componen la base de datos, clasificados según su naturaleza química y ordenados por punto normal de ebullición (NBP). La clasificación consiste en: parafinas (P), isoparafinas (I), hidrocarburos cíclicos (naftenos, N), aromáticos (A), olefinas (O) y oxigenados (X). Así, el conjunto de compuestos que constituye un blend se representa con la sigla PIANOX y la composición simplificada indica la fracción de cada una de estas familias de compuestos.

Tabla 6.3 Base de datos de compuestos para representar gasolinas [28,29]

Identificación	PIANOX	Compuesto	NBP (K)	T_c (K)	P_c (bar)	PM (g/mol)
1	P	propano	231.11	369.83	41.92	44.10
2	P	<i>n</i> -butano	272.65	425.12	37.46	58.12
3	P	<i>n</i> -pentano	309.22	469.70	33.26	72.15
4	P	<i>n</i> -hexano	341.88	507.60	29.85	86.18
5	P	<i>n</i> -heptano	371.58	540.20	27.04	100.20
6	P	<i>n</i> -octano	398.83	568.70	24.57	114.23
7	P	<i>n</i> -nonano	423.97	594.60	22.60	128.26
8	P	<i>n</i> -decano	447.31	617.70	20.82	142.28
9	P	<i>n</i> -undecano	469.08	639.00	19.25	156.31
10	P	<i>n</i> -dodecano	489.47	658.00	17.96	170.33
11	P	<i>n</i> -tridecano	508.62	675.00	16.58	184.36
12	P	<i>n</i> -tetradecano	526.73	693.00	15.49	198.39
13	P	<i>n</i> -pentadecano	543.84	708.00	14.61	212.41
14	P	<i>n</i> -hexadecano	560.01	723.00	13.82	226.44
15	P	<i>n</i> -heptadecano	575.30	736.00	13.22	240.47
16	P	<i>n</i> -octadecano	589.86	747.00	12.53	254.49
17	I	isobutano	261.43	407.80	35.92	58.12
18	I	neopentano	282.65	433.80	31.54	72.15
19	I	isopentano	300.99	460.40	33.36	72.15
20	I	2,2-dimetilbutano	322.88	489.00	30.59	86.18
21	I	2,3-dimetilbutano	331.13	500.00	31.09	86.18
22	I	2-metilpentano	333.41	497.70	30.00	86.18
23	I	3-metilpentano	336.42	504.60	30.79	86.18
24	I	2,2-dimetilpentano	352.34	520.50	27.34	100.20
25	I	2,4-dimetilpentano	353.64	519.80	27.04	100.20
26	I	3,3-dimetilpentano	359.21	536.40	29.11	100.20
27	I	2,3-dimetilpentano	362.93	537.30	28.72	100.20
28	I	2-metilhexano	363.20	530.40	27.04	100.20
29	I	3-metilhexano	365.00	535.20	27.73	100.20
30	I	2,2,4-trimetilpentano	372.39	543.80	25.36	114.23
31	I	2,2-dimetilhexano	379.99	549.80	24.97	114.23
32	I	2,5-dimetilhexano	382.26	550.00	24.57	114.23
33	I	2,4-dimetilhexano	382.58	553.50	25.27	114.23
34	I	3,3-dimetilhexano	385.12	562.00	26.15	114.23
35	I	2,3,4-trimetilpentano	387.00	566.00	26.94	114.23
36	I	2,3-dimetilhexano	388.76	563.50	25.96	114.23
37	I	2-metilheptano	390.80	559.70	24.67	114.23
38	I	4-metilheptano	390.86	561.70	25.07	114.23
39	I	3,4-dimetilhexano	390.88	568.80	26.55	114.23
40	I	3-metilheptano	392.08	563.60	25.17	114.23
41	I	2,2-dimetilheptano	405.84	576.70	23.19	128.26
42	I	2,6-dimetilheptano	408.36	579.00	22.70	128.26
43	I	4-metiloctano	415.59	587.65	23.09	128.26

Tabla 6.3 (Continuación)

44	I	2-metiloctano	416.43	582.80	22.80	128.26
45	I	3-metiloctano	417.38	590.15	23.09	128.26
46	I	5-metilnonano	438.30	610.00	21.32	142.28
47	I	4-metilnonano	438.85	610.00	21.32	142.28
48	I	2-metilnonano	440.15	610.00	20.92	142.28
49	I	3-metilnonano	440.95	613.00	21.32	142.28
50	A	benceno	353.24	562.05	48.31	78.11
51	A	tolueno	383.78	591.75	40.54	92.14
52	A	etilbenceno	409.35	617.15	35.62	106.17
53	A	p-xileno	411.51	616.20	34.65	106.17
54	A	m-xileno	412.27	617.00	34.95	106.17
55	A	o-xileno	417.58	630.30	36.83	106.17
56	A	<i>n</i> -propilbenceno	432.39	638.35	31.58	120.19
57	A	1,2,4-trimetilbenceno	442.53	649.10	31.90	120.19
58	A	<i>n</i> -butilbenceno	456.46	660.50	28.52	134.22
59	A	naftaleno	491.14	748.40	39.97	128.17
60	N	ciclopentano	322.40	511.70	44.51	70.13
61	N	metilciclopentano	344.96	532.70	37.40	84.16
62	N	ciclohexano	353.87	553.80	40.27	84.16
63	N	c-1,3-dimetilciclopentano	363.92	551.00	34.00	98.19
64	N	t-1,3-dimetilciclopentano	364.88	553.00	34.00	98.19
65	N	t-1,2-dimetilciclopentano	365.02	553.15	34.00	98.19
66	N	metilciclohecano	374.08	572.10	34.34	98.19
67	N	etilciclopentano	376.62	569.50	33.56	98.19
68	N	cicloheptano	391.94	604.20	37.70	98.19
69	N	1,4-dimetilciclohexano	397.47	598.15	29.00	112.21
70	O	1-buteno	266.90	419.50	39.67	56.11
71	O	1-penteno	303.11	464.80	35.13	70.13
72	O	1-hexeno	336.63	504.00	31.68	84.16
73	O	1-hepteno	366.79	537.30	28.82	98.19
74	O	1-octeno	394.44	567.00	26.45	112.21
75	O	1-noneno	420.02	594.00	23.00	126.24

Por otro lado, los compuestos oxigenados seleccionados para estudiar en este trabajo de tesis son los presentados por Marvin y col. [30] y Christensen y col. [16] como biocombustibles adecuados para mezclas con gasolinas. En la Tabla 6.4 se listan los 16 compuestos oxigenados incluidos en la base de datos para los cuales se dispone de parámetros de los grupos funcionales que contienen sus moléculas para describirlos con la ecuación GCA-EoS.

Tabla 6.4 Compuestos oxigenados (X) incluidos en el base de datos de biocombustibles [16,30]

Identificación	Compuesto	NBP (K)	T_c (K)	P_c (bar)	d_c (cm mol ^{-1/3})	PM (g/mol)
1	furano	304.50	490.15	54.28	4.047	68.07
2	MTBE	328.35	497.10	33.85	4.643	88.15
3	metanol	337.85	512.50	79.78	3.153	32.04
4	2-metilfurano	338.90	528.00	46.58	4.392	82.10
5	ETBE	345.95	514.00	30.00	4.976	102.17
6	etanol	351.44	514.00	60.57	3.588	46.07
7	3-metilfurano	360.00	528.00	46.58	4.493	82.10
8	2,5-dimetilfurano	366.80	559.00	41.07	4.718	96.13
9	2,3-dimetilfurano	367.70	559.00	41.07	4.793	96.13
10	1-propanol	370.35	536.80	51.01	4.030	60.10
11	2-metil-1-propanol	380.81	547.80	42.39	4.398	74.12
12	1-butanol	390.81	563.00	43.56	4.400	74.12
13	2-metil-1-butanol	401.85	575.40	38.88	4.729	88.15
14	3-metil-1-butanol	404.35	577.20	38.79	4.706	88.15
15	1-pentanol	410.95	588.10	38.46	4.739	88.15
16	1-hexanol	430.55	610.30	33.72	5.034	102.17

Además de un modelo termodinámico predictivo, se requiere para el cálculo de propiedades de algoritmos robustos, esto es, de buena convergencia a soluciones reales y en tiempos cortos. A diferencia de los datos de equilibrio medidos para una muestra aislada obtenidos en laboratorios bajo condiciones controladas que garanticen la calidad de los mismos, las propiedades de volatilidad de combustibles discutidas anteriormente son el resultado de ensayos prácticos en la industria, muy útiles para caracterizar gasolinas y su desempeño, pero que no es posible simular con una rutina flash convencional.

A continuación, se presentan los métodos de cálculo desarrollados para simular curvas de destilación y la PVR de mezclas de combustibles convencionales con biocombustibles. Se utilizan como base para el cálculo de equilibrio entre fases los paquetes disponibles en el grupo: GCAFlashFrac de cálculo flash líquido-vapor multicomponente cuyo algoritmo sigue los lineamientos propuesto por Michelsen y Mollerup [31,32] y la rutina GCABatch de cálculo de destilación batch con el enfoque propuesto por Galíndez y Fredenslund [33] y Christiansen y col. [34]. Ambos paquetes cuentan con la GCA integrada en las subrutinas termodinámicas.

Para desarrollar los métodos de simulación de curvas de destilación y PVR se utilizó como base el trabajo realizado por Soria en su tesis doctoral [35] al mismo tiempo que fue necesario comprender en detalle los procedimientos experimentales de obtención de ambas propiedades, motivo por el cual en primer lugar se describen los lineamientos fijados por las normas que las regulan.

4.1. Simulación de presión de vapor Reid (PVR)

Como se mencionó anteriormente, la presión de vapor Reid es la presión ejercida por una mezcla a 37.8°C y a una relación vapor-líquido igual a 4 en volumen. La norma ASTM D323 es el ensayo original para medir la PVR de un combustible. Este test no es adecuado para combustibles que contienen aditivos oxigenados debido a la posible presencia de agua durante el ensayo. Por este motivo, en la norma ASTM D4814 se indica el ensayo ASTM D5191 para determinar la PVR.

Andersen y col. [20] presentan una discusión detallada de cómo han evolucionado en el tiempo los procedimientos experimentales y el equipamiento descrito en las normas ASTM para determinar la PVR y su impacto sobre la precisión y velocidad de adquisición de éste dato. El método ASTM D6378 es interesante ya que excluye la contribución a la presión de vapor ejercida por aire disuelto en la muestra y ha sido aprobado como método alternativo para medir la PVR en la norma ASTM D4814. Los autores indican que ambas mediciones sólo difieren en un valor constante de 1.027 kPa. Por ejemplo, la presión de vapor seca equivalente (PVSE) es la PVR determinada por la norma D5191 y se diferencia por un factor constante de la presión de vapor calculada a partir de la norma ASTM D6378 (VP_4). La reproducibilidad del ensayo ASTM D6378 es de 1.63 kPa.

Los métodos disponibles para determinar la PVR utilizan una relación vapor/líquido (V/L) definida. La presión de vapor es independiente de la relación V/L para un compuesto puro; sin embargo, esto no es cierto para mezclas como lo son los combustibles. El impacto de los compuestos livianos en la presión de vapor es muy alto aun cuando se encuentran en pequeñas cantidades. Sin embargo, al incrementarse el cociente V/L este efecto disminuye [20]. Además, la PVR

difiere de la presión de vapor de la mezcla (TVP, por las siglas en inglés de *True Vapor Pressure*) debido a que la segunda corresponde a la aparición de la primera burbuja de vapor.

El modelo más simple para calcular la PVR es el propuesto en los trabajos de Yunus y col. [36] y Dahmen y Marquardt [10]. Ambos trabajos incluyen esta propiedad como especificación del problema de diseño de blends y la aproximan como la presión de burbuja de la mezcla calculada con el modelo termodinámico UNIFAC. Dahmen y Marquardt estiman que el error asociado a esta aproximación puede ser de hasta 10 kPa.

Greenfield y col. [37] proponen un procedimiento de cálculo flash a la temperatura del ensayo, iterando con el valor de la presión hasta lograr el cociente $V/L = 4$ establecido por la norma. En este caso, los autores utilizan el modelo termodinámico UNIFAC y para el cálculo de la densidad molar de la fase vapor la ecuación Virial.

En el trabajo de Hatzioannidis y col. [38] determinan experimentalmente presiones de vapor de una gasolina base y de sus blends con una serie de compuestos oxigenados que incluyen alcoholes, éteres, cetonas, entre otros. La presión medida no es directamente la PVR sino que aplican una correlación para estimarla. Los autores modelan la PVR de las mezclas con UNIFAC y lógicamente obtienen mayores desviaciones en aquellas mezclas capaces de formar uniones tipo puente de hidrógeno, por este motivo destacan la importancia de contar con modelos termodinámicos que describan las interacciones de tipo asociativas de forma específica.

El modelo propuesto por Vazquez-Esparragosa y col. [39] no considera aire ni agua disueltos, utilizan la ecuación de estado SRK y el cálculo flash es iterativo en fracción vaporizada. Los autores proponen corregir el volumen del vapor por la expansión de la fase líquida a lo largo del ensayo.

En este trabajo de tesis, la VP_4 se calcula con la rutina GCAFlashFrac cuyo paquete termodinámico incluye al modelo GCA-EoS y los algoritmos de cálculo flash especificando alimentación (\mathbf{z}), la

fracción vaporizada molar (V/F) y $T = 310.95$ K. Las ecuaciones para el cálculo flash (6.3 y 6.4) son las propuestas por Michelsen y Mollerup [31,32].

$$F_i = \ln K_i + \ln \hat{\phi}_i^V - \ln \hat{\phi}_i^L = 0 \quad (i = 1 \dots NC) \quad 6.3$$

$$F_{NC+1} = \sum_{i=1}^{NC} y_i - \sum_{i=1}^{NC} x_i = 0 \quad 6.4$$

donde $\hat{\phi}_i^V$ y $\hat{\phi}_i^L$ son los coeficientes de fugacidad el componente i en la mezcla, y K_i su coeficiente de distribución. Las fracciones molares en el líquido y vapor, x_i e y_i , se obtienen a partir de:

$$x_i = \frac{z_i}{1 - (K_i - 1) \frac{V}{F}} \quad 6.5$$

$$y_i = K_i x_i \quad 6.6$$

en donde z_i es la fracción molar alimentada del componente i .

Como para el cálculo de la PVR se requiere que $\frac{V}{L} = 4$ (vol.), el cálculo flash se vuelve iterativo.

Para inicializarlo se propone una presión, generalmente la experimental, y una fracción vaporizada molar calculada a partir del cociente $\frac{V}{L}$ (molar) por medio de la ecuación 6.7.

$$\frac{V}{F} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{V}{L}(\text{molar})\right)^{-1}\right]} \quad 6.7$$

Como primera aproximación se utiliza $\frac{V}{L}(\text{molar}) = 4$. Luego de cada calculo flash, se actualiza la fracción vaporizada molar a partir de los volúmenes molares del líquido (v_L) y vapor (v_V) manteniendo $\frac{V}{L} = 4$ (vol.) según la ecuación 6.8.

$$\frac{V}{L}(\text{molar}) = \frac{V}{L}(\text{vol.}) \cdot \frac{v_L}{v_V} = \frac{4 \cdot v_L}{v_V} \quad 6.8$$

Cuando la diferencia entre dos presiones consecutivas es menor a 10^{-4} bar, el cálculo se detiene y esa presión se reporta como PVR.

Para validar el modelo propuesto se utilizan datos experimentales de PVR de cuatro gasolinas de composición conocida publicados por Greenfield y col. [37]. En la Tabla 6.5 se muestran los datos experimentales (respetando la nomenclatura empleada por los autores) y la calidad de predicción obtenida con la GCA-EoS. Como puede observarse, salvo en el primer caso, en el que la desviación respecto del valor experimental es de 2.5 kPa, la GCA-EoS predice la PVR con desvíos menores al 2%.

Tabla 6.5 Validación del procedimiento de cálculo de la PVR con datos experimentales de gasolinas de composición conocida [37]

Combustible	Experimental (kPa)	GCA-EoS (kPa)	Error Absoluto (kPa)	Error Relativo (%)
Synfuel	44.8	42.3	2.53	5.6
Reddy SYNGAS	68.6	69.9	1.34	2.0
Indolene	58.6	59.5	0.92	1.6
Hesitation Fuel	48.3	48.2	0.10	0.2

El error relativo promedio que obtienen Greenfield y col. [37] con su modelo, descrito anteriormente, es del 3.8%, mientras que con la GCA-EoS se tiene un 2.3%. Esto no es una diferencia sustancial; sin embargo, el mayor potencial de utilizar la GCA-EoS se visualiza en mezclas con biocombustibles oxigenados capaces de asociar.

Vazquez-Esparragosa y col. [39] también validan el modelo propuesto haciendo uso de datos experimentales publicados en la literatura [40] para una mezcla de composición conocida. El error relativo promedio que obtienen los autores con su modelo es similar al que se comete con el modelo propuesto en este capítulo: 1.4% y 1.3% respectivamente. También se dispone de datos experimentales de PVR de una gasolina liviana provistos por la empresa TGS. El valor experimental reportado es de 94.04 kPa mientras que la GCA-EoS predice una PVR de 92.87 kPa, lo que representa un error relativo del 1.24%.

4.2. Simulación de curvas de destilación

La norma ASTM D86 fija estándares sobre la destilación a presión atmosférica de productos derivados del petróleo utilizando una unidad de destilación batch de escala laboratorio. Esta indica que una muestra de 100 mL de combustible se calienta en un matraz por medio de una resistencia eléctrica o un mechero Bunsen a presión atmosférica hasta lograr la evaporación de la muestra. Se debe asegurar un caudal de evaporación constante de 4 a 5 mL/min. En el tope del matraz se coloca un termómetro que registra la temperatura del vapor ascendente. Este vapor es condensado en un tubo sumergido en baño térmico que descarga en un cilindro graduado, donde se determina el volumen de combustible recuperado cada intervalos de 5 mL. En la Figura 6.8 se presenta un esquema del dispositivo experimental que se incluye en la norma ASTM D86.

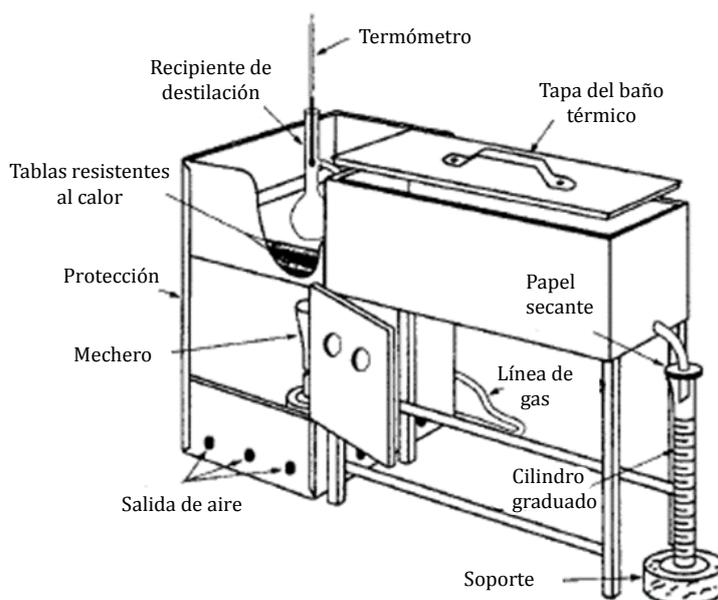


Figura 6.8 Esquema del dispositivo experimental para medir curvas de destilación de acuerdo con la norma ASTM D86 [41].

Según el procedimiento experimental detallado, el punto inicial de la curva de destilación, también conocido como IBP (por la sigla en inglés de *Initial Boiling Point*), corresponde a la temperatura del vapor cuando la primera gota de condensado es recuperada en el cilindro receptor.

Por otro lado, el punto final de la curva, usualmente denominado EP (por la sigla en inglés de *End Point*), se define como la máxima temperatura del vapor registrada durante el ensayo.

En numerosos trabajos [42–44] se concluye que el ELV no es adecuadamente capturado por la destilación ASTM D86 debido principalmente a la ubicación del termómetro y a la determinación del volumen recuperado en lugar del volumen evaporado. Este hecho dificulta la recopilación de datos de equilibrio a lo largo de la curva de destilación y la posibilidad de modelarlos de forma precisa, haciendo uso sólo de modelos termodinámicos. Esto ha motivado el desarrollo de ensayos experimentales alternativos que se detallan a continuación.

La curva que representa los puntos de ebullición verdaderos (TBP por las siglas en inglés de *True Boiling Point*) consiste en una destilación batch de 15 etapas y con reflujo igual a 5. Este ensayo descrito en la norma ASTM D2892, es costoso y lleva tiempo por lo que no resulta adecuado para ensayos de rutina. Por este motivo, la curva ASTM D86 es la que comúnmente se reporta para combustibles. Hoffman [45] propone en su trabajo un método para calcular la curva TBP a partir de la curva ASTM D86 y viceversa. Sin embargo, el mismo es válido sólo para hidrocarburos, sin aditivos oxigenados, por lo que no resulta una alternativa adecuada para el diseño de combustibles avanzados.

Bruno [46] propone un método experimental alternativo llamado curva de destilación avanzada, ADC (por la sigla en inglés de *Advanced Distillation Curve*) para determinar la curva de destilación de combustibles de forma más precisa y obtener información adicional del mismo ensayo. La modificación más radical que hacen al ensayo ASTM D86 es la ubicación de la termocupla de forma tal que la temperatura medida corresponda a un punto de equilibrio y pueda ser modelada por ecuaciones de estado. En el test ASTM D86 la temperatura es medida en el vapor de salida mientras que en la ADC la misma es registrada en el seno del líquido. Bruno [46] también modifica el mecanismo de calentamiento del hervidor utilizando una camisa calefactora de aluminio y el cilindro receptor del destilado de forma de disminuir cualquier reflujo por paredes frías y reducir imprecisiones en las mediciones de volumen. También incorporan mediciones de

composición en el líquido destilado, de forma de obtener mayor cantidad de información a partir del ensayo. El IBP lo define como la temperatura a la cual el vapor comienza a ascender en el hervidor. Varios autores [46–52] realizaron mediciones de ADC de una amplia variedad de combustibles desde simple alcanos, gasolinas, gasolinas con metanol o butanol, combustibles de aeronaves, combustibles de turbinas de gas, diesel, diesel con aditivos oxigenados, biodiesel, etc.

Más tarde, Ferris y Rothamer [44] proponen una metodología experimental de medición de Curvas de Destilación de *Equilibrio* (EEDC por las siglas en inglés de *Experimental Equilibrium Distillation Curve*), como alternativa a la ASTM D86 y a la ADC. Las principales diferencias con el ensayo ASTM D86 son la definición del IBP y la consideración de una retención dinámica (*holdup*) inherente a las mediciones realizadas de acuerdo con el procedimiento experimental detallado por la norma. Los autores registran experimentalmente la temperatura del líquido en función del tiempo a lo largo de la destilación y detectan el IBP como el punto de inflexión en la curva temperatura vs. tiempo. La retención dinámica es definida como la diferencia entre el volumen evaporado y el volumen recuperado en el cilindro y los autores lo asumen constante a lo largo de la destilación. Esta suposición es válida para mezclas de compuestos que poseen un punto de ebullición similar. Los autores encuentran que la retención dinámica depende, de forma compleja, de la temperatura y dimensiones del tubo condensador y de la composición de la mezcla. Finalmente, el EP de la curva EEDC coincide con el EP definido por la norma ASTM D86, es decir corresponde a la máxima temperatura del vapor durante el ensayo.

Varios autores han propuesto el modelado matemático riguroso tomando en cuenta la dinámica de la transferencia de calor y masa, en lugar de considerar solamente las condiciones de equilibrio. El primer modelo matemático de la curva ASTM D86 fue propuesto por Greenfield [37] cuyo modelo incluye los balances de energía y materia de una destilación no estacionaria de dos etapas de forma de considerar el reflujo en el equipo experimental. A su vez, el modelo termodinámico utilizado es UNIFAC. Por otra parte, mediante ecuaciones de un tanque agitado continuo describe el efecto del aire contenido en el hervidor antes de iniciar el ensayo. El sistema de

ecuaciones diferenciales resultante es de índice dos por lo que presenta problemas para ser resuelto con métodos numéricos estándar. Otro inconveniente de este enfoque es el uso de correlaciones para describir la transferencia de calor y la necesidad de conocer parámetros del equipo experimental empleado durante la terminación de la curva. Más tarde Eckcer y Vanek [53] proponen un modelo similar modificando el balance de energía que permite reducir el índice del sistema de ecuaciones. Los autores utilizan NRTL como modelo termodinámico para la fase líquida y asumen un flujo de calor constante durante la destilación. A partir de este trabajo otras formulaciones alternativas como las propuestas por Fraga [54] y Bueno [55] permitieron obtener resultados satisfactorios.

Huber y col. [56] presentan un modelo de la ADC con la versión reducida de la ecuación de estado de Spang-Wagner [57]. En la alternativa propuesta [56], se modela la curva como una destilación Rayleigh, despreciando los efectos de transferencia de calor y masa. Para lograr una mejor predicción de la curva de destilación de mezclas equimolares de *n*-decano y *n*-tetradecano, los autores trasladan horizontalmente la curva calculada un valor constante de fracción volumétrica evaporada. Justifican este traslado por el tiempo que le toma a un volumen que es vaporizado en la superficie del fluido en el hervidor (donde se mide la temperatura) atravesar el condensador y llegar hasta el recipiente donde se colecta el destilado. Así, los autores proponen desplazar la curva de destilación una fracción de volumen constante específica para cada aparato experimental y consistente con el caudal másico a través del aparato.

El modelado de la curva que proponen Ferris y Rothamer [44] también consiste en resolver el sistema de ecuaciones descrito por una destilación Rayleigh. En este caso particular, asumen ideal la fase vapor mientras que la no-idealidad en fase líquida es determinada con el modelo UNIFAC. El volumen evaporado en cada etapa se determina a partir de la densidad de los compuestos asumiendo mezclado ideal. El modelo propuesto logra describir correctamente la curva de destilación de equilibrio propuesta en el mismo trabajo.

En esta tesis se elige trabajar con la curva de destilación ASTM D86, aun conociendo sus debilidades, debido a que es el dato que se reporta con mayor frecuencia en la literatura y con el que trabaja el sector industrial. La destilación ASTM D86 se modela como una destilación batch de una única etapa sin reflujo, lo que equivale a una destilación Rayleigh. Para este fin se hace uso del programa GCABatch, cuyo algoritmo incluye como paquete termodinámico a la GCA-EoS.

El programa GCABatch modela la destilación en estado no estacionario como una sucesión de destilaciones en estado estacionario de corta duración [33]. Para cada intervalo de tiempo, la solución es llevada a cabo por un algoritmo de destilación continua convencional [34]. En la Figura 6.9 se muestra un esquema del sistema propuesto para simular destilaciones batch.

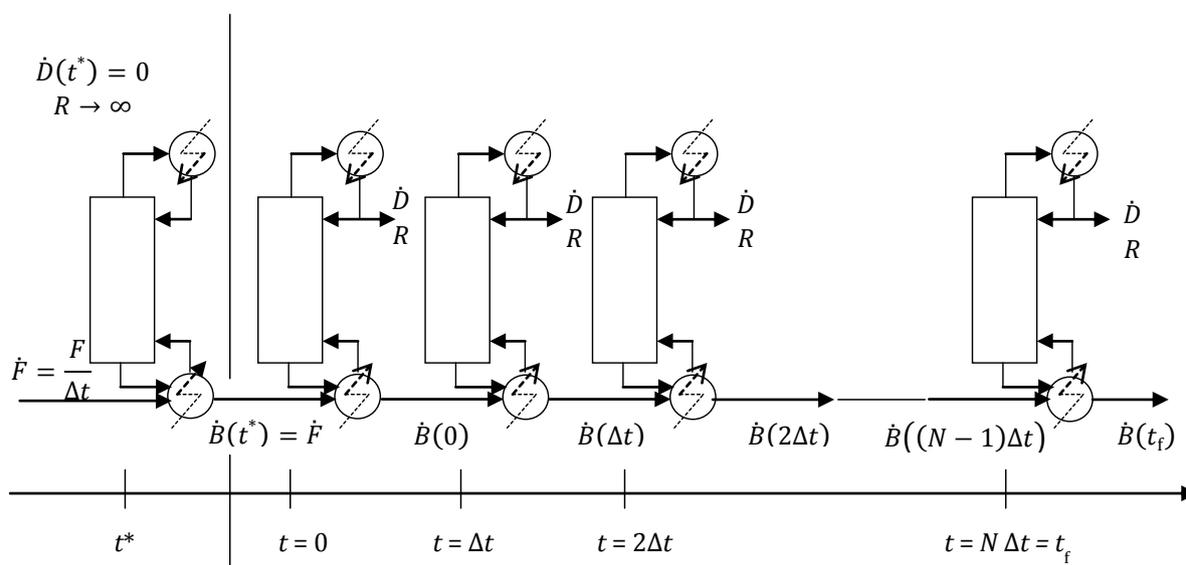


Figura 6.9 Esquema para cálculo de destilación batch como sucesión de destilaciones en estado estacionario de corta duración.

La principal ventaja del esquema de sucesión de estados estacionarios frente a la resolución del sistema completo de ecuaciones algebraico-diferenciales se halla en la drástica reducción del uso de procesador y tiempos de cómputo, sin sacrificar precisión en los resultados [33]. La suposición fundamental que permite aplicar este enfoque es que los cambios en los perfiles térmicos y de composición son mucho más rápidos que el cambio en composición del hervidor. Esta suposición es válida siempre que la cantidad de líquido acumulada en la columna y condensador

sea mucho menor que la masa remanente en el hervidor, es decir *holdup dinámico* despreciable en el equipo. Este hecho puede influir en las predicciones sobre el final de la curva.

El cálculo comienza con una simulación en estado estacionario a reflujo infinito ($t = t^*$ y $R \rightarrow \infty$), en la cual se hace una estimación inicial de los perfiles internos de temperatura y composición. En esta etapa no hay destilado ($\dot{D}(t^*) = 0$) y la alimentación es igual a la salida por fondo. El caudal de entrada es evaluado como

$$\dot{F} = \frac{F}{\Delta\tau} \tag{6.9}$$

Donde F es la masa total alimentada a la columna, τ es el tiempo relativo adimensional (t/t_f) y $\Delta\tau$ corresponde al intervalo de tiempo adimensional entre destilaciones continuas sucesivas. Este parámetro debe ser lo suficientemente pequeño para que la aproximación sea correcta y no demasiado pequeño de modo de evitar cálculos innecesarios que consumen tiempo. Se modelaron numerosas curvas de distintas gasolinas y se observó que un valor de $\Delta\tau$ entre 0.01 y 0.03 resulta adecuado.

Al comenzar la destilación, cada fondo de la columna es alimentado en el hervidor la siguiente columna donde se efectúa una nueva simulación de estado estacionario hasta completar la simulación. El caudal de fondo, \dot{B} , marca la cantidad de remanente calculada como se indica en la ecuación 6.10.

$$B = \dot{B}\Delta t \tag{6.10}$$

con

$$\dot{B} = \dot{F} - \dot{D} \tag{6.11}$$

El porcentaje evaporado se calcula a partir del remanente en el hervidor en cada etapa. El primer remanente, cuando el porcentaje evaporado es 0, se guarda como valor de referencia para calcular el porcentaje evaporado a medida que avanza la destilación (6.12). Como el programa GCABatch realiza los cálculos en masa, cada uno de los remanentes máxicos se convierte a vo-

lumen utilizando la densidad, considerando su variación con la temperatura y la composición del líquido remanente en el hervidor.

$$\%evaporado(i) = \left(1 - \frac{B_{vol}(i)}{B_{vol}(0)}\right) \cdot 100 \quad 6.12$$

La metodología propuesta es equivalente a calcular el porcentaje evaporado en función del destilado expresado en volumen a partir de la densidad a la temperatura ambiente y utilizando como referencia el remanente inicial también a la temperatura ambiente.

En la Tabla 6.6 se listan a modo de resumen las especificaciones necesarias para efectuar el cálculo de la curva de destilación utilizando el programa GCABtach.

Tabla 6.6 Condiciones destilación batch para simular la CD según ASTM D86

Número de platos	1
Reflujo (R)	0
D (g)	$0.985 \times$ masa total alimentada
$\Delta\tau$	0.01 - 0.03
τ_{final}	1
Condensador	Total
Inicialización del cálculo	Perfil de composiciones a reflujo infinito

En el trabajo de Greenfield y col. [37] se presentan datos experimentales de curvas de destilación de gasolinas de composición conocida por lo que resultan de gran utilidad para validar el método de cálculo propuesto en este capítulo. En la Tabla 6.7 se presentan las composiciones de las gasolinas utilizadas por los autores.

Tabla 6.7 Composición en masa de las gasolinas utilizadas para validar el modelo de cálculo de curva de destilación ASTM D86 [37]

Compuesto / % molar	Synfuel	Reddy SYNGAS	Indolene	Hesitation Fuel	Synfuel + MTBE	Synfuel + EtOH
Etanol	-	-	-	-	-	10.47
<i>n</i> -butano	-	-	4.69	2.66	-	-
ciclopentano	-	5.00	-	-	-	-
isopentano	17.03	20.00	13.30	12.95	14.49	15.24
<i>n</i> -pentano	-	20.00	-	-	-	-
ciclo hexano	24.23	-	18.93	18.43	20.62	21.67
1-hexeno	-	5.00	-	-	-	-
MTBE	-	-	-	-	14.91	-
tolueno	17.35	18.00	18.24	13.19	14.76	15.52
etil benceno	12.72	-	14.62	11.19	10.82	11.38
2,2,4-trimetilpentano	19.11	20.01	14.93	14.53	16.26	17.09
<i>n</i> -octano	-	5.00	-	-	-	-
1,2,3-trimethylbenceno	-	6.99	-	-	-	-
naftaleno	1.08	-	3.18	5.38	0.93	1.05
<i>n</i> -decano	8.49	-	12.10	21.68	7.22	7.59

Las curvas de destilación predichas con la GCA-EoS para algunas de las gasolinas junto a los datos experimentales se muestran en las Figuras 6.10 y 6.11.

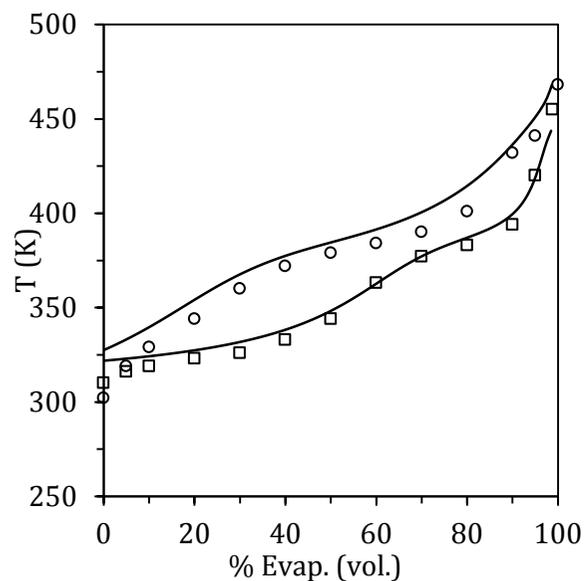


Figura 6.10 Curvas de destilación de gasolinas (\square) Reddy SYNGAS, (\circ) Indolene. Símbolos: datos experimentales [37]. Líneas: simulación predicha con GCA-EoS.

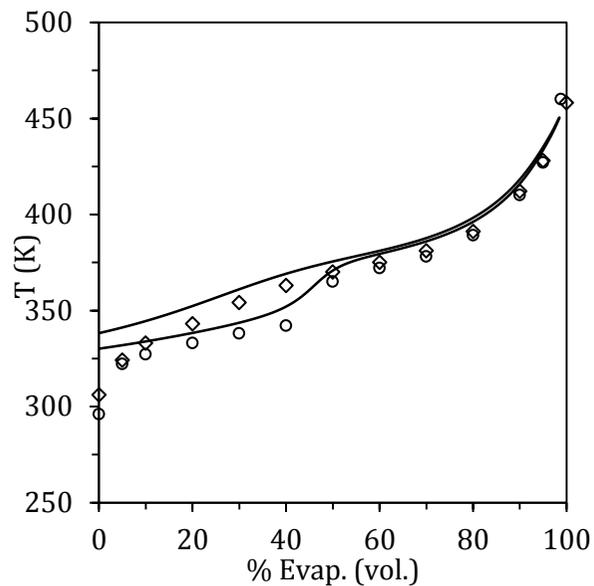


Figura 6.11 Curvas de destilación de gasolina (\diamond) synfuel, (\circ) synfuel + etanol 10% vol. Símbolos: datos experimentales [37]. Líneas: simulación predicha con GCA-EoS.

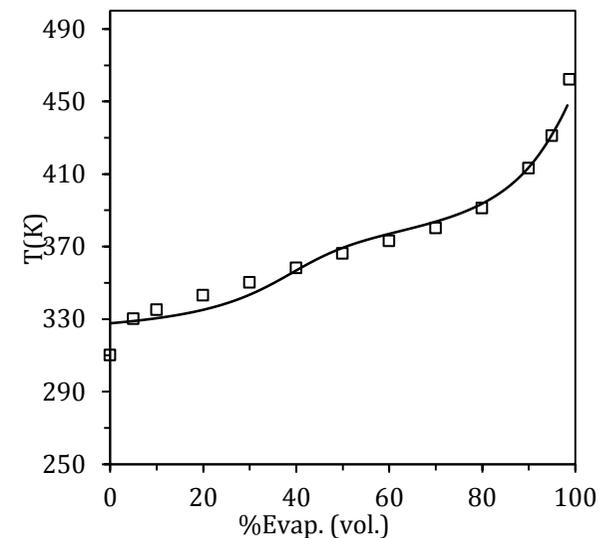


Figura 6.12 Curva de destilación del blend de Synfuel con metil *tert*-butil éter al 15% vol. Símbolos: datos experimentales [37]. Líneas: simulación predicha con GCA-EoS

Como puede observarse en la Figura 6.10 se logra una predicción cualitativa de las curvas de destilación de las gasolinas base, presentando las mayores desviaciones en los primeros puntos de las mismas. En la Figura 6.11 se puede notar que el modelo es capaz de predecir correctamente el efecto cualitativo de agregar etanol sobre la curva de destilación del combustible base. Finalmente la Figura 6.12 muestra que también se logra una buena descripción de la curva de destilación del blend de Syfuel con metil *tert*-butil éter, con menor precisión hacia el final de la curva.

También se dispone de información experimental de la curva de destilación de gasolinas comercializadas por la empresa Transportadora de Gas del Sur ubicada en General Daniel Cerri (TGS), Bahía Blanca. El laboratorio brindó amablemente información detallada de la composición de la gasolina, su curva de destilación y la presión de vapor Reid de la misma. En este caso a diferencia de las gasolinas presentadas anteriormente, se dispone de un análisis de cromatografía gaseosa según la norma ASTM D6730. Incluyendo aquellos compuestos que poseen una concentración igual o superior al 0.1 % en peso se tiene una mezcla de 29 compuestos que representa un 98.14 % de la composición total de la muestra. en la Tabla 6.8 se muestra la composición normalizada de la gasolina utilizada para los cálculos de la curva de destilación.

Tabla 6.8 Composición estimada de la gasolina de TGS utilizada para validar el modelo de cálculo de la curva de destilación ASTM D86

Compuesto	%peso	%mol
2,2-dimetil hexano	0.001	0.001
2,2-dimetil pentano	0.002	0.002
etil ciclopentano	0.002	0.002
1 <i>t</i> ,3-dimetil ciclopentano	0.003	0.002
1 <i>c</i> ,3-dimetil ciclopentano	0.003	0.002
2,4-dimetil pentano	0.003	0.002
2-metil heptano	0.003	0.002
2,3-dimetil pentano	0.003	0.003
<i>n</i> -butano	0.004	0.005
1 <i>t</i> ,2-dimetil ciclopentano	0.004	0.003
3-metil heptano	0.004	0.003
<i>n</i> -octano	0.005	0.003
2,2-dimetil propano	0.005	0.006
tolueno	0.005	0.005
benceno	0.009	0.009
3-metil hexano	0.012	0.009
ciclopentano	0.012	0.013
2-metil hexano	0.013	0.010
2,2-dimetil butano	0.013	0.012
2,3-dimetil butano	0.014	0.013
metil ciclohexano	0.021	0.017
<i>n</i> -heptano	0.023	0.018
ciclohexano	0.026	0.024
metil ciclopentano	0.029	0.026
3-metil pentano	0.036	0.033
2-metil pentano	0.069	0.062
<i>n</i> -hexano	0.087	0.079
<i>n</i> -pentano	0.278	0.300
<i>i</i> -pentano	0.310	0.335

La Figura 6.13 muestra el desempeño del modelo para la predicción de la curva de destilación de la gasolina de TGS. Cabe destacar que los datos proporcionados por la empresa corresponden a un análisis de rutina de un laboratorio de la planta fraccionadora de gas natural. En este caso puede observarse que existe nuevamente una desviación de alrededor 7 K en el primer punto inicial de la curva y de casi el doble en el punto final de la misma.

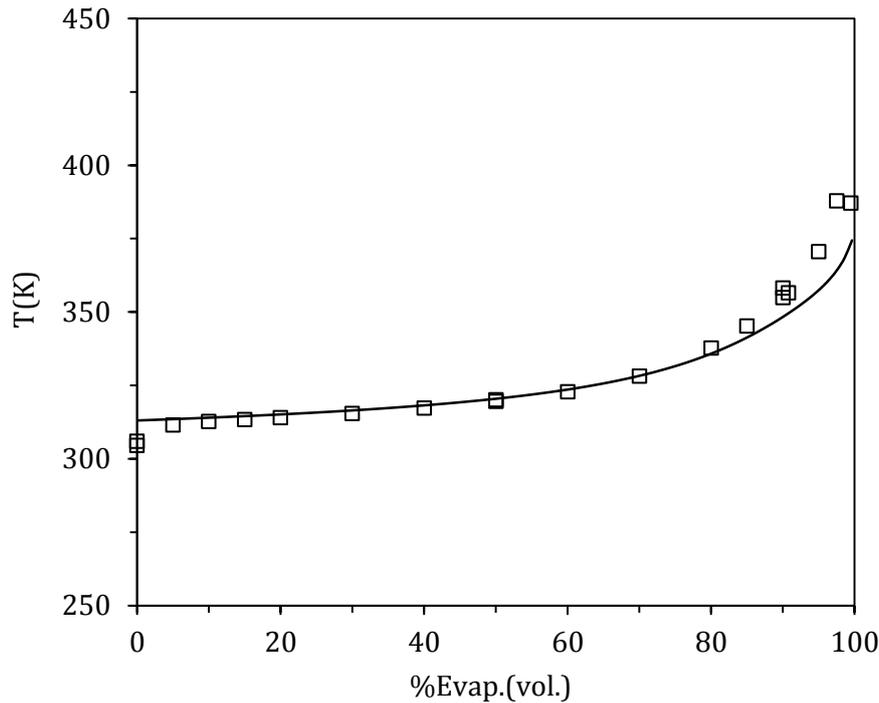


Figura 6.13 Curva de destilación de la gasolina TGS. Símbolos: datos experimentales [29], línea: predicción con la GCA-EoS.

En general, el primer punto de la curva de destilación es difícil de estimar con precisión. La diferencia que existe entre el punto inicial de ebullición medido al momento de la aparición de la primera gota de líquido en el cilindro receptor y la temperatura medida al momento del inicio de la ebullición sostenida determinada por visualización durante el ensayo varía entre 7 a 13 K. También es importante destacar que para cada tipo de fluido analizado se debe seleccionar un perfil de calentamiento pre-programado en el equipo que influirá en este punto [54].

Debido a que en el ensayo experimental, durante el calentamiento del equipo, puede existir un reflujo que no es posible conocer a priori, una opción para mejorar la descripción del IBP es incluir en la simulación un pequeño reflujo y por ende una etapa extra de equilibrio. En la Figura 6.14 se observa el efecto que tiene el agregado del reflujo en la predicción de la curva de destilación.

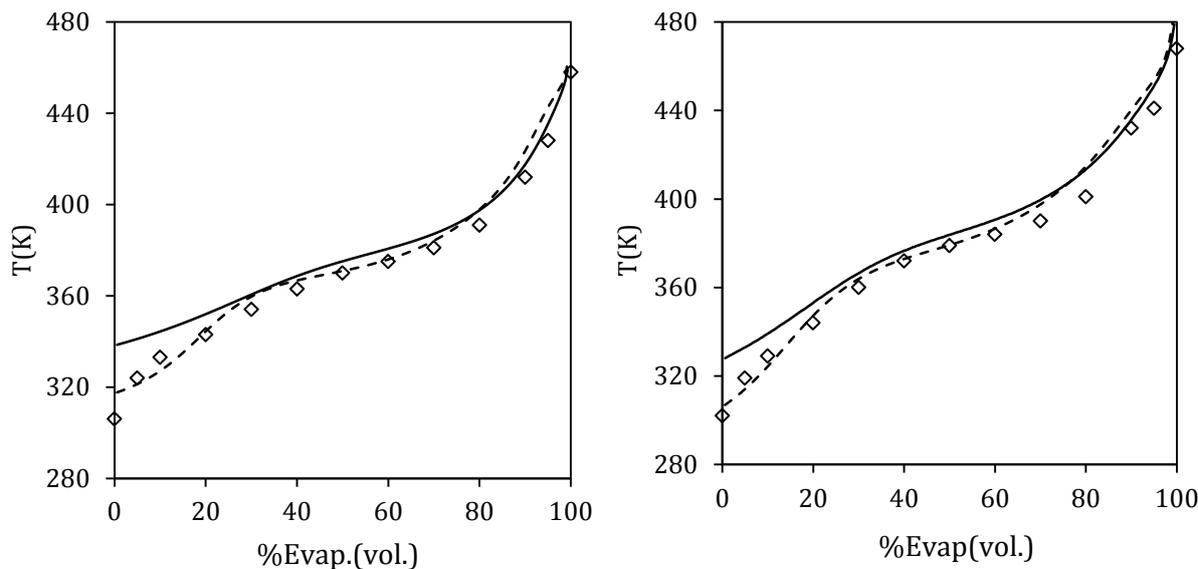


Figura 6.14 Curva de destilación de (a) Synfuel y (b) Indolene. Símbolos: datos experimentales [37] Líneas: simulación de la curva de destilación predicha con la GCA-EoS (línea llena sin reflujo y líneas punteada: (a) $R=1$ y (b) 0.35).

Como se observa en la Figura 6.14, es posible mejorar sustancialmente la predicción de los primeros puntos de la curva de destilación incluyendo reflujo en la simulación. Lamentablemente, esta mejora viene incluida con la adición de una variable que en principio no es conocida, ni siquiera universal para distintos ensayos, convirtiéndose en un parámetro de ajuste extra.

5. Conclusiones

Diseñar mezclas (blends) de combustibles convencionales formados simplemente por hidrocarburos requiere contar con un modelo termodinámico y algoritmos precisos de cálculo de las propiedades que las normas de calidad del producto determinan. A diferencia del modelado de propiedades de equilibrio obtenidas de forma controlada, en el ámbito industrial se requiere reproducir por medios prácticos propiedades que están gobernadas fuertemente por el equilibrio, pero que no lo son. Este capítulo muestra que la GCA-EoS y los algoritmos de cálculo utilizados logran predecir la PVR con desvíos cercanos a la precisión de los métodos ASTM de obtención de dicha propiedad. Por otra parte, las curvas de destilación, sobre todo al inicio, difieren del cálculo simplificado de una etapa de equilibrio (destilación batch tipo Rayleigh) y su

corrección puede hacerse mediante la inclusión de un reflujo durante la etapa de calentamiento del equipo, reflujo que puede ser calculado con el punto inicial de la curva. Sin embargo, en este trabajo de tesis se considera que la precisión obtenida globalmente es adecuada para el objetivo propuesto. Mejorar la precisión en la curva de destilación agrega variables y, con las mismas, incertidumbres que podrían interferir en el desarrollo de la herramienta de diseño, objetivo de esta tesis que se presenta en el próximo capítulo.

6. Referencias

- [1] S. Barros, C. Berk, Brazil Biofuels Annual Report, USDA Foreign Agricultural Services, 2015.
- [2] U.S. Department of Energy, Biodiesel Basics, 2017.
- [3] B. Flach, S. Lieberz, A. Rossetti, S. Phillips, EU Biofuels Annual 2017, 2017.
- [4] W.L. Nelson, Composition of Petroleum, in: M.-H.C.E. Series (Ed.), Pet. Refin. Eng., 4th ed., 1968: pp. 9–18.
- [5] Chevron Corporation, Motor Gasolines Technical Review (FTR-1), 2009.
- [6] R.L. McCormick, M.A. Ratcliff, E. Christensen, L. Fouts, J. Luecke, G.M. Chupka, J. Yanowitz, M. Tian, M. Boot, Properties of Oxygenates Found in Upgraded Biomass Pyrolysis Oil as Components of Spark and Compression Ignition Engine Fuels, *Energy & Fuels*. 29 (2015) 2453–2461. doi:10.1021/ef502893g.
- [7] L.M. Rodríguez-Antón, M. Hernández-Campos, F. Sanz-Pérez, Experimental determination of some physical properties of gasoline, ethanol and ETBE blends, *Fuel*. 112 (2013) 178–184. doi:10.1016/j.fuel.2013.04.087.
- [8] W. Leitner, J. Klankermayer, S. Pischinger, H. Pitsch, K. Kohse-Höinghaus, Advanced Biofuels and Beyond: Chemistry Solutions for Propulsion and Production, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017) 5412–5452. doi:10.1002/anie.201607257.
- [9] M. Dahmen, W. Marquardt, Model-Based Design of Tailor-Made Biofuels, *Energy & Fuels*. 30 (2016) 1109–1134. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02674.
- [10] M. Dahmen, W. Marquardt, Model-Based Formulation of Biofuel Blends by Simultaneous Product and Pathway Design, *Energy & Fuels*. 31 (2017) 4096–4121. doi:10.1021/acs.energyfuels.7b00118.
- [11] J. Yanowitz, E. Christensen, R. McCormick, Utilization of renewable oxygenates as gasoline blending components, 2011.
- [12] J.E. Anderson, U. Kramer, S. a. Mueller, T.J. Wallington, Octane Numbers of Ethanol- and Methanol-Gasoline Blends Estimated from Molar Concentrations, *Energy & Fuels*. 24 (2010) 6576–6585. doi:10.1021/ef101125c.
- [13] R. da Silva, R. Cataluña, E.W. Menezes, D. Samios, C.M. Sartori Piatnicki, R. Dasilva, R. Cataluña, E.W. Menezes, D. Samios, C. Piatnicki, Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline, *Fuel*. 84 (2005) 951–959. doi:10.1016/j.fuel.2005.01.008.
- [14] S.J. Rand, Significance of Test for Petroleum Products, 7th ed., United States, 2003.
- [15] L.S. Ott, B.L. Smith, T.J. Bruno, Experimental test of the Sydney Young equation for the presentation of distillation curves, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 1352–1357. doi:10.1016/j.jct.2008.05.009.
- [16] E. Christensen, J. Yanowitz, M. Ratcliff, R.L. McCormick, Renewable Oxygenate Blending Effects on Gasoline Properties, *Energy & Fuels*. 25 (2011) 4723–4733.

- doi:10.1021/ef2010089.
- [17] R.J. Pearson, J.W.G. Turner, Using alternative and renewable liquid fuels to improve the environmental performance of internal combustion engines: key challenges and blending technologies, in: *Altern. Fuels Adv. Veh. Technol. Improv. Environ. Perform.*, Elsevier, 2014: pp. 52–89. doi:10.1533/9780857097422.1.52.
- [18] R.L. McCormick, G. Fioroni, L. Fouts, E. Christensen, J. Yanowitz, E. Polikarpov, K. Albrecht, D.J. Gaspar, J. Gladden, A. George, Selection Criteria and Screening of Potential Biomass-Derived Streams as Fuel Blendstocks for Advanced Spark-Ignition Engines, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 10 (2017) 2017-01-0868. doi:10.4271/2017-01-0868.
- [19] M.A. Ratcliff, J. Luecke, A. Williams, E. Christensen, J. Yanowitz, A. Reek, R.L. McCormick, Impact of Higher Alcohols Blended in Gasoline on Light-Duty Vehicle Exhaust Emissions, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 13865–13872. doi:10.1021/es402793p.
- [20] V.F. Andersen, J.E. Anderson, T.J. Wallington, S. a. Mueller, O.J. Nielsen, Vapor Pressures of Alcohol–Gasoline Blends, *Energy & Fuels.* 24 (2010) 3647–3654. doi:10.1021/ef100254w.
- [21] R.A. Stein, J.E. Anderson, T.J. Wallington, An Overview of the Effects of Ethanol-Gasoline Blends on SI Engine Performance, Fuel Efficiency, and Emissions, *SAE Int. J. Engines.* 6 (2013) 2013-01-1635. doi:10.4271/2013-01-1635.
- [22] T.M. Soria, F.A. Sánchez, S. Pereda, S.B. Bottini, Modeling alcohol+water+hydrocarbon mixtures with the group contribution with association equation of state GCA-EoS, *Fluid Phase Equilib.* 296 (2010) 116–124. doi:10.1016/j.fluid.2010.02.040.
- [23] T.M. Soria, A.E. Andreatta, S. Pereda, S.B. Bottini, Thermodynamic modeling of phase equilibria in biorefineries, *Fluid Phase Equilib.* 302 (2011) 1–9. doi:10.1016/j.fluid.2010.10.029.
- [24] F.A. Sánchez, S. Pereda, E.A. Brignole, GCA-EoS: A SAFT group contribution model—Extension to mixtures containing aromatic hydrocarbons and associating compounds, *Fluid Phase Equilib.* 306 (2011) 112–123.
- [25] T.M. Soria, F.A. Sánchez, S. Pereda, S.B. Bottini, Modeling the phase behavior of cyclic compounds in mixtures of water, alcohols and hydrocarbons, *Fluid Phase Equilib.* 361 (2014) 116–129. doi:10.1016/j.fluid.2013.10.023.
- [26] N.S. Cotabarren, P.E. Hegel, S. Pereda, Thermodynamic model for process design, simulation and optimization in the production of biodiesel, *Fluid Phase Equilib.* 362 (2014) 108–112. doi:10.1016/j.fluid.2013.09.019.
- [27] M. González Prieto, F.A. Sánchez, S. Pereda, Thermodynamic model for biomass processing in pressure intensified technologies, *J. Supercrit. Fluids.* 96 (2015) 53–67. doi:10.1016/j.supflu.2014.08.024.
- [28] T.A. Albahri, Molecularly Explicit Characterization Model (MECM) for Light Petroleum Fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9286–9298. doi:10.1021/ie050150o.
- [29] Planta de Almacenaje General Cerri, Transportadora de Gas del Sur S.A. (TGS), (2016).
- [30] W. Marvin, S. Rangarajan, P. Daoutidis, Automated generation and optimal selection of biofuel-gasoline blends and their synthesis routes, *Energy & Fuels.* 27 (2013) 3585–3594. doi:10.1021/ef4003318.
- [31] M.L. Michelsen, J.M. Mollerup, The Multiphase Isothermal Flash, in: *Thermodyn. Model. Fundam. Comput. Asp.*, Holte, 2007: pp. 291–295.
- [32] M.L. Michelsen, J.M. Mollerup, Saturation Points and Phase Envelopes, in: E. Stenby (Ed.), *Thermodyn. Model. Fundam. Comput. Asp.*, 2nd ed., Holte, 2007: pp. 302–303.
- [33] H. Galindez, A. Fredenslund, Simulation of multicomponent batch distillation processes, *Comput. Chem. Eng.* 12 (1988) 281–288. doi:10.1016/0098-1354(88)85039-7.
- [34] L.J. Christiansen, M.L. Michelsen, A. Fredenslund, Naphtali-Sandholm distillation calculations for NGL mixtures near the critical region, *Comput. Chem. Eng.* 3 (1979) 535–542. doi:10.1016/0098-1354(79)80090-3.
- [35] N.A. Yunus, K. V. Gernaey, J.M. Woodley, R. Gani, A systematic methodology for design of tailor-made blended products, *Comput. Chem. Eng.* 66 (2014) 201–213. doi:10.1016/j.compchemeng.2013.12.011.

- [36] M.L. Greenfield, G.A. Lavoie, C.S. Smith, E.W. Curtis, Macroscopic Model of the D86 Fuel Volatility Procedure, SAE Tech. Pap. Ser. (1998).
- [37] I. Hatzioannidis, E.C. Voutsas, E. Lois, D.P. Tassios, Measurement and Prediction of Reid Vapor Pressure of Gasoline in the Presence of Additives, *J. Chem. Eng. Data.* 43 (1998) 386–392. doi:10.1021/je970181t.
- [38] J.J. Vazquez-Esparragoza, G.A. Iglesias-Silva, M.W. Hlavinka, J.A. Bullin, How to Estimate Reid Vapor Pressure (RVP) of Blends, *Hydrocarb. Process.* (1992) 135–138.
- [39] J.M. Campbell, *Gas Conditioning and Processing*, Campbell Pet. Ser. 1 (1984).
- [40] R.G. Montemayor, ed., *Distillation and Vapor Pressure Measurement in Petroleum Products*, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 2008. doi:10.1520/MNL51-EB.
- [41] T.J. Bruno, T.M. Lovestead, J.R. Riggs, E.L. Jorgenson, M.L. Huber, Comparison of Diesel Fuel Oxygenate Additives to the Composition-Explicit Distillation Curve Method. Part 1: Linear Compounds with One to Three Oxygens, *Energy & Fuels.* 25 (2011) 2493–2507.
- [42] W. Spieksma, Prediction of ASTM Method D86 Distillation of Gasolines and Naphthas according to the Fugacity-Filmmodel from Gas Chromatographic Detailed Hydrocarbon Analysis, *J. Chromatogr. Sci.* 36 (1998) 467–475.
- [43] A.M. Ferris, D.A. Rothamer, Methodology for the experimental measurement of vapor-liquid equilibrium distillation curves using a modified ASTM D86 setup, *Fuel.* 182 (2016) 467–479. doi:10.1016/j.fuel.2016.05.099.
- [44] E.J. Hoffman, Relations between true boiling point and ASTM distillation curves, *Chem. Eng. Sci.* 24 (1969) 113–117. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(69)80013-8.
- [45] T.J. Bruno, Improvements in the Measurement of Distillation Curves . 1. A Composition-Explicit Approach, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4371–4380. doi:10.1021/ie051393j.
- [46] T.J. Bruno, B.L. Smith, Improvements in the Measurement of Distillation Curves. 2. Application to Aerospace/Aviation Fuels RP-1 and S-8, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4381–4388.
- [47] B.L. Smith, T.J. Bruno, Improvements in the Measurement of Distillation Curves. 3. Application to Gasoline and Gasoline + Methanol Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 297–309. doi:10.1021/ie060937u.
- [48] B.L. Smith, T.J. Bruno, Improvements in the Measurement of Distillation Curves. 4. Application to the Aviation Turbine Fuel Jet-A, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 310–320.
- [49] B.C. Windom, T.J. Bruno, Improvements in the Measurement of Distillation Curves. 5. Reduced Pressure Advanced Distillation Curve Method, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 1115–1126. doi:10.1021/ie101784.
- [50] B.L. Smith, L.S. Ott, T.J. Bruno, Composition-Explicit Distillation Curves of Commercial Biodiesel Fuels: Comparison of Petroleum-Derived Fuel with B20 and B100, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5832–5840. doi:10.1021/ie800367b.
- [51] T.J. Bruno, A. Wolk, A. Naydich, Composition-Explicit Distillation Curves for Mixtures of Gasoline with Four-Carbon Alcohols (Butanols), *Energy & Fuels.* 23 (2009) 2295–2306. doi:10.1021/ef801117c.
- [52] E. Eckert, T. Vaněk, Mathematical modelling of selected characterisation procedures for oil fractions, *Chem. Pap.* 62 (2008) 26–33. doi:10.2478/s11696-007-0075-7.
- [53] M.F. Fraga, *Novo Método para a Estimação das Propriedades de Caracterização de Frações Leves de Petróleo*, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, 2010.
- [54] B.É. Bueno, *Alternativas para ao modelagem do ensaio de destilação ASTM D-86*, 2011.
- [55] M.L. Huber, B.L. Smith, L.S. Ott, T.J. Bruno, Surrogate Mixture Model for the Thermophysical Properties of Synthetic Aviation Fuel S-8: Explicit Application of the Advanced Distillation Curve, 19 (2008) 1104–1114.
- [56] R. Span, W. Wagner, Equations of State for Technical Applications. I. Simultaneously Optimized Functional Forms for Nonpolar and Polar Fluids, *Int. J. Thermophys.* 24 (2003) 1–39. doi:10.1023/A:1022390430888.

Capítulo 7. Diseño de blends

Tradicionalmente, en la industria del petróleo, mezclas multicomponentes como las gasolinas se describen a través de un conjunto reducido de pseudo-componentes. Sin embargo, este enfoque presenta una serie de inconvenientes. Por ejemplo, describir pseudo-componentes con modelos termodinámicos requiere asignarles propiedades, también ficticias, de componente puro. Partiendo de algunos parámetros característicos del combustible, como temperaturas de destilación y gravedad específica, el resto de los parámetros necesarios (peso molecular, propiedades críticas, factor acéntrico) suelen ser calculados mediante correlaciones empíricas. Resulta aún más complejo el modelado del equilibrio de fases de mezclas no ideales como pueden ser las mezclas de gasolinas con compuestos oxigenados donde no se pueden determinar con exactitud los parámetros de interacción entre los pseudo-compuestos y los aditivos.

Se ha demostrado que las estimaciones a partir de este enfoque suelen ser de baja calidad [1], a menos que se incorporen empirismos a los modelos utilizados (ajuste forzado de parámetros existentes fuera de su significado físico e incorporación de nuevos parámetros) lo que provoca la pérdida de capacidad de extrapolación de datos ajustados.

Por el contrario, un enfoque más prometedor es la caracterización de fracciones del petróleo mediante la generación de mezclas sustitutas, formadas sólo por componentes químicos reales. El abandono de pseudo-componentes, permite la aplicación rigurosa de modelos termodinámicos estándares (por ejemplo, coeficientes de actividad y ecuaciones de estado), aumentando la fiabilidad de los cálculos de equilibrio de fases y las capacidades predictivas. Este enfoque, además, permite evaluar el efecto de agregar aditivos oxigenados u otros compuestos no tradicionales a las gasolinas [2].

El diseño de mezclas se basa en una metodología conocida con el nombre CAM^bD, sigla en inglés de *Computer Aided Mixture/blend Design* [3]. Este enfoque implica identificar, dado un conjunto

de compuestos determinado, una mezcla que presente ciertas propiedades deseadas. Su objetivo general es diseñar un producto multicomponente, definiendo número óptimo, identidad y concentraciones de compuestos que formen una mezcla sustituta. El diseño de blends de gasolinas y biocombustibles es una aplicación interesante ya que proporciona un medio para identificar productos innovadores que impulsen el uso de nuevos combustibles avanzados.

Ba y col. [1] han sido unos de los primeros autores en proponer como alternativa el uso de mezclas sustitutas con compuestos reales para caracterizar fracciones de petróleo. Asimismo, en la última década, numerosos autores proponen el uso de compuestos reales para caracterizar gasolinas convencionales en particular. Por ejemplo, Albahari [4] propone un modelo de caracterización molecular explícita que consiste en determinar la concentración de 68 compuestos preseleccionados para representar gasolinas. El autor asegura encontrar una solución factible al problema cuando las propiedades a optimizar son la curva de destilación ASTM D86, el contenido de parafinas, naftenos, aromáticos (PNA) y la presión de vapor Reid [5]. Por su parte, Eckert y Vanek [6], Reiter y col. [2] y Fraga [7] proponen el diseño de mezclas sustitutas en dos etapas, en la primera seleccionan compuestos y en la segunda optimizan la concentración de cada uno en la mezcla. En la primera etapa utilizan información de la curva de destilación y la densidad de la mezcla. La primera se divide en intervalos y seleccionan un compuesto para representar a cada uno. La segunda etapa consiste en la resolución de un problema de optimización para encontrar la concentración de cada compuesto en la mezcla. No hay modelos termodinámicos involucrados en los cálculos, se utilizan expresiones algebraicas de las temperaturas de destilación en función de la fracción vaporizada. Cabe destacar que Reiter y col. [2] requieren del uso de pseudo-componentes para representar el final de la curva de destilación. Por otro lado, Eckert y Vanek [6] y Fraga [7] encuentran que incluir restricciones sobre las familias de hidrocarburos (PNA) hace que su algoritmo no encuentre solución factible. En tal sentido, es importante tener presente que, tal como se discutió en el capítulo anterior, el efecto de agregar un oxigenado está fuertemente relacionado con la aromaticidad de la gasolina base. Hecho por el que es muy importante que la mezcla sustituta represente adecuadamente el PNA de la mezcla.

Por el contrario, se encuentran pocas contribuciones en la literatura respecto del desarrollo de herramientas aplicadas específicamente al diseño de blends con biocombustibles. Marvin y col. [8] y Dahemen y col. [9,10] presentan trabajos en los que optimizan en simultáneo las rutas de síntesis y la calidad de blends de biocombustibles; ambas contribuciones resultan sumamente atractivas en el contexto de diseño de combustibles avanzados. El problema de optimización formulado por Marvin y col. [8] es de tipo mixto entero lineal ya que las 8 propiedades de combustible que incluye como restricciones son calculadas a partir reglas de mezclado lineales. Las variables enteras son binarias y están relacionadas con las rutas de reacción y como función objetivo los autores proponen una serie de alternativas que incluyen: minimización de la pérdida de energía, requerimientos de catalizador, consumo de energía, entre otras. Por otro lado, en el enfoque propuesto por Dahemen y col. [9] se identifican todas las mezclas posibles combinando los compuestos de una base de datos, y luego se descartan las combinaciones que no cumplen con criterios específicos (rutas de conversión y propiedades de compuestos puros). La composición de cada mezcla se obtiene resolviendo un problema de optimización que consiste en maximizar el contenido energético del blend, sujeto a restricciones que constituyen propiedades del combustible previamente especificadas. Entre estas propiedades incluyen la curva de destilación y la PVR, siendo esta última aproximada por la presión de burbuja a la temperatura del ensayo. Ambos cálculos emplean el modelo termodinámico UNIFAC.

Yunus y col. [11] proponen un enfoque sistemático para el diseño de productos líquidos en general y presentan resultados satisfactorios para el caso de estudio del diseño de blends de gasolina con biocombustibles conociendo la composición de la gasolina base. Los autores plantean el problema como mixto entero no lineal, y lo resuelven aplicando técnicas de descomposición que dividen el problema en varios sub-problemas más simples y fáciles de resolver. Inicialmente, se identifican todas las posibles combinaciones de mezclas de la gasolina base con aditivos oxigenados, luego se descartan aquellas que contienen compuestos cuyas propiedades caen fuera de los valores límite de las propiedades especificadas para la mezcla. Además, estudian la miscibilidad de todos los binarios involucrados en las mezclas de forma tal de asegurar que la mezcla

resultante sea homogénea. La composición de cada mezcla se determina mediante la resolución de dos sub-problemas. El primero incluye únicamente las restricciones lineales y la solución es un rango de composiciones del blend donde estas se satisfacen. El segundo sub-problema incluye las restantes restricciones no lineales y se busca un dominio, incluido en el rango anterior, en el que se satisfagan las restricciones no lineales, esto asegura que ambos tipos de restricciones se cumplen en simultáneo. Finalmente, se resuelve el problema de optimización completo acotando las composiciones al rango determinado en la etapa anterior. La función objetivo consiste en minimizar la cantidad de gasolina base en el blend y las únicas propiedades del combustible que se calculan a partir de modelos no lineales son la PVR y la temperatura de ignición, sin incluir la curva de destilación. Como se revisó en el capítulo anterior, Yunus y col. [11] aproximan la PVR a la presión de saturación de la mezcla utilizando el modelo termodinámico UNIFAC. Un enfoque interesante de este trabajo es que, además de contemplar compuestos reales, incluyen compuestos químicos hipotéticos, generados a partir de técnicas desarrolladas para el diseño molecular de solventes. De esta manera, los autores diseñan simultáneamente biocombustibles y sus blends con gasolinas de composición conocida.

El resultado de diseño está afectado de forma directa por la precisión del modelo termodinámico y el algoritmo de cálculo de las propiedades especificadas. La revisión bibliográfica muestra, en todos los casos, ejemplos en los que se simplifica el cálculo de propiedades para lograr resolver el problema de optimización. Por el contrario, en esta tesis, se propone utilizar modelos detallados para el cálculo de las propiedades de volatilidad, acoplados al modelo termodinámico GCA-EoS robusto, predictivo y ampliamente aplicado al modelado del equilibrio entre fases de biocombustibles. La búsqueda de blends con propiedades específicas se plantea como un problema de optimización mixto entero no lineal.

La no linealidad de los modelos que describen las propiedades, en conjunto con un amplio espacio de búsqueda, dificultan la resolución de problemas mixto entero no lineal (MINLP). Además, la posibilidad de existencia de múltiples soluciones (dependiendo del número de propiedades

especificadas) y la capacidad de identificar soluciones alternativas son algunos de los aspectos importantes que condicionan la técnica de optimización a utilizar. En esta tesis se propone, por primera vez, aplicar técnicas metaheurísticas para el diseño de blends de combustible con bio-combustibles. El uso de metaheurísticas permite reducir significativamente la complejidad matemática del proceso de búsqueda, permitiendo al mismo tiempo obtener múltiples resultados, es decir varios productos multicomponente que satisfagan el criterio de diseño.

1. Metodología para el diseño de mezclas

En este trabajo de tesis, el diseño de blends consiste en identificar una serie de compuestos dentro de una base de datos y determinar la proporción de cada uno, de forma tal que la mezcla resultante posea ciertas propiedades especificadas. La Figura 7.1 presenta el esquema simplificado de la metodología propuesta.

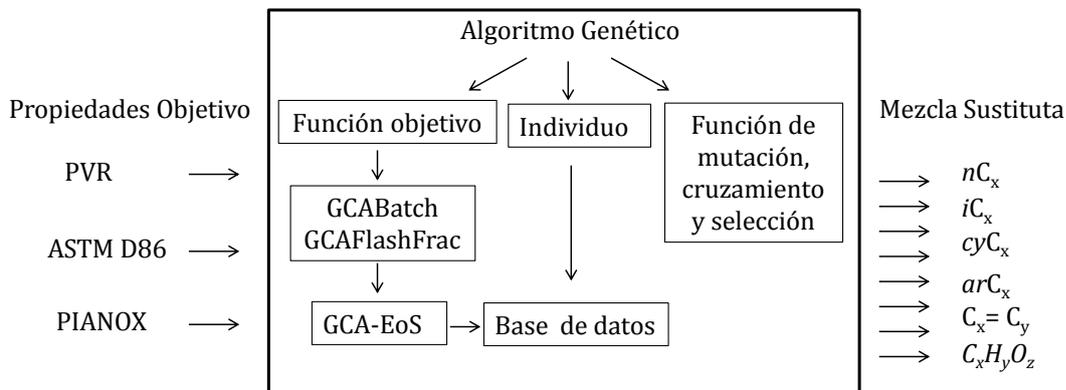


Figura 7.1 Representación esquemática simplificada de la metodología de diseño de blends propuesta en esta tesis.

Para resolver el problema de búsqueda de soluciones factibles se utiliza el algoritmo genético (AG) implementado en la versión R2016a de MATLAB [12]. Este es un algoritmo evolutivo (AE), es decir, un procedimiento estocástico de búsqueda basado en el principio de la evolución [13].

Concretamente, al ejecutar un AE, una población de individuos, que representa a un conjunto de candidatos a soluciones de un problema, es sometida a una serie de transformaciones con las que se actualiza la búsqueda y luego a un proceso de selección que favorece a los mejores indi-

viduos. Cada ciclo de transformación y selección constituye una generación. Se espera del algoritmo evolutivo que tras un cierto número de generaciones (iteraciones) los mejores individuos cumplan con las especificaciones fijadas.

Los AE son probabilísticos ya que requieren únicamente de los valores de la función a ser optimizada y son considerados de búsqueda global ya que conservan en la población soluciones de menor desempeño que permiten salir de óptimos locales. Sin embargo, no existe una garantía de convergencia dada la naturaleza estocástica de este tipo de algoritmos [14]. En la Figura 7.2 se presenta el esquema de funcionamiento del algoritmo genético implementado en MATLAB utilizado en este trabajo de tesis.

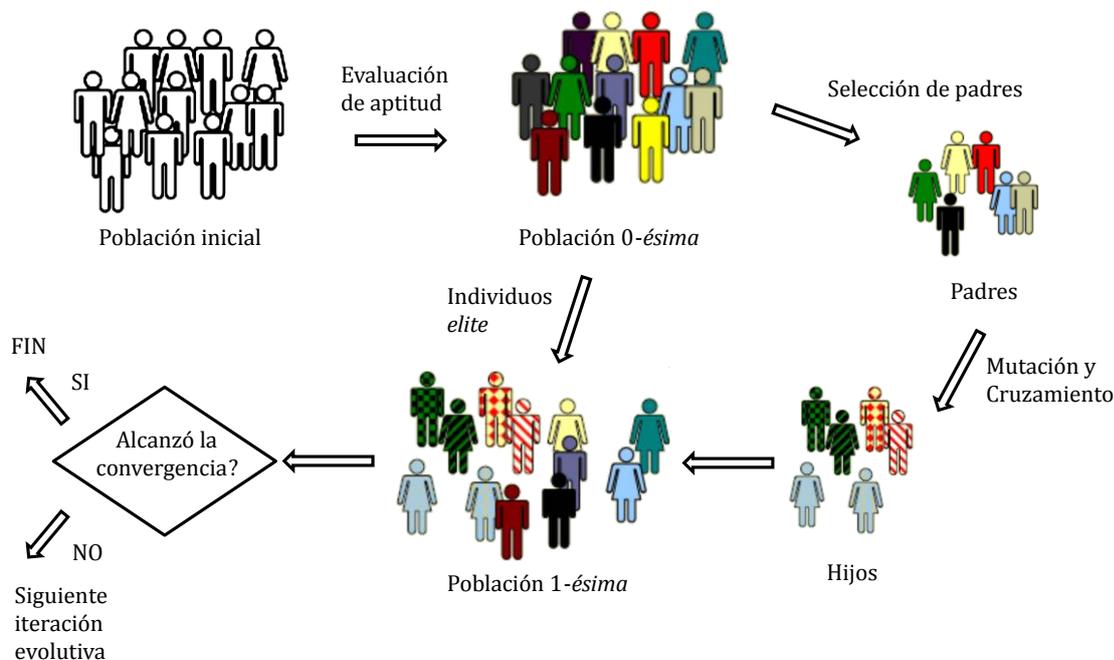


Figura 7.2 Bucle de funcionamiento del algoritmo genético de MATLAB versión R2016a.

Para implementar un AG es necesario definir de forma inequívoca los siguientes métodos y criterios [13]:

Representación del individuo: cada individuo representa una potencial solución al problema. En este caso no se utilizará la tradicional representación binaria, sino variables enteras y conti-

nuas como se describe en la Sección 1.1, esto evita también procesos de codificación, es decir se evita traducir la representación binaria a variables dentro del dominio del problema.

Criterio de inicialización: definir cómo se construye la población inicial con la que comienza el bucle del AG. En esta tesis la población inicial se genera de forma aleatoria y cada variable sigue una distribución uniforme dentro de sus cotas.

Función de evaluación y aptitud: se debe definir la función de evaluación más apropiada (ver Sección 1.2) y la función de aptitud que utilizará el AG para resolver el problema formulado. Estas pueden ser idénticas o no. La función de evaluación corresponde a la función objetivo. El AG ordena a los individuos según la función objetivo de cada uno y les asigna un rango. La función de aptitud que utiliza MATLAB por defecto es una función de escalado basada en el dicho rango.

Criterio de reemplazo: son los criterios para seleccionar los individuos que pasan a la siguiente generación. En el caso de MATLAB la nueva generación está formada por: individuos *elite* (los mejores individuos de la generación anterior, 5 por defecto), y los que son producto de cruzamiento y mutación de individuos seleccionados. La relación de nuevos individuos producto de cruzamiento y de mutación es 4 a 1.

Criterio de selección: la selección debe dirigir la búsqueda hacia los individuos más aptos. Esta función selecciona los padres que serán sometidos a mutación o cruzamiento. Para problemas con variables enteras debe utilizarse la función por defecto de MATLAB, que en este caso es selección estocástica uniforme.

Operadores genéticos: Son los operadores con los que se lleva a cabo la reproducción. Todo AG hace uso de al menos dos operadores: cruzamiento y mutación. El primero genera, a partir de dos individuos padres, un nuevo individuo hijo. La mutación en cambio, modifica a un individuo seleccionado como padre. Estas funciones son claves para la variabilidad de los individuos que se generen en el camino de búsqueda. Lamentablemente, para el caso de problemas definidos

con variables enteras, en MATLAB no pueden introducirse funciones *ad hoc*, deben utilizarse las disponibles por defecto. La función de mutación es gaussiana, suma a cada variable del individuo padre un valor aleatorio que sigue una distribución normal con media cero. La desviación estándar de la distribución disminuye generación a generación. Los valores de los parámetros involucrados en la función de mutación se presentan en el Anexo B. Por otro lado, la función de cruzamiento genera de forma aleatoria un vector binario de tamaño idéntico al número de variables que indica que variables de cada padre pasan al hijo. Aquellas posiciones en las que hay un 1, indican que el valor de la variable del hijo es idéntico al valor que posee el padre 1 por el contrario aquellas posiciones con un 0 corresponden a las variables del padre 2 que conserva el hijo.

Criterio de terminación: se deben especificar las condiciones en que el AG ha encontrado una solución aceptable o, en su defecto, ha fracasado en la búsqueda y no es conveniente continuar. En este trabajo, se utilizan los criterios de parada proporcionados por defecto en MATLAB: número de generaciones máximo ($100 \cdot \text{numero de variables}$), tiempo máximo (ente 20 y 60 min.), valor de la función de aptitud menor al límite definido por el usuario y variación de ésta menor a una tolerancia ($1 \cdot 10^{-6}$) durante un número determinado de generaciones (20).

Si el criterio de parada del algoritmo es el tiempo de ejecución y la solución encontrada no es satisfactoria, se incrementa el límite de tiempo hasta encontrar una mejor solución, fijando como máximo 1 hora.

Parámetros de funcionamiento: un AG necesita que se definan parámetros de funcionamiento tales como el tamaño de la población, las probabilidades de aplicación de los operadores genéticos, las tolerancias de la convergencia, entre otros.

La elección del tamaño de población involucra una decisión de compromiso entre una población pequeña que puede no cubrir adecuadamente el espacio de búsqueda y poblaciones demasiado grandes que requiere de un excesivo costo computacional. Una población típica ronda entre 30

y 100 individuos. Para estudiar el efecto del tamaño de la población sobre el desempeño del algoritmo se ejecutó el mismo para distintos tamaños de población: de 10 a 100 individuos, dejando fijas las variables restantes. Poblaciones a partir de 50 individuos poseen desempeños similares, por los que se decide trabajar con poblaciones de 50 individuos.

1.1. Representación del individuo

Cada individuo de la población es una posible solución al problema. En el problema de diseño de blends formulado en este trabajo, un individuo solución está constituido por 12 variables enteras que identifican los compuestos presentes en la mezcla y por 12 variables continuas que representan la cantidad de cada uno en la misma.

Las variables continuas están acotadas entre 0 y 1. Para guiar el proceso de búsqueda, y asegurar que el algoritmo seleccione compuestos cuyos puntos normales de ebullición cubran todo el rango de temperaturas de la curva de destilación, se fijan cotas a las variables enteras. Las mismas se determinan haciendo uso de la curva de destilación del combustible. Para ello, se divide la curva en 4 regiones, teniendo en cuenta las zonas de mayor cambio de pendiente o puntos de inflexión. La Figura 7.3 muestra a modo de ejemplo la selección de los intervalos y las temperaturas representativas de cada corte.

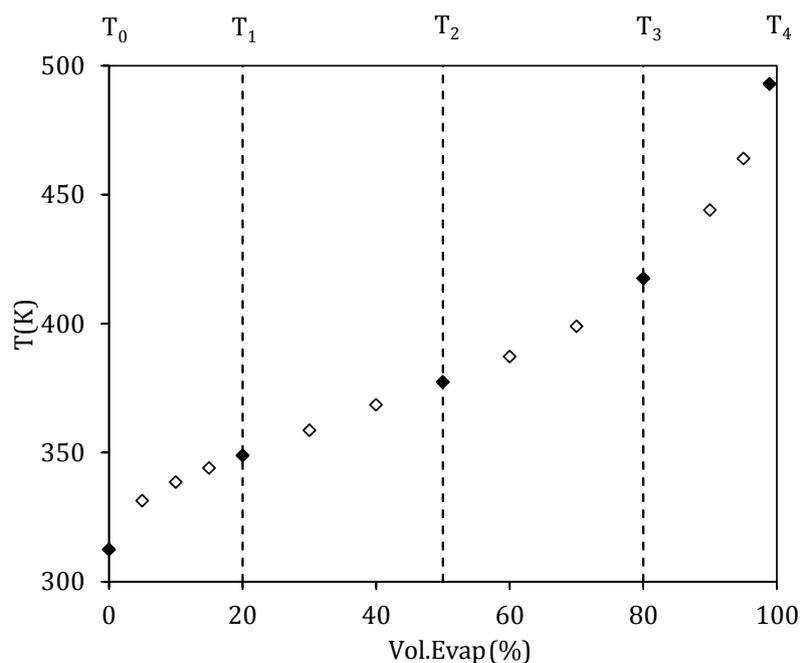


Figura 7.3 Selección de intervalos de temperaturas de la curva de destilación. Los símbolos llenos corresponden a las temperaturas inicial y final de los intervalos: T_0 , T_1 , T_2 , T_3 y T_4 .

Se determinan temperaturas iniciales y finales de cada corte $[T_0 - 10 K, T_1, T_2, T_3, T_4 + 10 K]$ y

se divide la base de datos en 4 grupos, el primero corresponde a aquellos compuestos cuyo punto normal de ebullición (NBP) está en el rango $[T_0 - 10, T_1]$, el segundo incluye los compuestos cuyo NBP se encuentra en el intervalo $[T_1, T_2]$, el tercero en el intervalo $[T_2, T_3]$ y, por último, los compuestos que poseen un NBP entre $[T_3, T_4 + 10]$. Sobre la base de esta distribución, la Figura 7.4 muestra la representación de un individuo para el problema de diseño de mezclas de 12 compuestos.

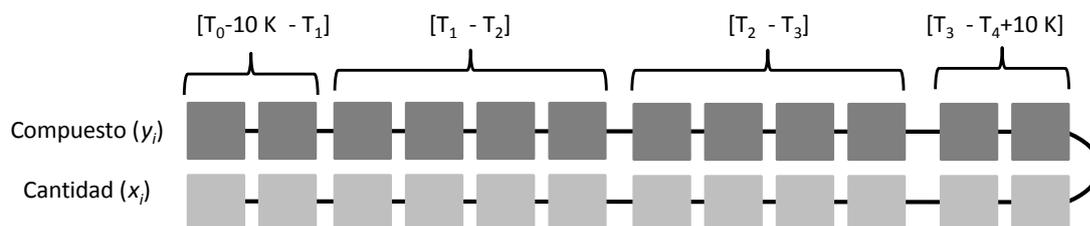


Figura 7.4 Representación esquemática de un individuo: potencial solución.

Las variables y_i son enteras e identifican el compuesto, su valor corresponde a la ubicación del compuesto en la base de datos. Las variables x_i son continuas, varían entre 0 y 1, e indican la cantidad (en masa) de cada compuesto en la mezcla. Como puede observarse, del primer y último intervalo se seleccionan dos compuestos, mientras que de los intervalos intermedios se se-

leccionan cuatro compuestos de cada uno. Durante la puesta a punto de la metodología, se encontró necesario seleccionar un mayor número de compuestos con NBP similar a las temperaturas intermedias para lograr una representación adecuada de la curva de destilación

1.2. Función Objetivo

La función objetivo es una medida del desempeño de los individuos en el dominio del problema.

La función objetivo propuesta para el problema de diseño de mezclas es la siguiente:

$$FO = w_{CD} \cdot \sum \left(\frac{T_{exp.} - T_{calc.}}{\Delta T_{adm.}} \right)^2 + w_{PVR} \cdot \left(\frac{PVR_{exp.} - PVR_{calc.}}{\Delta PVR_{adm.}} \right)^2 + w_{PIANOX} \cdot \sum \left(\frac{x_{exp.} - x_{calc.}}{\Delta x_{PIANOX_{adm.}}} \right)^2 \quad 7.1$$

donde T refiere a la temperatura de la curva de destilación, PVR a la presión de vapor Reid, y x la concentración de cada fracción de compuestos indicada por el perfil PIANOX. Además, w_{CD} , w_{PVR} y w_{PIANOX} , son los pesos otorgados a las tres propiedades, curva de destilación, PVR y fracciones PIANOX, fijados en 1. Esto es, en este trabajo no se otorga mayor importancia a una propiedad sobre otra. Los subíndices *adm.*, *exp.* y *calc.* refieren a valores *admitido*, *experimental* y *calculado*, respectivamente. Los parámetros $\Delta T_{adm.}$, $\Delta PVR_{adm.}$ y $\Delta x_{PIANOX_{adm.}}$ se eligen en función de la precisión que poseen los datos experimentales o a la tolerancia que se pretenda alcanzar en cada propiedad [15]. En este trabajo de tesis se fijaron en:

$$\Delta T_{adm} = 5 \text{ K} \quad 7.2$$

$$\Delta RVP_{adm} = 2 \text{ kPa} \quad 7.3$$

$$\Delta x_{PIANOX_{adm}} = 0.01 \left(\frac{p}{p} \right) \quad 7.4$$

A continuación se presentan los resultados obtenidos al aplicar la metodología de diseño de mezclas a distintos casos de estudio: caracterización de combustibles convencionales, diseño de blends sin caracterizar la gasolina base y diseño de blends con propiedades de combustibles convencionales. En particular, el problema de caracterización de combustibles convencionales

se utiliza como una forma de validación de la metodología de diseño de mezclas propuesta en este capítulo.

2. Caracterización de combustibles convencionales

Gasolinas

En primer lugar, se empleó el algoritmo genético para encontrar la composición de una gasolina base, sin aditivos oxigenados, que cumpla con ciertas propiedades o especificaciones. Para ello, se utilizan datos reportados por Christensen y col. [16] que estudiaron el efecto de la incorporación de aditivos oxigenados (alcoholes, éteres, ésteres, furanos, entre otros) sobre las propiedades de tres combustibles convencionales. Los autores no reportan la composición de las gasolinas base pero si sus propiedades (ver Tabla 7.1), así como también las propiedades de sus blends con aditivos oxigenados.

Tabla 7.1 Propiedades de las gasolinas base estudiadas por Christensen y col. [16]

Propiedad	BOB 1	BOB 2	BOB 3
Saturados, <i>PIN</i> (% peso)	72.2	76.2	67.7
Aromáticos, <i>A</i> (% peso)	19.8	19.2	29.8
Olefinas, <i>O</i> (% peso)	8	4.6	2.5
Carbono (% peso)	86.17	85.8	86.37
Hidrógeno (%peso)	14.24	14.26	13.91
PVR (kPa)	71±1.1	38±0.5	83±1.2
RON	86.8	85.4	96.5
MON	80.7	80.7	87.3
Número de octano	83.8	83.1	91.9
Viscosidad a 20°C (cSt)	0.5554	0.6478	0.5785
Poder calorífico (Btu/galon)	113160	115440	114310

El algoritmo genético se utilizó para determinar la composición de tres mezclas de 12 hidrocarburos que cumplan con las especificaciones del perfil de composición PIANOX, PVR y curva destilación de las tres gasolinas de referencia (BOB 1, BOB 2 y BOB 3). Los autores no distinguen entre parafinas lineales, isoparafinas e hidrocarburos cíclicos, por lo que se agrupan como *PIN*,

en la clasificación PIANOX. La Tabla 7.2 resume los parámetros especificados para la ejecución del algoritmo genético.

Tabla 7.2 Parámetros del algoritmo genético para resolver el problema de caracterización de gasolinas base

Número de compuestos en la mezcla	12
Tamaño de la población	50
Número de variables a optimizar	24 (12 enteras correspondientes a la identidad 12 compuestos y 12 continuas describiendo sus concentraciones)
Base de datos	Hidrocarburos: parafinas, isoparafinas, aromáticos, cíclicos y olefinas.
Propiedades de diseño	PVR, curva de destilación y PIANOX
$\Delta\tau$ curva de destilación	0.03 (BOB 1 y 3) 0.01 (BOB 2)
$\Delta x_{PIANOX_{adm}}(p/p)$	0.01
$\Delta T_{adm}(K)$	5
$\Delta PVR_{adm}(kPa)$	2

La Tabla 7.3 muestra la composición de las mezclas sustitutas que mejor reproducen las propiedades de las gasolinas base halladas con el algoritmo genético.

Tabla 7.3 Composición de las mezclas sustitutas que cumplen las especificaciones de volatilidad y composición PIANOX de las tres gasolinas analizadas

	Sust. BOB 1	% p/p	Sust. BOB 2	% p/p	Sust. BOB 3	% p/p
Parafinas						
	<i>n</i> -butano	5.7%	<i>n</i> -pentano	16%	<i>n</i> -undecano	8.6%
	<i>n</i> -pentano	14%	<i>n</i> -undecano	8.8%		
	<i>n</i> -dodecano	8.7%	<i>n</i> -tridecano	2.6%		
Isoparafinas						
	3-metiloctano	3.3%	2,4-dimetilpentano	20%	isopentano	7.3%
	2,4-dimetilpentano	15%	2,2-dimetilhexano	14%	neopentano	2.0%
	2,2-dimetilbutano	14%			2-metilpentano	16%
					3-metilnonano	14%
Aromáticos						
	<i>p</i> -xileno	1.9%	<i>m</i> -xileno	7.7%	benceno	20%
	<i>o</i> -xileno	9.2%	etilbenceno	11%	etilbenceno	9.0%
	tolueno	9.3%				
Naftenos						
	ciclopentano	11%	ciclohexano	3.7%	cicloheptano	2.9%
			cicloheptano	11%		
Olefinas						
	1-hexeno	2.9%	1-penteno	4.6%	1-octeno	2.6%
	1-octeno	5.3%				
Total	BOB 1	Sust. BOB 1	BOB 2	Sust. BOB 2	BOB 3	Sust. BOB 3
PIN	72.2	71.4	76.2	76.4	67.7	67.8
A	19.8	20.3	19.2	19.0	29.8	29.6
O	8.0	8.2	4.6	4.6	2.5	2.6

Como puede observarse solo en el caso de la gasolina BOB 1 el algoritmo identificó 12 compuestos distintos, en las BOB 2 y BOB 3 al seleccionar más de una vez el mismo compuesto, la canti-

dad de compuestos en la mezcla resultante se redujo a 10 y 9, respectivamente. A continuación se presentan las PVR, curvas de destilación (Figura 7.5) y su perfil de composición PIANOX (Figura 7.6) de estas mezclas junto con los datos experimentales de las gasolinas publicadas por Christensen y col. [16]. Como se discutió en el capítulo anterior, los primeros puntos de la curva de destilación no fueron incluidos en la optimización ya que los mismos no corresponden a datos de equilibrio, producto del reflujo generado durante el calentamiento del equipo. Este enfoque hace que la PVR sea la propiedad que define la fracción liviana del combustible.

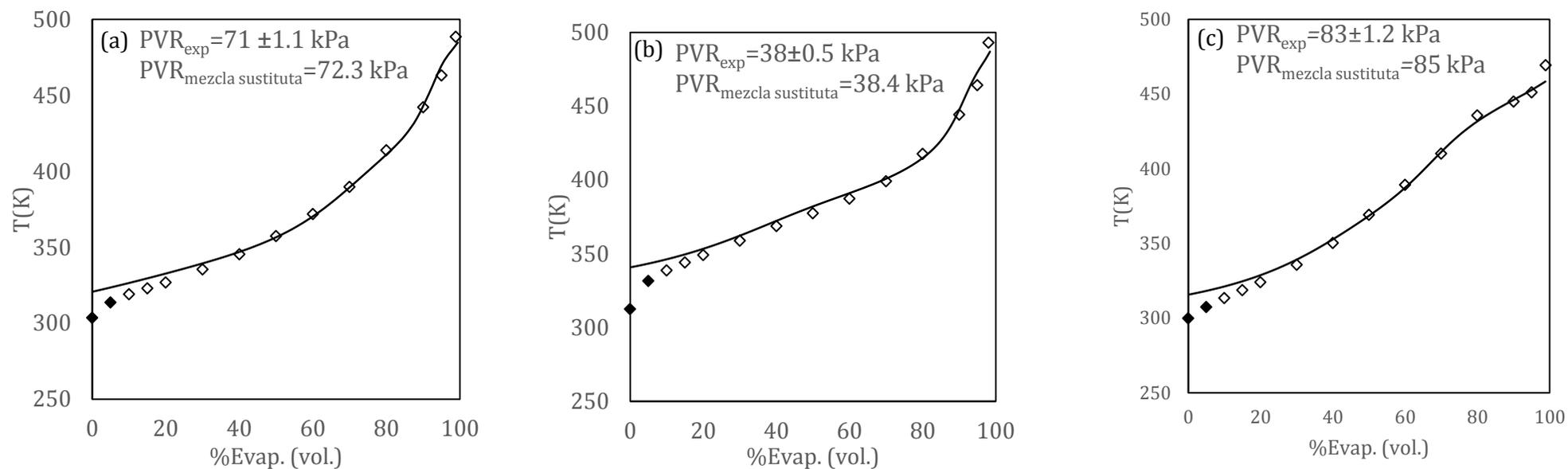


Figura 7.5 PVR y curva de destilación de gasolinas: (a) BOB 1, (b) BOB 2 y (c) BOB 3. Símbolos: datos experimentales [16], símbolos llenos (◆): puntos de la curva no incluidos en la optimización, líneas: curva de destilación de la mezcla sustituta simulada con la GCA-EoS. PVR_{exp} y $PVR_{mezcla\ sustituta}$: presión de vapor Reid experimental y de la mezcla sustituta calculada con la GCA-EoS respectivamente.

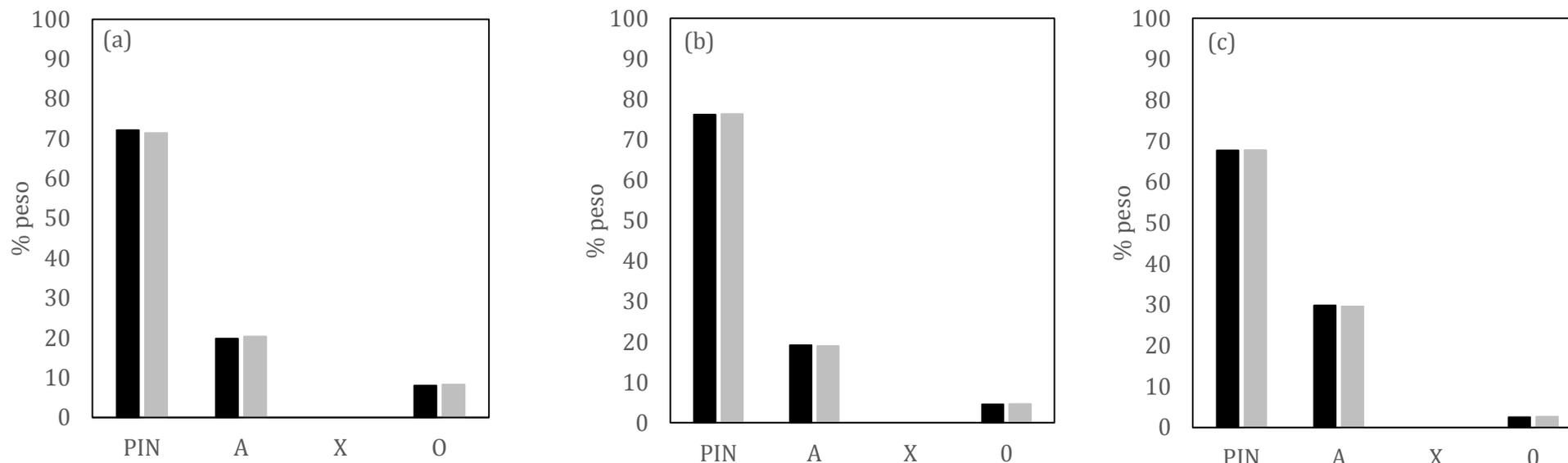


Figura 7.6 Perfil de composición PIANOX de las gasolinas (a) BOB 1, (b) BOB 2 y (c) BOB 3. Barras negras: datos experimentales de Christensen y col. [16], barras grises: mezcla sustituta hallada con el algoritmo genético.

Las tres mezclas sustitutas poseen un perfil de composición PIANOX similar al de las gasolinas base, con diferencias menores al 1%. El desempeño de las mezclas sustitutas para reproducir las propiedades de volatilidad en los tres casos es satisfactorio, las desviaciones absolutas promedio son menores a 5 K y las desviaciones en presión de vapor Reid son, en todos los casos, menores a 2 kPa. En la Tabla 7.4 se resume el desempeño del algoritmo genético de MATLAB aplicado a la caracterización de las gasolinas base.

Tabla 7.4 Desempeño del algoritmo genético para resolver el problema de caracterización de gasolinas base

Gasolina Base	Criterio de parada	Tiempo (min ^a)	Nro. Gen.	NC seleccionados	AAD T_CD (K)	AD PVR (kPa)	AAD PIANOX (p/p)
BOB 1	Tiempo	30	139	12	4.3	1.27	0.005
BOB 2	Tiempo	40	136	10	4.8	0.42	0.001
BOB 3	Tiempo	40	197	9	4.2	1.95	0.001

AAD: error absoluto promedio, AD: desvió absoluto, ^aProcesador Intel® Core™ i7 @2.20GHz

Por otro lado, en los tres casos la población final no presenta soluciones alternativas. Entre las soluciones que constituyen la población final, aquellas que poseen un desempeño similar a la solución reportada por el algoritmo genético, contienen los mismos compuestos y se diferencian levemente en la concentración de cada uno. Este es el caso de 41 mezclas en la población final de la caracterización de la BOB 1, 29 de la BOB 2 y 18 de la BOB 3. En términos generales, las mezclas encontradas cumplen con las especificaciones de los combustibles de referencia, dentro de desviaciones aceptables.

Un desafío interesante para las mezclas encontradas y los paquetes de predicción de propiedades basados en la GCA-EoS, es evaluar el efecto de agregar aditivos oxigenados a las gasolinas, tal como lo estudiaron experimentalmente Christensen y col. [16]. En la Tabla 7.5 se presenta el efecto de agregar diversos aditivos en cantidades variables sobre la PVR de las tres gasolinas y la predicción de la GCA-EoS basadas en la composición reportada en la Tabla 7.3.

Tabla 7.5 PVR de blends de gasolinas con compuestos oxigenados: datos experimentales y simulación de mezclas sustitutas con la GCA-EoS

Combustible	PVR _{exp} (kPa)	PVR _{mezcla sustituta} (kPa)	Error (%)
BOB 1	71	72	1.80%
BOB 1 + 9.9% etanol	77↑	79↑	3.1%
<i>BOB 1 + 3% propanol</i>	70↓	73↑	4.5%
BOB 1 + 11.1% propanol	67↓	71↓	6.6%
BOB 1 + 3.7% butanol	67↓	71↓	6.4%
BOB 1 + 14.3% butanol	64↓	68↓	6.8%
BOB 1 + 5% pentanol	68↓	70↓	3.6%
BOB 1 + 18.7% pentanol	65↓	66↓	2.2%
BOB 2	38	38	1.10%
BOB 2 + 9.7% etanol	46↑	47↑	3.20%
BOB 2 + 2.9% propanol	39↑	40↑	2.80%
<i>BOB 2 + 10.6% propanol</i>	38=	40↑	4.00%
BOB 2 + 3.7% butanol	37↓	38↓	3.35%
BOB 2 + 14.3% butanol	34↓	37↓	7.50%
BOB 2 + 5% pentanol	36↓	37↓	4.02%
BOB 2 + 18.7% pentanol	34↓	35↓	3.20%
BOB 2 + 11.3% 2-metilfurano	40↑	41↑	2.30%
BOB 2 + 13.4% 2,5-dimetilfurano	35↓	35↓	0.70%
BOB 3	83	85	2.40%
BOB3 + 9.9% etanol	88↑	88↑	0.10%
<i>BOB 3 + 3% propanol</i>	82↓	85=	4.00%
BOB 3 + 12.2% propanol	77↓	82↓	6.60%
BOB 3 + 3.7% butanol	79↓	83↓	5.60%
BOB 3 + 14.5% butanol	75↓	79↓	5.70%
BOB 3 + 5% pentanol	81↓	83↓	1.90%
BOB 3 + 18.7% pentanol	77↓	77↓	0.30%

Las flechas en la Tabla 7.5 indican el sentido en el que se modifica la presión de vapor Reid del combustible con el agregado de compuestos oxigenados. Es importante destacar que las simulaciones indican las mismas tendencias en la mayoría de los casos (87% de los casos). El error promedio en las predicciones es de 3.6% y se observa que los mayores desvíos se presentan en las mezclas con elevado contenido de 1-propanol y 1-butanol.

Las simulaciones de las curvas de destilación indican que la predicción del modelo permite determinar, en función del oxigenado que se agregue a la gasolina base, la región y extensión en la que el mismo modifica la curva de destilación del combustible base. Las Figuras 7.7 a 7.9(a) muestran las curvas de destilación de la gasolina base con etanol y propanol, manteniendo el

contenido de oxígeno del blend en un 3.5% (p/p). Por su parte, las Figuras 7.7 a 7.9(b) muestran el efecto del agregado de distintas cantidades de butanol. Como se puede notar, agregar butanol modifica la curva de destilación de las gasolinas base hacia un mayor porcentaje evaporado que el etanol y propanol.

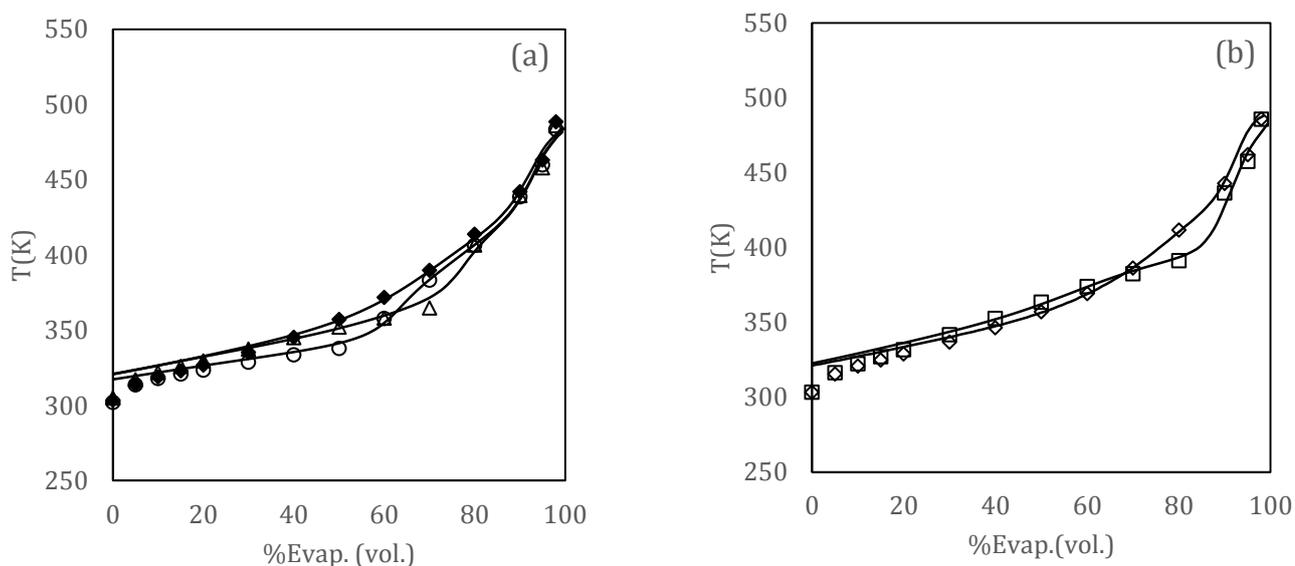


Figura 7.7 Efecto del agregado de alcoholes sobre la curva de destilación de la gasolina base BOB 1. Símbolos: datos experimentales [16]: (a) (◆) gasolina base BOB 1 (○) 9.9% vol. etanol, (△) 11.1% vol. propanol, (b) (◇) 3.7% vol. BuOH, (□) 14.3% vol. BuOH. Líneas: curvas de destilación de las mezclas sustitutas con aditivos oxigenados simuladas con la GCA-EoS.

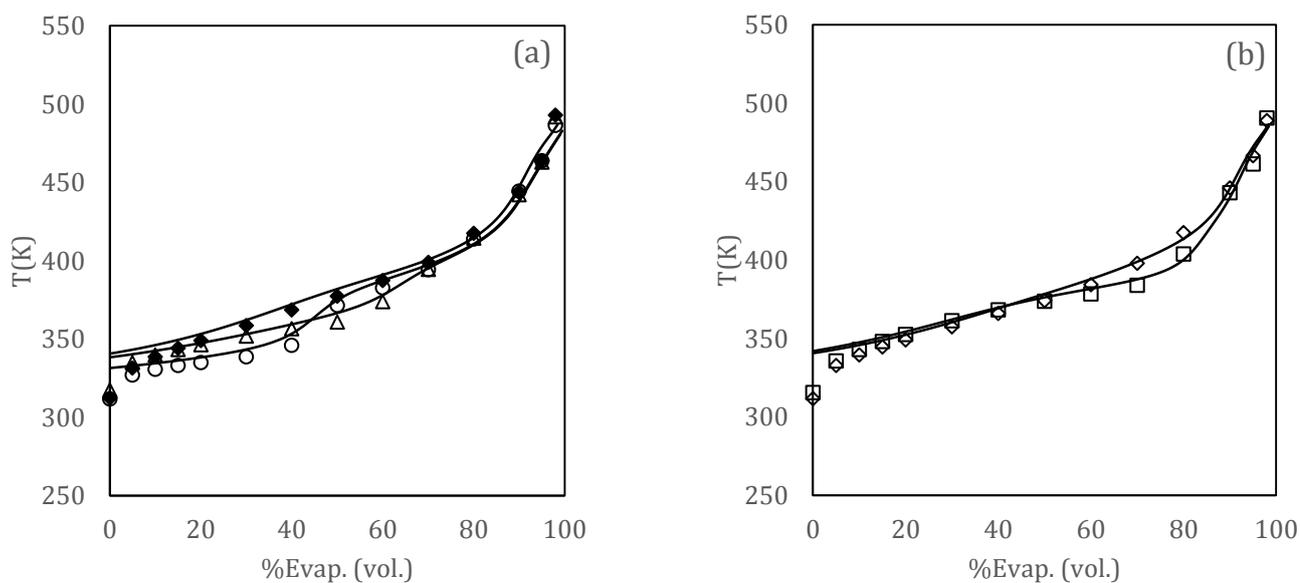


Figura 7.8 Efecto del agregado de alcoholes sobre la curva de destilación de la gasolina base BOB 2. Símbolos: datos experimentales [16] (a) (◆) gasolina base BOB 2 (○) 9.7% vol. etanol, (△) 10.6% vol. propanol (b) (◇) 3.7% vol. BuOH, (□) 14.3% vol. BuOH. Líneas: curvas de destilación de las mezclas sustitutas con aditivos oxigenados simuladas con la GCA-EoS.

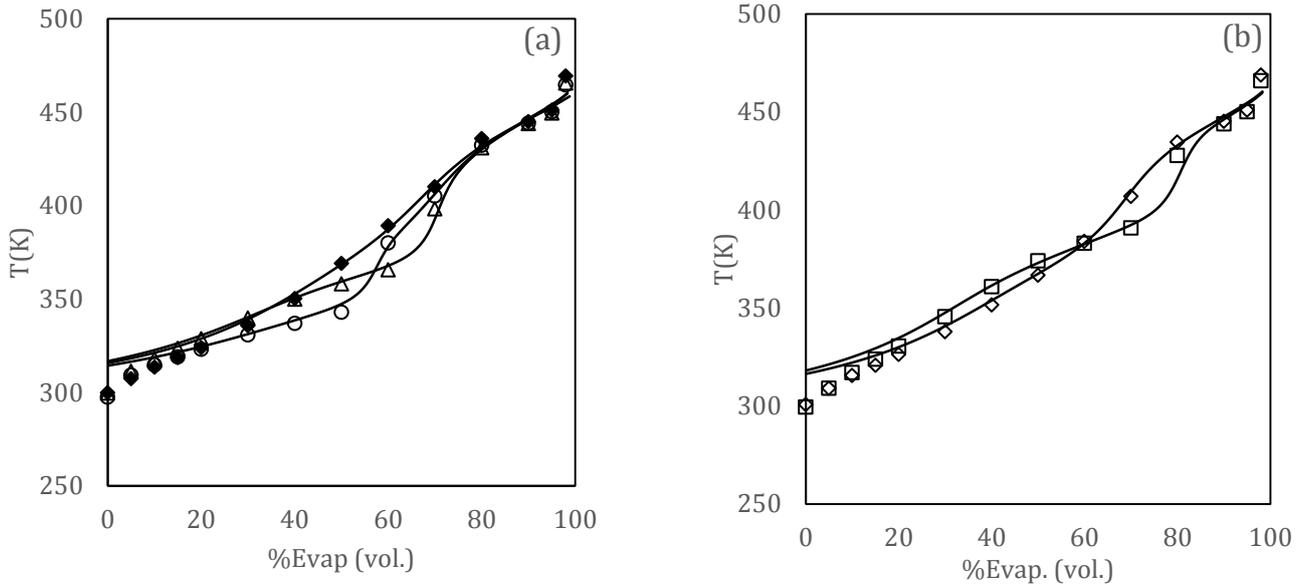


Figura 7.9 Efecto del agregado de alcoholes sobre la curva de destilación de la gasolina base BOB 3. Símbolos: datos experimentales [16] (a) (◆) gasolina base (○) 9.9% vol. etanol, (△) 12.2% vol. propanol (b) (◇) 3.7% vol. BuOH (□) 14.5% vol. BuOH. Líneas: curvas de destilación de las mezclas sustitutas con aditivos oxigenados simuladas con la GCA-EoS.

Es interesante resaltar el efecto de agregar butanol en distintas cantidades (aproximadamente 4 o 15% vol.) provoca que las curvas de destilación se crucen entre 40 y 75% de volumen evaporado, según sea la gasolina base. La simulación predicha con la GCA-EoS reproduce dichos cruces en el momento adecuado.

Para el caso de la BOB 2, además de alcoholes como aditivos oxigenados también hay disponibles datos experimentales con biocombustibles furánicos, 2-metilfurano (2-MF) y 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF). La parametrización presentada en el Capítulo 4 permite simular estas curvas de destilación. Los derivados de furano afectan en menor medida la curva de destilación del combustible base como puede observarse en la Figura 7.10. La simulación también permite detectar el cruce de las curvas de destilación de los blends con 2-MF y con 2,5-DMF que ocurre en un porcentaje evaporado cercano al 60~65%, tal como indican los datos experimentales (difícil de visualizar ya que la diferencia en temperatura es muy baja).

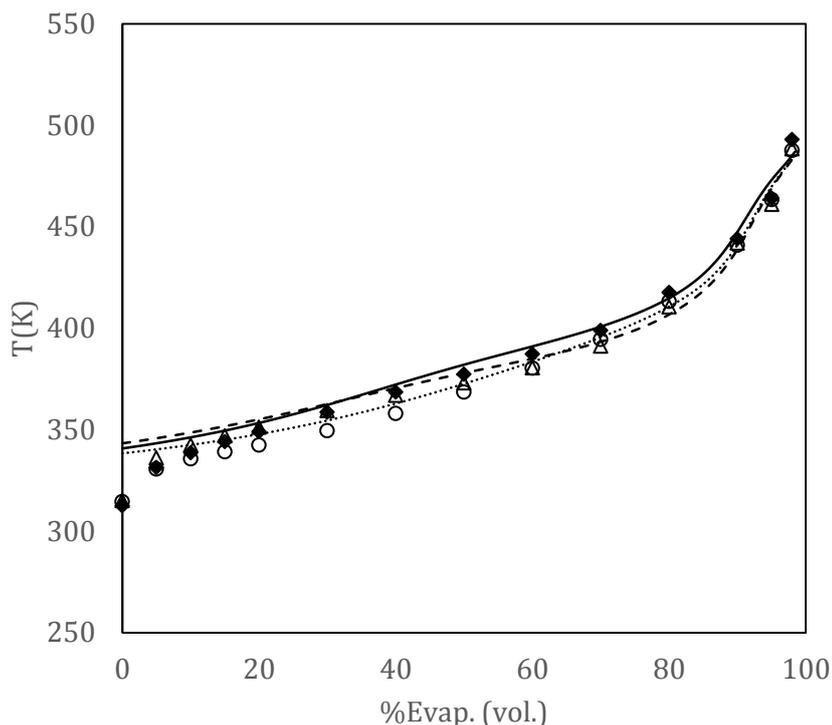


Figura 7.10 Efecto del agregado de biocombustibles furánicos sobre la curva de destilación de la gasolina BOB 2. Símbolos: datos experimentales [16]: (◆) BOB 2, (○) 11.3% vol. 2-metilfurano, (△) 13.4% vol. 2,5-dimetilfurano, Líneas Simulación con GCA-EoS de la curva de destilación de la mezcla sustituta (llena), blend mezcla sustituta con 2-MF (punteada), blend con 2,5-DMF (rayada).

Por supuesto, no se espera que la composición de las mezclas sustitutas coincida con la de las tres gasolinas estudiadas. Sin embargo, fijar como variable de ajuste las fracciones PIANOX, propiedad normalmente disponible para cualquier gasolina comercial, contribuye a correlacionar la composición grupal de la mezcla. En este contexto es importante destacar la gran ventaja de usar un modelo como la GCA-EoS, que caracteriza a las mezclas por los grupos que las constituyen, en vez de modelos moleculares como se hace habitualmente en literatura.

Combustibles diesel

A pesar de que los combustibles diesel no son objetivo de esta tesis, resulta interesante probar la metodología de diseño de mezclas con datos disponibles en literatura para este tipo de combustibles. A continuación, se presenta un análisis similar al anterior adaptado para combustible diesel. Para ello, se utilizan datos experimentales de la curva de destilación de un combustible

diesel convencional y de sus mezclas con aditivos oxigenados publicados en los trabajos de Bruno y col. [17] y Burger y col. [18].

Bruno y col. proponen de forma arbitraria, una mezcla de 8 componentes para estudiar el efecto de agregar oxigenados sobre la curva de destilación y sobre las composiciones del líquido y del vapor a medida que avanza la destilación. Llama la atención que los autores seleccionan compuestos para describir el diesel que poseen puntos normales de ebullición que van de 423 K a 560 K, mientras que la curva de destilación del mismo cubre temperaturas de 505 K a 620 K. Por supuesto, la curva de destilación de la mezcla propuesta por Bruno y col. [17] predicha con la GCA-EoS no representa correctamente sus puntos experimentales. Por este motivo se aplicó el algoritmo genético para encontrar una mezcla sustituta que posea una curva de destilación similar a la del diesel utilizado. En la Tabla 7.6 se listan los compuestos característicos de los combustibles diesel [19,20] incluidos en la base de datos.

Tabla 7.6 Base de datos de compuestos para representar combustible diesel [19,20]

ID	Familia	Compuesto	NBP (K)	PM(g/mol)
1	P	<i>n</i> -heptano	371.58	100.20
2	I	2,2,4-trimetilpentano	372.39	114.23
3	N	metilciclohexano	374.08	98.19
4	P	<i>n</i> -octano	398.83	114.23
5	N	etilciclohexano	405.00	112.00
6	A	etilbenceno	409.35	106.17
7	A	p-xileno	411.51	106.17
8	A	m-xileno	412.27	106.17
9	A	o-xileno	417.58	106.17
10	P	<i>n</i> -nonano	423.97	128.26
11	N	ciclooctano	424.00	112.00
12	N	<i>n</i> -propilciclohexano	430.00	126.00
13	A	<i>n</i> -propilbenceno	432.39	120.19
14	A	1,2,4-trimetilbenceno	442.53	120.19
15	P	<i>n</i> -decano	447.31	142.28
16	N	<i>n</i> -butilciclohexano	454.13	140.27
17	A	<i>n</i> -butilbenceno	456.46	134.22
18	P	<i>n</i> -undecano	469.08	156.31
19	A	<i>n</i> -pentilbenceno	478.61	148.24
20	P	<i>n</i> -dodecano	489.47	170.33
21	A	<i>n</i> -hexilbenceno	499.26	162.27
22	P	<i>n</i> -tridecao	508.62	184.36
23	A	1-metilnaftaleno	517.83	142.20
24	A	<i>n</i> -heptilbenceno	519.25	176.30
25	I	2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano	519.50	226.44
26	P	<i>n</i> -tetradecano	526.73	198.39
27	A	<i>n</i> -octilbencno	537.55	190.32
28	P	<i>n</i> -pentadecano	543.84	212.41
29	A	<i>n</i> -nonilbenceno	555.20	204.35
30	P	<i>n</i> -hexadecano	560.01	226.44
31	A	<i>n</i> -decilbenceno	571.04	218.38
32	P	<i>n</i> -heptadecano	575.30	240.47
33	A	<i>n</i> -undecilbenceno	586.40	232.40
34	O	1-octadeceno	588.00	252.00
35	P	<i>n</i> -octadecano	589.86	254.49
36	A	<i>n</i> -dodecilbenceno	600.76	246.43
37	A	<i>n</i> -tridecilbenceno	614.43	260.46
38	P	<i>n</i> -eicosano	616.93	282.55
39	A	<i>n</i> -tetradecilbenceno	627.15	274.48
40	A	<i>n</i> -pentadecilbenceno	639.00	289.00
41	P	<i>n</i> -docosano	641.75	310.60
42	P	<i>n</i> -tricosano	653.00	325.00
43	P	<i>n</i> -tetracosano	664.00	339.00

NBP: punto normal de ebullición, PM: peso molecular

En este caso no se dispone de datos experimentales de PVR ni del perfil de composición PIANOX del diesel, por lo tanto, la función objetivo únicamente incluye el desvío en la temperatura de cada punto de la curva de destilación. En la Tabla 7.7 se resumen los valores de los parámetros del algoritmo fijados al momento de su ejecución.

Tabla 7.7 Parámetros del algoritmo genético para resolver el problema de caracterización de diesel base

Número de compuestos en la mezcla	12
Tamaño de la población	50
Número de variables a optimizar	24 (12 enteras correspondientes a los 12 compuestos y 12 continuas describiendo sus concentraciones)
Base de datos	Hidrocarburos: parafinas, isoparafinas, aromáticos, cíclicos y olefinas.
Propiedades de diseño	curva de destilación
Δt curva de destilación	0.01
$\Delta T_{adm}(K)$	5

La Tabla 7.8 reporta la composición de la mezcla sustituta encontrada por el algoritmo genético. Por su parte, la Tabla 7.9 muestra el desempeño del algoritmo genético al finalizar la búsqueda de la mezcla sustituta del diesel base.

Tabla 7.8 Composición de la mezcla sustituta que cumple con la curva de destilación del diesel publicado en el trabajo de Bruno y col. [17]

Compuesto	% p/p	NBP (K)	PM (g/mol)
<i>Parafinas</i>			
<i>n</i> -undecano	14%	469.08	156.31
<i>n</i> -tetradecano	31%	526.73	198.39
<i>n</i> -heptadecano	7.5%	575.30	240.47
<i>n</i> -docosano	13%	641.75	310.601
<i>Aromáticos</i>			
<i>n</i> -octilbenceno	7.2%	537.55	190.32
<i>n</i> -decilbenceno	4.0%	571.04	218.38
<i>n</i> -undecilbenceno	3.6%	586.40	232.40
<i>n</i> -dodecilbenceno	4.9%	600.76	246.43
<i>Naftenos</i>			
<i>n</i> -propilciclohexano	7.5%	430.00	126.00
<i>Olefinas</i>			
1-octadeceno	6.0%	588.00	252.00

NBP: punto normal de ebullición, PM: peso molecular

Tabla 7.9 Desempeño del algoritmo genético para resolver el problema de caracterización de diesel base

Combustible	Criterio de parada	Tiempo (min ^a)	Nro generaciones	NC seleccionados	AAD T_CD (K)
Diesel	Tiempo	20	67	10	2.8

AAD: desviación absoluta promedio, ^a Procesador Intel® Core™ i7@2.20GHz

Al igual que en el estudio de gasolinas, la composición de la mezcla reportada en la Tabla 7.8 permite estudiar el efecto de agregar aditivos oxigenados sobre la curva de destilación del diesel base. La Figura 7.11 muestra el efecto del agregado de distintas cantidades de metil butil éter sobre la curva de destilación del diesel base. Para la simulación se utilizaron los parámetros del grupo éter ajustados en el Capítulo 5, como estimación de los parámetros de interacción binaria entre el grupo éter y los grupos aromáticos y cíclicos se utilizaron los parámetros reportados en la tesis doctoral de Soria [21]. Los parámetros entre el grupo éter y olefinas se fijaron en los valores ($k_{ij}^* = 1, k'_{ij} = \alpha_{ij} = \alpha_{ji} = 0$).

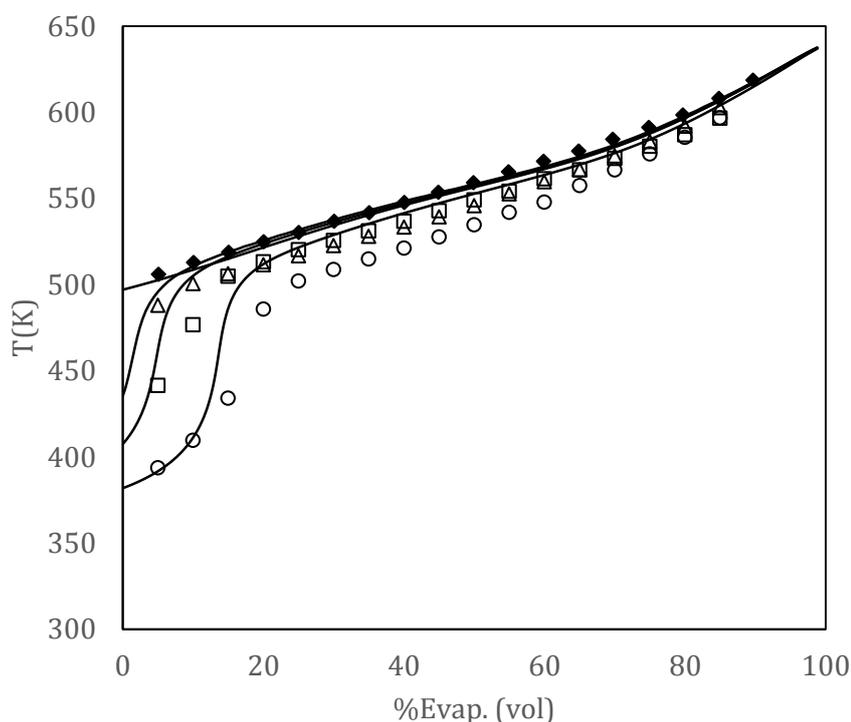


Figura 7.11 Curvas de destilación de combustible diesel con metil butil éter. Símbolos: datos experimentales [17] (◆) diesel base, (△) 5% vol., (□) 10% vol., (○) 20% vol. de aditivo oxigenado, líneas: simulación con la GCA-EoS.

Las Figuras 7.12 y 7.13 presentan la simulación de la curva de destilación del diesel base cuando se utilizan con poliéteres como aditivos oxigenados. El 1,2-dimetoxietano afecta notablemente la primera parte de curva, esto se debe a que el punto normal de ebullición de este compuesto (NBP=357 K) es menor que la temperatura inicial de destilación del diesel. Por otro lado, el dietilenglicol dietil éter es un poliéter menos volátil (NBP=436 K) y su impacto sobre la curva de destilación es menos notorio y se localiza en la zona media de la curva.

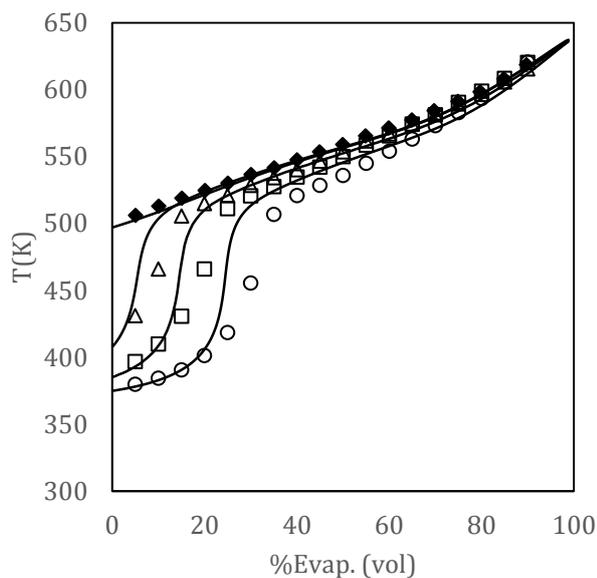


Figura 7.12 Curvas de destilación de combustible diesel con 1,2-dimetoxietano. Símbolos: datos experimentales [17], (◆) diesel base, (△) 10% vol., (□) 20% vol., (○) 30% vol. de aditivo oxigenado, líneas: simulación con la GCA-EoS.

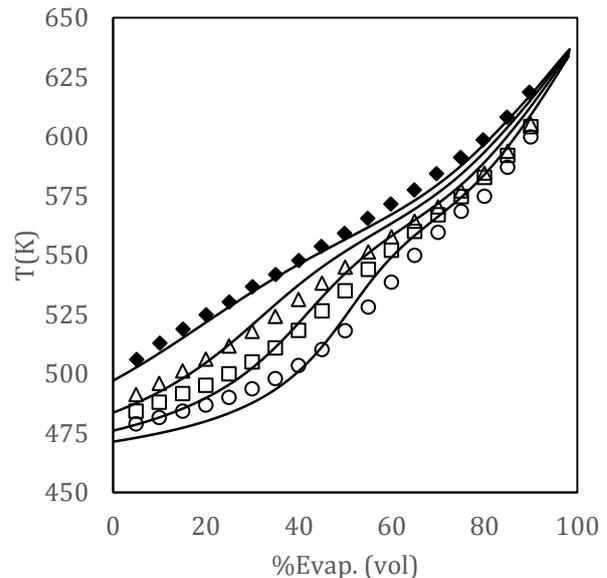


Figura 7.13 Curvas de destilación de combustible diesel con dietilenglicol dietil éter (DEGDEE). Símbolos: datos experimentales [17]: (◆) diesel base, (△) 10% vol., (□) 20% vol., (○) 30% vol. de aditivo oxigenado, líneas: simulación con la GCA-EoS.

Las Figuras 7.14 y 7.15 muestran el efecto de agregar aditivos oxigenados capaces de autoasociar, alcoholes y alcohalcoholes, sobre la curva de destilación del diesel base. Estos compuestos producen un efecto más pronunciado que los poliéteres sobre la curva de destilación. Los cuatro aditivos: butanol, pentanol, 2-etoxietanol y 2-butoxietanol tienen un NBP menor al del diesel por lo que las modificaciones más importantes se localizan en la primera zona de la curva, asimismo se observa que los más pesados (pentanol y 2-butoxietanol) atenúan este efecto.

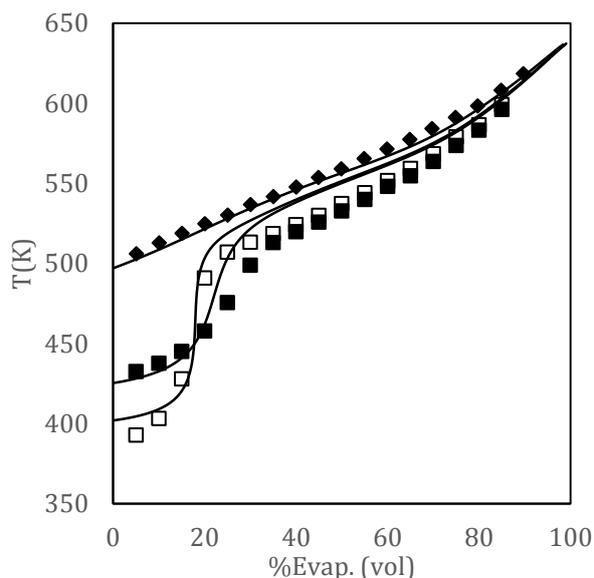


Figura 7.14 Curvas de destilación de combustible diesel con 20% vol. de alcoholes. Símbolos: datos experimentales [18] (◆) diesel base, (□) butanol, (■) pentanol, líneas: simulación con la GCA-EoS.

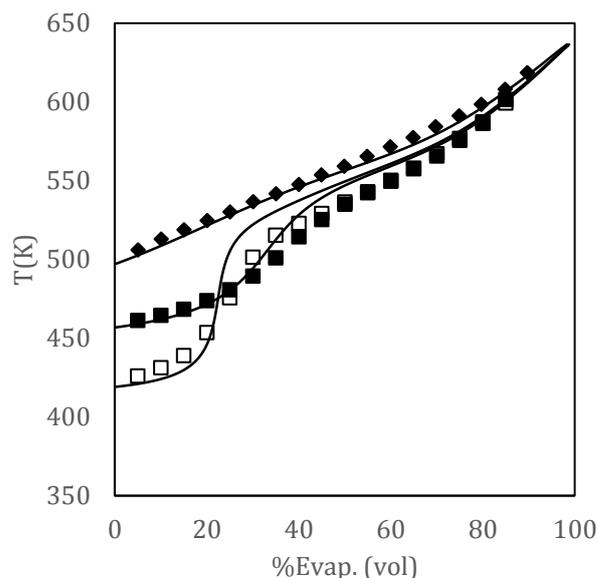


Figura 7.15 Curvas de destilación de combustible diesel con 20% vol. de alcoholes. Símbolos: datos experimentales [18] (◆) diesel base, (□) 2-etoxietanol, (■) 2-butoxietanol, líneas: simulación con la GCA-EoS.

Al igual que en el caso anterior, el desempeño del modelo es satisfactorio, logrando seguir el efecto que ocasiona el agregado de aditivos oxigenados como alcoholes y compuestos polifuncionales (poliéteres y alcoholes) sobre la curva de destilación del diesel base.

En este punto se puede concluir que la metodología propuesta logra encontrar mezclas de hidrocarburos que poseen propiedades similares a combustibles convencionales, lo que permite predecir el efecto del agregado de aditivos oxigenados sobre sus propiedades de volatilidad.

3. Diseño de blends sin caracterizar gasolina base

Otra forma de aplicar las herramientas desarrolladas es determinar en simultáneo la composición de la gasolina base y del aditivo oxigenado para obtener un blend con propiedades especificadas. En esta sección se aplica este enfoque a los blends de BOB 2 con etanol y con 2-metilfurano, cuyas propiedades, medidas experimentalmente por Christensen y col. [16], se presentan en la Tabla 7.10.

Tabla 7.10 Propiedades de las gasolinas estudiadas por Christensen y col. [16]

Propiedad	BOB 2 + etanol	BOB 2 + 2-metilfurano
Saturados, <i>PIN</i> (% peso)	76.2	76.2
Aromáticos, <i>A</i> (% peso)	19.2	19.2
Olefinas, <i>O</i> (% peso)	4.6	4.6
Oxígeno, <i>X</i> (% peso)	3.6	2.7
PVR (kPa)	46	40
$T_{V/L=20}$ (°C)	62.9	72.7
Densidad (g/ml)	0.7413	0.7561
RON	90.9	93.3
MON	83.6	84.2
Número de octano	87.3	88.8
Viscosidad a 20°C (cSt)	0.6767	0.5859

En este caso la base de datos debe contener tanto hidrocarburos como compuestos oxigenados. Las variables de optimización son 26, 13 enteras (identidad de los compuestos) y 13 continuas (concentración de los compuestos), en forma análoga a la resolución del problema de caracterización de gasolinas base. La mezcla debe cumplir con las especificaciones de PVR, curva de destilación y el perfil de composición PIANOX, dentro de los límites admisibles por los errores experimentales. En la Tabla 7.11 se resumen los parámetros especificados en el algoritmo para su ejecución. En primer lugar, se aplicó el algoritmo para hallar la mezcla sustituta del blend BOB 2 con etanol (9.7% vol.). La Tabla 7.12 resume el desempeño del algoritmo en la búsqueda de la mezcla sustituta al blend de BOB 2 con etanol.

Tabla 7.11 Parámetros del algoritmo genético para resolver el problema de búsqueda de mezcla sustituta para blends de gasolina con biocombustibles

Número de compuestos en la mezcla	13
Tamaño de la población	50
Número de variables a optimizar	26 (13 enteras correspondientes a los 13 compuestos y 13 continuas describiendo sus composiciones)
Base de datos	Hidrocarburos: parafinas, isoparafinas, aromáticos, cíclicos y olefinas y Oxigenados: alcoholes, éteres, derivados de furano
Propiedades de diseño	PVR, curva de destilación y PIANOX
$\Delta\tau$ curva de destilación	0.01
$\Delta PIANOX_{adm}(p/p)$	0.01
$\Delta T_{adm}(K)$	5
$\Delta PVR_{adm}(kPa)$	2

Tabla 7.12 Desempeño del algoritmo genético para encontrar una mezcla sustituta al blend BOB 2 + 9.7% vol. etanol

Combustible	Criterio de parada	Tiempo (min ^a)	Nro generaciones	NC seleccionados	AAD T_CD (K)	AD PVR (kPa)	AAD PIANOX (p/p)
Blend BOB 2 con EtOH	Tiempo	40	97	13	4.7	1.6	0.01

AAD: desviación absoluta promedio, AD: desviación absoluta, ^a Procesador Intel® Core™ i7 @2.20GHz

La Tabla 7.13 presenta la composición del blend determinada por el algoritmo genético. De los 15 compuestos oxigenados disponibles, el algoritmo seleccionó etanol como aditivo. En consecuencia, la mezcla de hidrocarburos hallada constituye una alternativa para representar a la BOB 2. En la misma tabla se presenta, a modo de comparación, la composición de la mezcla sustituta hallada en la Sección 0 para caracterizar la gasolina base BOB 2. Cabe destacar que el objetivo no es sólo caracterizar la gasolina que fue utilizada, sino el desarrollo de una herramienta que permita encontrar mezclas alternativas que cumplan con especificaciones fijadas a priori. De esta manera, serán otros criterios, basados en propiedades no termodinámicas, los que permitan determinar el producto óptimo. Un ejemplo sería cumplir con las regulaciones vigentes en el territorio de comercialización como se muestra en la siguiente sección.

Tabla 7.13 Composición de la mezcla sustituta para representar la gasolina base BOB 2 y composición de la mezcla sustituta para representar al blend BOB 2 + 9.7% vol. etanol

	mezcla sustituta BOB 2	% p/p	mezcla sustituta BOB 2 + EtOH	% p/p
<i>Parafinas</i>				
	<i>n</i> -pentano	16%	<i>n</i> -hexano	7.4%
	<i>n</i> -undecano	8.8%	<i>n</i> -dodecano	8.4%
	<i>n</i> -tridecano	2.6%		
<i>Isoparafinas</i>				
	2,4-dimetilpentano	20%	isopentano	10%
	2,2-dimetilhexano	14%	3,3-dimetilpentano	3.8%
			2,4-dimetilhexano	11%
			4-metiloctano	5.1%
<i>Aromáticos</i>				
	<i>m</i> -xileno	7.7%	tolueno	7.6%
	etilbenceno	11%	<i>m</i> -xileno	10%
<i>Naftenos</i>				
	ciclohexano	3.7%	ciclopentano	6.7%
	cicloheptano	11%	ciclohexano	8.0%
			metilciclohexano	8.2%
<i>Olefinas</i>				
	1-penteno	4.6%	1-hexeno	3.9%
<i>Oxigenados</i>				
			etanol	9.1%
<i>Total</i>				
	P	27.4%		16% (17.3%)
	I	33.7%		31%(33.8%)
	A	19.0%		18%(19.3%)
	N	15.2%		23%(25.2%)
	O	4.63%		3.9%(4.33%)
	X	0		9.1%

Lo valores entre paréntesis corresponden a la fracción másica libre de etanol.

Las principales diferencias entre la primera mezcla sustituta de BOB 2, determinada en la Sección 0, y la fracción de hidrocarburos de la mezcla sustituta del blend de BOB 2 con etanol son las fracciones relativas de parafinas y naftenos, mientras que ambas cumplen con la especificación del perfil de composición *PIN*. Como es de esperarse, debido a que el comportamiento de fases de ambas familias es similar, ambas mezclas sustitutas poseen un desempeño semejante cuando se comparan sus curvas de destilación frente a los datos experimentales de la gasolina base BOB 2 [16] (ver Figura 7.16). Considerando que los naftenos tienen un RON superior a las parafinas lineales de igual número de carbonos [22], cabe esperar que la gasolina sustituta del BOB 2 hallada a partir del blend tenga un mayor octanaje.

La Figura 7.17 compara el desempeño de ambas mezclas para describir la presión de vapor Reid y la curva de destilación del blend de BOB 2 con 9.7% vol. de etanol. Es importante notar que, en el caso de la gasolina caracterizada por separado, el resultado es 100% predictivo, mientras que

en el caso de caracterización del blend el resultado es correlacionado. Se puede observar que en este segundo análisis se obtiene una mejor representación de la parte final de la curva, en tanto que el caso anterior de caracterización por separado de la gasolina base, se predice mejor el salto en temperatura entorno al 50% evaporado de la mezcla.

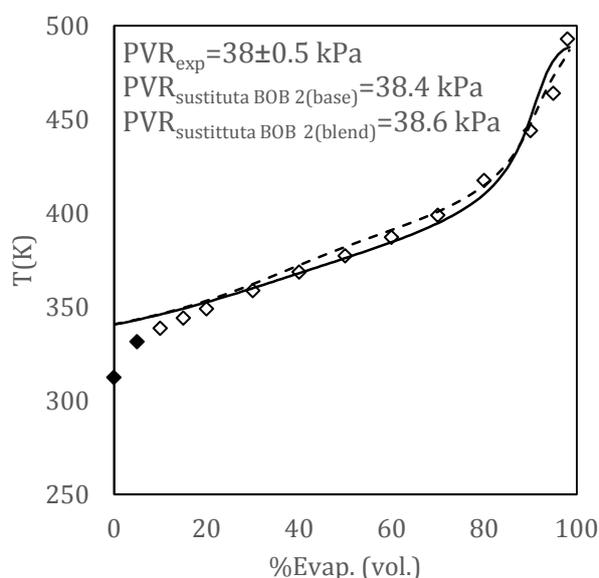


Figura 7.16 PVR y curva de destilación de la BOB 2. Símbolos: datos experimentales [16], línea: mezclas sustitutas (rayada) a partir de gasolina base, (llena) a partir del blend.

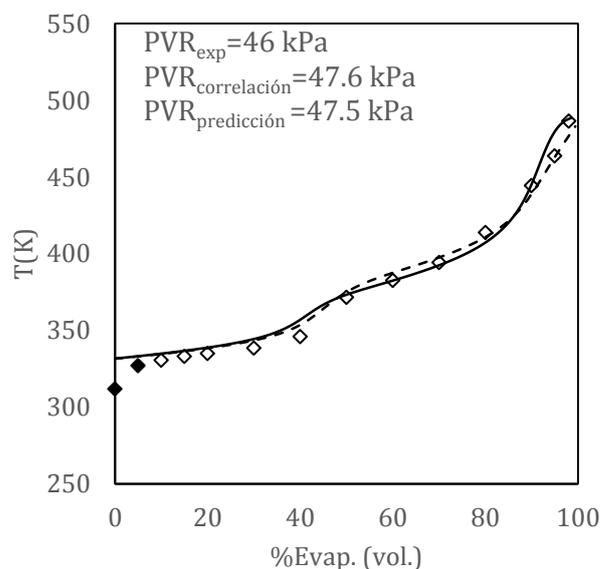


Figura 7.17 PVR y curva de destilación del blend de BOB 2 con 9.7% vol. etanol. Símbolos: datos experimentales [16], línea rayada: simulación, línea llena: correlación del blend.

Al igual que en los casos anteriores, el estudio de la población final no arroja mezclas alternativas, las 5 soluciones que poseen un desempeño similar a la mezcla reportada en la Tabla 7.13 están formadas por los mismos compuestos y en cantidades similares. Sin embargo, en este caso, de la población final de 50 individuos sólo 5 convergen a la mejor solución, cuando en la caracterización de las gasolinas base eran más de 18.

Al aplicar el mismo procedimiento para el blend de BOB 2 con 2-metilfurano (11.3% vol.), es decir especificando las propiedades del blend, la mezcla sustituta que se obtiene contiene etanol como oxigenado, como puede observarse en la Tabla 7.14. Ningún individuo de la población final contenía 2-metilfurano como oxigenado.

Tabla 7.14 Composición de la mezcla sustituta para representar al blend BOB 2 + 11.3% vol. 2-metilfurano

mezcla sustituta del blend BOB 2 + 2MF		% p/p
<i>Parafinas</i>		
	<i>n</i> -pentano	8.4%
	<i>n</i> -dodecano	6.1%
<i>Isoparafinas</i>		
	2,4-dimetilpentano	11%
	2,5-dimetilhexano	4.7%
	2,2-dimetilhexano	6.6%
	2,3,4-trimetilpentano	12%
<i>Aromáticos</i>		
	benceno	2.8%
	etilbenceno	6.8%
	1,2,4-trimetilbenceno	7.6%
<i>Naftenos</i>		
	ciclohexano	7.9%
	1,3-dimetilciclopentano	10%
<i>Olefinas</i>		
	1-penteno	4.0%
<i>Oxigenados</i>		
	etanol	12%
<i>Total</i>		
	P	14%
	I	35%
	A	17%
	N	18%
	O	4.0%
	X	12%

La Tabla 7.15 resume el desempeño del algoritmo de búsqueda de una mezcla sustituta para el blend de BOB 2 con 2-metilfurano.

Tabla 7.15 Desempeño del algoritmo genético para encontrar una mezcla sustituta al blend BOB 2 + 11.3% vol. 2-metilfurano

Combustible	Criterio de parada	Tiempo (min ³)	Nro generaciones	NC seleccionados (NCmax=13)	AAD T_CD (K)	AD PVR (kPa)	AAD PIANOX (p/p)
Blend BOB 2 con 2MF	Tiempo	60	151	13	3.2	1.2	0.01

AAD: desviación absoluta promedio, AD: desviación absoluta, ^a Procesador Intel® Core™ i7 @2.20GHz

Aun sin haber seleccionado el aditivo oxigenado que realmente posee el blend con las propiedades especificadas, la mezcla sustituta logra una buena descripción de la curva de destilación del

blend de BOB 2 con 2-MF (ver Figura 7.18) y su PVR. Además, presenta una menor desviación absoluta promedio (3.3 K) en los puntos de la curva que la que posee la simulación de la BOB 2 caracterizada luego del agregado de 2-MF como se muestra en la Sección 2 (4.2 K). Como ambas mezclas constituyen soluciones alternativas válidas, este resultado indica que el algoritmo genético dejó pasar una solución que es valiosa.

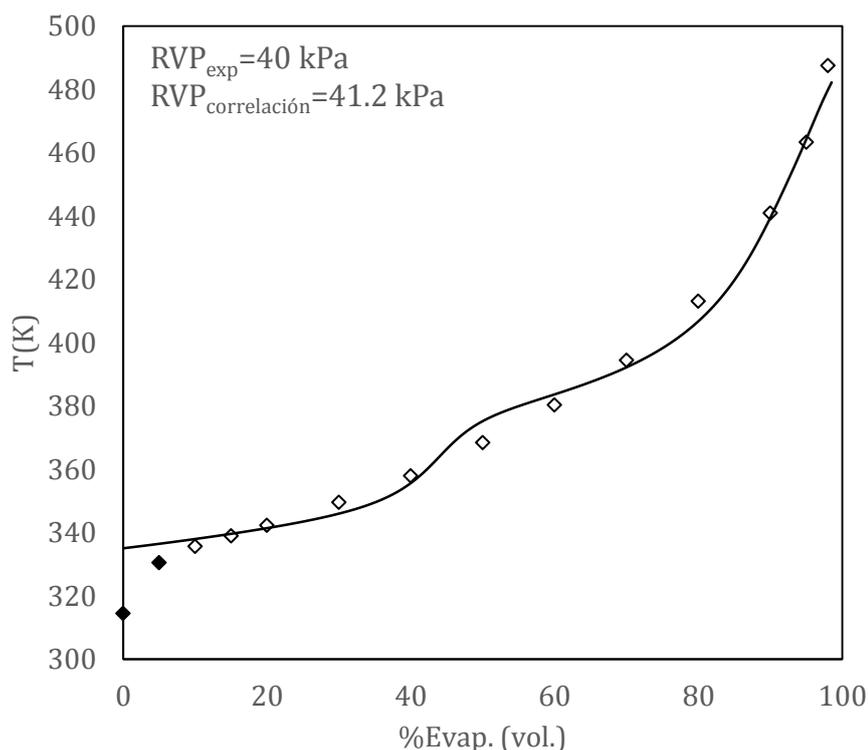


Figura 7.18 PVR y curva de destilación de la mezcla sustituta de la BOB 2 con 11.3% de 2-metilfurano. Símbolos: datos experimentales [16], líneas: correlación

4. Diseño de blends con propiedades de gasolinas convencionales

Una aplicación interesante de la herramienta de diseño es determinar el perfil de composición de gasolinas cuya mezcla con biocombustibles pueda reemplazar combustibles convencionales. Esto es, el blend resultante debe poseer propiedades que respeten la normativa argentina. Este enfoque responde a consultas realizadas por agentes del gobierno para impulsar el aumento del blending con etanol de gasolinas. Además, también puede resultar un ejercicio interesante para evaluar alternativas de co-blending. La legislación argentina específica, además de las propiedades de volatilidad discutidas hasta ahora, un valor máximo en el contenido de aromáticos (40% en volumen), y en particular de benceno (máximo 1% en volumen) dado su alto carácter conta-

minante. Estas restricciones adicionales, se incorporan al algoritmo genético de manera que a aquellas mezclas que no cumplen con la legislación argentina se les asigna un valor de función objetivo alto de forma tal que las mismas tengan menor probabilidad de perdurar en generaciones posteriores. Como especificación se utilizaron las propiedades de volatilidad de la gasolina base BOB 1 (ver Tabla 7.1), reportadas por Christensen y col. [16], ya que la misma presenta una curva de destilación cuyos puntos T_{10} , T_{50} y T_{90} y la PVR están dentro de los límites que indica la normativa argentina.

El algoritmo genético se utiliza para determinar la composición de una gasolina base cuyo blend con un 15% vol. de biocombustible respete la normativa argentina. Se definen tres blends de gasolina con aditivos oxigenados: i) 15%(v/v) de un biocombustible de primera generación (etanol), ii) 15%(v/v) de un biocombustible avanzado (2-metilfurano) y iii) 15%(v/v) de una mezcla en partes iguales de etanol y 2-metilfurano (en volumen). En la Tabla 7.16 se resumen los valores de los parámetros utilizados para correr el algoritmo genético. Por su parte, la Tabla 7.17 resume los indicadores de desempeño del algoritmo en los tres casos indicados. La Tabla 7.18 presenta el perfil de composición de los blends resultantes determinados con el algoritmo genético. Notar que las composiciones que se reportan en la tabla son en peso, un 17%(p/p) y un 19%(p/p) de etanol y de 2-metilfurano, respectivamente, equivalen a un 15% en volumen de estos aditivos.

Tabla 7.16 Parámetros del algoritmo genético para resolver el problema de diseño de blends

Número de compuestos en la mezcla	12
Tamaño de la población	50
Número de variables a optimizar	24 (12 enteras correspondientes a los 12 compuestos y 12 continuas describiendo sus composiciones)
Base de datos	Hidrocarburos: parafinas, isoparafinas, aromáticos, ciclos y olefinas
Propiedades de diseño	PVR, curva de destilación
Restricciones	Contenido máximo de benceno (1% vol.) y de aromáticos (40% vol.)
$\Delta\tau$ curva de destilación	0.01
ΔT_{adm} (K)	5
ΔPVR_{adm} (kPa)	2

Tabla 7.17 Desempeño del algoritmo genético para resolver el problema de diseño de blends

Combustible	Criterio de parada	Tiempo (min ^a)	Nro. generaciones	NC Selec.	AAD T_CD (K)	AD PVR (kPa)	Aromáticos (vol%)
Blend EtOH	Tiempo	20	56	12	5.7	0.90	13%
Blend 2-MF	Tiempo	20	64	10	2.7	1.06	14%
Blend EtOH+2-MF	F.O ^a	10	31	11	5.1	0.90	0%

EtOH: etanol, 2-MF: 2-metilfurano, F.O: función objetivo, ^a variaciones en FO menores al 10⁻⁶ durante 20 generaciones, AAD: desviación absoluta promedio, AD: desviación absoluta, ^a Procesador Intel® Core™ i7@2.20GHz

Tabla 7.18 Composición de blends con 15 % vol. de aditivo oxigenado para reemplazar la gasolina base BOB 1 [16]

Blend con EtOH15%	% peso	Blend con 2MF15%	% peso	Blend con (2MF+EtOH)15%	% peso
Parafinas					
<i>n</i> -heptano	4.6%	<i>n</i> -pentano	30%	<i>n</i> -decano	5.6%
<i>n</i> -octadecano	0.7%	<i>n</i> -hexano	6.4%		
		<i>n</i> -undecano	10%		
		<i>n</i> -octadecano	0.8%		
Isoparafinas					
neopentano	11%	4-metilheptano	8.2%	isopentano	27%
isopentano	9.3%	2,2,4-trimetilpentano	9.1%	3,3-dimetilpentano	11%
2-metilpentano	7.9%			2,4-dimetilpentano	5.2%
2,6-dimetilheptano	5.5%			2,3,4-trimetilpentano	0.8%
2,4-dimetilpentano	3.6%			2-metiloctano	8.6%
				3-metiloctano	7.5%
Aromáticos					
<i>n</i> -butilbenceno	14%	tolueno	2.2%		
		<i>m</i> -xileno	12%		
Naftenos					
etilciclopentano	4.7%			1,3-dimetilciclopentano	5.2%
1,3-dimetilciclopentano	13%				
Olefinas					
1-octeno	10%	1-butenos	3.1%	1-hepteno	10%
Oxigenados					
etanol	17%	2-metilfurano	19%	etanol	8.4%
				2-metilfurano	10%
Total					
P	5.3%		47%		5.6%
I	37%		17%		60%
A	14%		14%		0%
N	18%		0		5.2%
O	10%		3.1%		10%
X	17%		19%		18%

En la Figura 7.19 se presentan las curvas de destilación de los tres blends junto a los datos experimentales de la gasolina base utilizada como referencia. Cabe destacar que en los tres casos los blends cumplen con las temperaturas máximas para el 10, 50, 90% evaporado y para el punto final de la curva tal como se especifican en la legislación argentina.

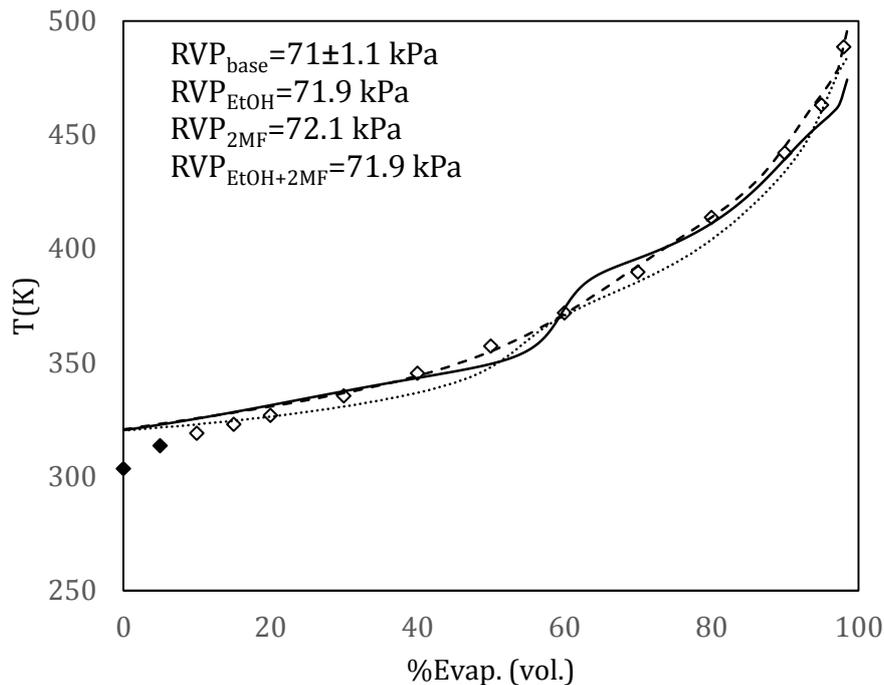


Figura 7.19 Presión de vapor Reid y curva de destilación de blends determinados por el algoritmo genético como potenciales mezclas para reemplazar a la gasolina base BOB 1. Símbolos: datos experimentales [16], (\diamond) BOB1, (\blacklozenge) datos no incluidos en la parametrización, línea llena: blend con 15% vol. EtOH, línea rayada: blend con 15% vol. 2MF, línea punteada: blend con 15% vol. (EtOH + 2MF).

El salto en la curva de destilación, característico de blends con etanol, por supuesto, no puede evitarse. Sin embargo, el resultado muestra que mezclando etanol con una gasolina con bajo contenido de livianos permite que la primera parte de la curva de destilación no difiera tanto de la correspondiente a una gasolina convencional. Además, también la descripción final de la curva es adecuada, tal como ya se sabe, agregar etanol no afecta dicha parte de la curva. En resumen, salvo por la distorsión entre el 50 y 60% de volumen evaporado, el resto de la curva especificada es reproducido adecuadamente. El objetivo de este diseño no fue obtener un resultado novedoso, sino desafiar a la herramienta desarrollada a obtener de forma independiente resultados ampliamente conocidos en el caso de blending con etanol.

En el caso del 2-MF, como este no presenta comportamiento azeotrópico con hidrocarburos, no afecta tanto la curva de destilación, permitiendo utilizar gasolinas más económicas, con un importante contenido de C5 y C6. De hecho, esta es una de las ventajas indicadas en la literatura para este nuevo biocombustible. Por último, el co-blend encontrado para la mezcla etanol + 2-

MF posee un porcentaje intermedio de parafinas livianas. Como particularidad, este blend no contiene aromáticos en su composición, mientras que los otros dos poseen alrededor de un 14 % en volumen. Asimismo, los tres blends poseen una PVR similar a la del combustible base de referencia, con una desviación que se encuentra dentro del error experimental asociado a la determinación de esta propiedad.

La curva de destilación del blend con 2-metilfurano es la que mejor representa los datos experimentales y además la mezcla posee una PVR cercana al valor de la gasolina base de referencia. Dado que sólo se están utilizando datos de dos propiedades del blend, no se descarta que existan otras gasolinas convencionales que permitan obtener resultados equivalentes. En este caso, al liberar el perfil de composición PIANOX de la gasolina final, el algoritmo genético permite identificar la conveniencia de usar gasolinas con bajo o elevado contenido de aromáticos, por ejemplo.

Por supuesto, son múltiples los ejercicios que pueden realizarse en torno a la búsqueda de mezclas sustitutas. Es importante destacar que el objetivo de los realizados en este capítulo fue mostrar la capacidad de los modelos desarrollados, en conjunto con el AG, para obtener en menos de una hora mezclas pasibles de ser estudiadas con más profundidad porque cumplen con especificaciones pre-establecidas. Además, cabe aclarar que, el hecho de especificar pocas propiedades permite el diseño de múltiples mezclas sustitutas.

También son varias las aplicaciones interesantes de la herramienta desarrollada, con objetivos muy disimiles. Por ejemplo, evaluar el potencial como biocombustibles de nuevas moléculas pasibles de ser obtenidas a partir de recursos renovables, permitiendo descartar rápidamente aquellas que no permitan diseñar un blend adecuado para motores actuales y reduciendo notablemente costos de estudios experimentales que no conduzcan a un producto útil. Mas aún en el caso de co-blending, en el que son mayores las alternativas que requieren ser ensayadas. Respecto de biocombustibles reconocidos, los modelos desarrollados permiten rápidamente cono-

cer cuáles serán las propiedades esperadas si se utilizan como aditivos en distintos tipos de gasolina.

Por último, el diseño de blends es una aplicación de interés particular para esta tesis; sin embargo, está claro que la herramienta desarrollada puede ser extendida y aplicada al diseño de productos multicomponentes en una diversidad de aplicaciones.

5. Discusión de resultados

El empleo del algoritmo permite obtener resultados satisfactorios y particularmente valiosos en el contexto de diseño de blends donde soluciones alternativas resultan interesantes de ser analizadas y evaluadas.

En la mayoría de los casos estudiados hasta el momento, ejecutar mayor tiempo el algoritmo no muestra mejoras considerables debido a que la forma en que la función objetivo disminuye generación a generación es muy lenta. En la Figura 7.20 se puede observar, como ejemplo típico, que por encima de 30 generaciones el algoritmo no logra disminuir el valor de la función objetivo. Esto señala la necesidad de cambios más importantes en los individuos solución. Aquellas generaciones que no producen una mejora de la función objetivo corresponden a evaluaciones innecesarias y deberían suprimirse para disminuir el tiempo de cómputo o bien invertirlo en explorar otras soluciones que podrían ser beneficiosas para el desempeño del algoritmo genético.

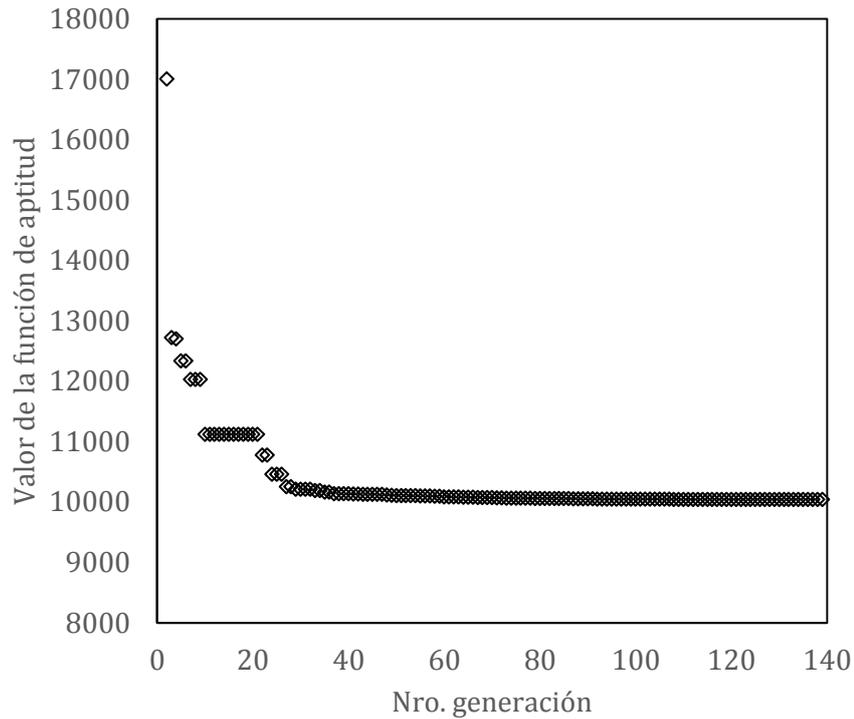


Figura 7.20 Evolución del valor de la función de aptitud a medida que se incrementa el número de generaciones para el problema de caracterización de la gasolina BOB 2.

Por otro lado, como se resaltó a lo largo del capítulo, la variedad de mezclas que poseen propiedades similares no se ve bien reflejada entre los 50 individuos de la población final del algoritmo. Una forma de estudiar las distintas soluciones que se pueden encontrar con el algoritmo genético sería resolver varias veces el mismo problema variando únicamente la población inicial [14]. El análisis consiste en ejecutar 100 veces el algoritmo genético de forma de contar con experiencias independientes que difieren en la población inicial, ya que la misma se genera de forma aleatoria. En la Figura 7.21 se muestra como varía el valor de la función objetivo del problema de caracterización de la BOB 2 en cada una de las 100 corridas del algoritmo genético.

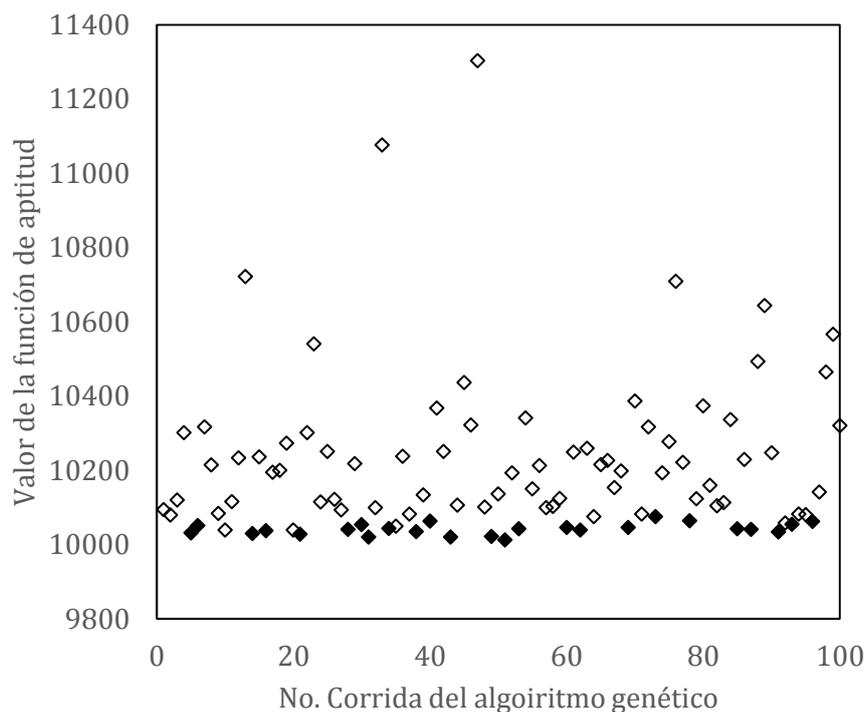


Figura 7.21 Evaluación del desempeño del algoritmo para la caracterización de la BOB 2 [16]. Valor de la función de aptitud en función del número de corrida del algoritmo genético. (\diamond) soluciones pobres, (\blacklozenge) soluciones satisfactorias.

Como se puede observar en la Figura 7.21 hay 25 potenciales soluciones al problema de caracterización de la gasolina base de referencia BOB 2. Entre las cuales, existen 4 mezclas que poseen un valor bajo de función objetivo, porque tienen muy poca desviación en la curva de destilación, pero su PVR no está dentro del rango aceptable por lo que no fueron consideradas como soluciones satisfactorias. Estas mezclas se observan en la figura como rombos vacíos cercanos a los rombos llenos e indican la importante influencia de los pesos utilizados en la función objetivo.

Las 25 soluciones son mezclas de distintos compuestos y en distintas concentraciones por lo tanto constituyen soluciones alternativas al problema de caracterización de la gasolina BOB 2. En la Tabla 7.19 se muestran a modo de ejemplo dos alternativas a la mezcla sustituta de la esta gasolina de referencia. Al especificarse la composición PIN, A, O , los grados de libertad están en la selección de parafinas (P), isoparafinas (I) y naftenos (N). Otra diferencia es que solamente la Alternativa 1 contiene benceno, compuesto regulado en la normativa argentina.

Tabla 7.19 Composición de mezclas alternativas para caracterizar a la gasolina de referencia BOB 2

Soluciones	Mezcla sust. BOB 2	% p/p	Alternativa 1	% p/p	Alternativa 2	% p/p
<i>Parafinas</i>						
	<i>n</i> -pentano	16.0%	<i>n</i> -pentano	12.6%	<i>n</i> -pentano	14%
	<i>n</i> -undecano	8.8%	<i>n</i> -dodecano	7.4%	<i>n</i> -tridecano	4%
	<i>n</i> -tridecano	2.6%				
<i>Isoparafinas</i>						
	2,4-dimetilpentano	20.0%	isopentano	5.5%	2,4-dimetilpentano	16%
	2,2-dimetilhexano	13.6%	2,4-dimetilpentano	5.7%	3,3-dimetilhexano	12%
			2,5-dimetilhexano	8.4%	2,3,4-trimetilpentano	8%
			2,2-dimetilhexano	10.5%	4-metiloctano	5%
			3,4-dimetilhexano	6.8%		
			4-metilnonano	6.3%		
<i>Aromáticos</i>						
	m-xileno	7.7%	benceno	7.5%	etilbenceno	11%
	etilbenceno	11.3%	m-xileno	11.7%	<i>n</i> -butilbenceno	8%
<i>Naftenos</i>						
	ciclohexano	3.7%	ciclohexano	12.8%	ciclohexano	18%
	cicloheptano	11.5%				
<i>Olefinas</i>						
	1-penteno	4.6%	1-hepteno	4.6%	1-penteno	5%
<i>Total</i>						
P		27.4%		20.1%		18.0%
I		33.6%		43.2%		40.9%
A		19.0%		19.3%		19.2%
N		15.2%		12.8%		18.0%
O		4.63%		4.63%		4.64%

La Figura 7.20 también nos muestra que la solución depende de la población inicial, lo que indica falta de diversidad en el algoritmo de MATLAB utilizado con los parámetros cargados por defecto, ya que en una única ejecución no logra inspeccionarse de forma adecuada todo el espacio de búsqueda.

Una forma de incrementar la diversidad es modificando el operador de mutación. La función principal de la mutación es recuperar la diversidad que puede perderse por la aplicación repetida de selección y cruzamiento [23]. Como se mencionó anteriormente, para poder modificarlos es necesario redefinir el problema en términos únicamente de variables continuas.

En base a las limitaciones encontradas en la aplicación del algoritmo genético a la búsqueda de mezclas bajo distintas condiciones se plantea una formulación alternativa al problema de diseño de blends. Esta alternativa busca principalmente eliminar las variables enteras, evita el uso de pesos en la función objetivo y libera el número de compuestos de la mezcla solución.

La formulación alternativa consiste principalmente en redefinir las variables de optimización. En este caso el número de compuestos de la mezcla sustituta no se fija a priori, sólo se especifica su valor máximo. La base de datos contiene todos los compuestos que pueden incluirse en la mezcla sustituta y las variables a optimizar son las cantidades de cada uno en la mezcla. Teniendo en cuenta que el tiempo de ejecución del algoritmo aumenta linealmente con el número de compuestos en la mezcla, el valor máximo se fijó en 45. En esta etapa de desarrollo del algoritmo de diseño de blends, se eligieron los 44 hidrocarburos más comunes presentes en gasolinas y como biocombustible únicamente etanol.

También se modificó la formulación del problema a resolver, convirtiéndolo en un problema de factibilidad. Es decir, se propone la búsqueda de mezclas cuyas propiedades se encuentran dentro de una tolerancia fijada por el usuario. Por el momento no se define una función objetivo y el ejercicio sólo se trata de una búsqueda de una mezcla que cumpla con las restricciones fijadas. En un futuro podría incluirse una función objetivo que contabilice costos de producción de gasolinas base y/o biocombustibles, el impacto ambiental ocasionado durante su obtención, entre otras. El planteo del problema queda descrito por el bloque de ecuaciones 7.5.

min z

7.5

Sujeto a

$$z=0$$

$$0 \leq x_i \leq 1, \quad i = 1..45$$

$$\sum_{i=1}^{45} x_i = 1 \quad (x_i \text{ corresponde a la fracción en peso del compuesto } i)$$

$$PVR^0 - \varepsilon_{PVR} \leq PVR(x) \leq PVR^0 + \varepsilon_{PVR}$$

$$(1 - \varepsilon_{PIANOX}) * W_k^0 \leq \sum_{i \in I_k} x_i \leq (1 + \varepsilon_{PIANOX}) * W_k^0 \quad \forall k \in PIANOX$$

$$T_i^0 - \varepsilon_{CD} \leq T_i(x) \leq T_i^0 + \varepsilon_{CD}$$

RVP^0 , T_i^0 , $i = 10, 30, 50$ y 90 y W_k^0 , $k = P, I, A, N, O, X$ son las especificaciones con las que tiene que cumplir la mezcla solución. Para obtener una buena representación de la curva, además de los valores especificados por normativas se agregó la temperatura al 30% evaporado. Los parámetros ε_{PVR} , ε_{CD} y ε_{PIANOX} fijan las desviaciones permitidas en cada una de las propiedades PVR (2 kPa), curva de destilación (5 K) y composición PIANOX (1%), respectivamente.

El problema descrito en el bloque de ecuaciones 7.5 es no lineal, pero solo contiene variables continuas, por lo tanto, es posible diseñar los operadores genéticos como las funciones de cruzamiento y mutación de forma de incrementar la diversidad del algoritmo de búsqueda. En el Anexo C se presentan los primeros pasos en esta dirección.

6. Referencias

- [1] A. Ba, E. Eckert, T. Vanek, Procedures for the Selection of Real Components to Characterize Petroleum Mixtures, Chem. Pap. 57 (2003) 53–62.
- [2] A.M. Reiter, T. Wallek, P. Mair-Zelenka, M. Siebenhofer, P. Reinberger, Characterization of Crude Oil by Real Component Surrogates, Energy & Fuels. 28 (2014) 5565–5571. doi:10.1021/ef501415k.
- [3] A.T. Karunanithi, L.E.K. Achenie, R. Gani, A New Decomposition-Based Computer-Aided Molecular/Mixture Design Methodology for the Design of Optimal Solvents and Solvent

- Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4785–4797. doi:10.1021/ie049328h.
- [4] T.A. Albahri, Molecularly Explicit Characterization Model (MECM) for Light Petroleum Fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9286–9298. doi:10.1021/ie050150o.
- [5] T.A. Albahri, Enhanced method for predicting the properties of light petroleum fractions, *Fuel*. 85 (2006) 748–754. doi:10.1016/j.fuel.2005.09.005.
- [6] E. Eckert, T. Vaněk, Improvements in the selection of real components forming a substitute mixture for petroleum fractions, *Chem. Pap.* 63 (2009) 399–405. doi:10.2478/s11696-009-0040-8.
- [7] M.F. Fraga, Novo Método para a Estimaco das Propriedades de Caracterizaco de Fraes Leves de Petróleo, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, 2010.
- [8] W. Marvin, S. Rangarajan, P. Daoutidis, Automated generation and optimal selection of biofuel-gasoline blends and their synthesis routes, *Energy & Fuels*. 27 (2013) 3585–3594. doi:10.1021/ef4003318.
- [9] M. Dahmen, W. Marquardt, Model-Based Formulation of Biofuel Blends by Simultaneous Product and Pathway Design, *Energy & Fuels*. 31 (2017) 4096–4121. doi:10.1021/acs.energyfuels.7b00118.
- [10] M. Hechinger, A. Voll, W. Marquardt, Towards an integrated design of biofuels and their production pathways, *Comput. Chem. Eng.* 34 (2010) 1909–1918. doi:10.1016/j.compchemeng.2010.07.035.
- [11] N.A. Yunus, K. V. Gernaey, J.M. Woodley, R. Gani, A systematic methodology for design of tailor-made blended products, *Comput. Chem. Eng.* 66 (2014) 201–213. doi:10.1016/j.compchemeng.2013.12.011.
- [12] MathWorks, How the Genetic Algorithm Works, (2017) <http://www.mathworks.com/help/gads/how-the-genetic>.
- [13] A. Pérez Serrada, *Introducción a la Computacin Evolutiva*, 1996.
- [14] M. del C. Carnero, *Diseño de Sistemas de Instrumentacin para Plantas Químicas*, Universidad Nacional del Sur, 2016.
- [15] L.Y. Ng, N.G. Chemmangattuvalappil, D.K.S.S. Ng, Robust chemical product design via fuzzy optimisation approach, *Comput. Chem. Eng.* 83 (2015) 186–202. doi:10.1016/j.compchemeng.2015.01.007.
- [16] E. Christensen, J. Yanowitz, M. Ratcliff, R.L. McCormick, Renewable Oxygenate Blending Effects on Gasoline Properties, *Energy & Fuels*. 25 (2011) 4723–4733. doi:10.1021/ef2010089.
- [17] T.J. Bruno, T.M. Lovestead, J.R. Riggs, E.L. Jorgenson, M.L. Huber, Comparison of Diesel Fuel Oxygenate Additives to the Composition-Explicit Distillation Curve Method. Part 1: Linear Compounds with One to Three Oxygens, *Energy & Fuels*. 25 (2011) 2493–2507.
- [18] J.L. Burger, E. Baibourine, T.J. Bruno, Comparison of Diesel Fuel Oxygenate Additives to the Composition-Explicit Distillation Curve Method. Part 4: Alcohols, Aldehydes, Hydroxy Ethers, and Esters of Butanoic Acid, *Energy & Fuels*. 26 (2012) 1114–1123.
- [19] C.J. Mueller, W.J. Cannella, T.J. Bruno, B. Bunting, H.D. Dettman, J. a. Franz, M.L. Huber, M. Natarajan, W.J. Pitz, M. a. Ratcliff, K. Wright, Methodology for formulating diesel surrogate fuels with accurate compositional, ignition-quality, and volatility characteristics, in: *Energy and Fuels*, 2012: pp. 3284–3303. doi:10.1021/ef300303e.
- [20] A.M. Reiter, T. Wallek, A. Pfennig, M. Zeymer, Surrogate Generation and Evaluation for Diesel Fuel, *Energy & Fuels*. 29 (2015) 4181–4192. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b00422.
- [21] T.M. Soria, *Termodinamica en Biorefinerías: Producción de Bioetanol y alconaftas*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, 2012.
- [22] Chevron Corporation, *Motor Gasolines Technical Review (FTR-1)*, 2009.
- [23] E. Cantú-paz, A Survey of Parallel Genetic Algorithms, *Calc. Paralleles, Reseaux Syst. Repartis.* 10 (1998) 141–171.

Capítulo 8. Conclusiones y trabajos futuros

En este trabajo de tesis se presenta la extensión del modelo termodinámico GCA-EoS a mezclas de interés en el contexto de biorrefinerías de base lignocelulósica y en particular a los biocombustibles obtenidos como productos. El modelo constituye una herramienta útil para estudiar las rutas alternativas de síntesis de biocombustibles a partir de biomasa, procesos de fraccionamiento y purificación de estos compuestos y diseño de productos multicomponentes basado en propiedades termodinámicas, en particular, blends de combustibles con biocombustibles.

El diseño y optimización de nuevas tecnologías de procesamiento de biomasa requiere de modelos termodinámicos capaces de predecir el equilibrio multifásico de mezclas complejas. Además, el desarrollo de productos innovadores demanda capacidad predictiva de comportamientos multifásico, con un único set de parámetros y en un amplio rango de temperatura y presión. Para ello, el modelo GCA-EoS ha mostrado en numerosas oportunidades su potencial predictivo al aplicar un enfoque a contribución de grupos y considerar en forma específica fenómenos de asociación molecular.

La parametrización del modelo propuesto en el Capítulo 3 permite modelar 38 binarios de alcanos con CO₂, ajustando sólo 8 parámetros de interacción binaria a datos de equilibrio de 3 *n*-alcanos. Además, modela casi 30 alcoholes con 6 parámetros determinados a partir de datos de equilibrio de 3 alcoholes. Los amplios rangos de condiciones de temperatura (210 – 600 K) y presión (hasta 400 atm) estudiados y la estrategia de parametrización empleada, permiten contar con un modelo termodinámico robusto para predecir equilibrio multifásico. Los parámetros encontrados también permiten predecir de forma satisfactoria propiedades en exceso como entalpía y volumen de las mezclas estudiadas, sin haberlas incluido en el proceso de parametrización del modelo. Además, el término repulsivo molecular de la GCA-EoS permite predecir correctamente el comportamiento de fases de isómeros, logrando una correcta descripción de binarios de CO₂ con alcanos y alcoholes ramificados. Las reglas de mezclado dependientes de la

densidad son trabajosas de parametrizar, sin embargo, otorgan flexibilidad al modelo, permitiendo describir los diagramas de fase globales de los sistemas binarios, sin afectar la calidad del modelado de curvas de rocío y burbuja. Es importante destacar que cada nuevo paso en la parametrización muestra la robustez de los parámetros adquiridos en la anterior.

En el Capítulo 4 se extendió la GCA-EoS al modelado de compuestos derivados de furanos. Particularmente la conversión de pentosas y hexosas a derivados de furanos abre un amplio espectro de potenciales biocombustibles, los cuales deben ser descritos con modelos termodinámicos que incluyan fuerzas de asociación y solvatación y donde se ve fuertemente favorecido el uso de contribución grupal ya que es posible modelar, con un número reducido de grupos funcionales, una gran cantidad de compuestos derivados, dados por los distintos grados de sustitución y/o hidrogenación que pueden presentar los derivados del furano. Se demostró, que la GCA-EoS es capaz de correlacionar y predecir correctamente el comportamiento de fases de mezclas binarias. Por otro lado, predice satisfactoriamente la separación de fases líquidas en mezclas ternarias de furfural alcohol + *n*-hexano + benceno/tolueno, usando los parámetros obtenidos a partir de datos binarios de ELV, y también logra una buena descripción de la entalpía en exceso de mezclas de furano con *n*-hexano y benceno. Finalmente, la capacidad predictiva del modelo permite modelar la solubilidad de furfural y 5-hidroximetil furfural en dióxido de carbono supercrítico a alta presión, con parámetros obtenidos a partir de datos a baja presión, así como el efecto de aumentar dicha solubilidad utilizando etanol como cosolvente.

Como biocombustibles alternativos, en el Capítulo 5 se estudió la familia de los éteres. La extensión de la GCA-EoS al modelado de monoéteres lineales con *n*-alcanos y alcoholes permite una predicción satisfactoria de presiones de vapor y ELV de éteres no incluidos en la parametrización como éteres ramificados y poliéteres, además de compuestos polifuncionales como los alcoxialcoholes.

La parametrización de un modelo a contribución grupal no es una tarea sencilla debido al alto grado de interconexión que existe entre los distintos grupos parametrizados y todos los siste-

mas en los que requieren ser empelados. Por este motivo el desarrollo de estrategias de parametrización robustas es un trabajo fundamental para lograr un modelo termodinámico confiable.

Con respecto al interés tecnológico de este trabajo de tesis, esto es el diseño de blends de combustibles, el modelo desarrollado muestra buena capacidad predictiva de las propiedades termodinámicas que describen la calidad de un combustible. En este trabajo se estudiaron propiedades de los combustibles que determinan su desempeño en vehículos con motores de encendido por chispa. Además, se discuten y describen los efectos que ocasiona el agregado de compuestos oxigenados sobre las propiedades del combustible base. En particular, las propiedades de volatilidad son interesantes ya que son claves para incrementar la eficiencia de la combustión y reducir las emisiones contaminantes. La diversidad de grupos funcionales presente en las moléculas de biocombustibles avanzados les confiere propiedades distintas a las de los combustibles base, que a su vez otorgan una flexibilidad valiosa al momento del diseño de blends. Asimismo, a pesar de que el co-blending es un área poco desarrollada hasta el momento, se espera que surja en el futuro como un medio para impulsar el uso de nuevos biocombustibles.

En esta tesis se desarrollaron algoritmos de cálculo de las principales propiedades termodinámicas de combustibles reguladas por la norma internacional ASTM D4814: presión de vapor Reid y curva destilación (Capítulo 6). Se obtuvieron resultados satisfactorios al validar los modelos frente a datos experimentales de la literatura. Además, se incluye una discusión de los distintos ensayos experimentales alternativos para determinar curvas de destilación.

El diseño de blends de combustible–biocombustible se formula como un problema de programación mixto-entero no lineal. Para su resolución se emplea un algoritmo de optimización basado en metaheurísticas. La principal ventaja de este enfoque es el uso de modelos rigurosos para la descripción de propiedades de volatilidad de combustibles acoplados a un modelo termodinámico robusto y predictivo (GCA-EoS). Al mismo tiempo, se consigue obtener varios resultados, es decir varias mezclas sustitutas que pueden ser evaluadas con más detalle conside-

rando otras propiedades no termodinámicas. Utilizando el algoritmo genético de MATLAB es posible obtener buenos resultados para la caracterización, mediante compuestos reales, de combustibles fósiles. Por supuesto, dado el bajo número propiedades correlacionadas, no se busca obtener los constituyentes y la composición exacta de la gasolina. Sin embargo, fijar como variable de ajuste el perfil de composición PIANOX, propiedad normalmente disponible para cualquier gasolina comercial, contribuye a correlacionar la composición grupal de la mezcla. Hecho que destaca la gran ventaja de usar un modelo como la GCA-EoS, que caracteriza a las mezclas por los grupos que las constituyen, en vez de modelos moleculares como se hace habitualmente en la literatura.

El enfoque aplicado permite simular las propiedades de las mezclas sustitutas halladas con aditivos oxigenados, esto es, estudiar el efecto que ocasionan distintos biocombustibles (existentes o diseñados virtualmente) sobre las propiedades termodinámicas del blend. Los resultados alcanzados muestran que la GCA-EoS logra predecir correctamente la región de la curva de destilación que se ve afectada, así como la magnitud del impacto originado por el agregado de biocombustibles como alcoholes, derivados de furano, éteres, poliéteres y alcoxialcoholes. Además, se logra predecir si el aditivo oxigenado ocasionará un aumento o disminución de la presión de vapor Reid del combustible base. Asimismo, se obtienen resultados interesantes al diseñar en simultáneo la composición de la gasolina base y la selección del aditivo oxigenado que da lugar a un blend con propiedades específicas.

Estas herramientas resultan de gran utilidad para el desarrollo de combustibles innovadores. El estudio del desempeño de potenciales biocombustibles, obtenidos a partir de procesamiento de biomasa, permite identificar aquellos más prometedores y dirigir los esfuerzos de análisis de rutas de síntesis y purificación, mecanismos de combustión, entre otras. Otra posibilidad interesante es el estudio de perfiles de composición de gasolinas que puedan ser implementadas en las refinerías existentes y que por supuesto tienen un efecto importante en las propiedades finales del blend resultante. Además, los resultados obtenidos en este trabajo de tesis constituyen

herramientas que permiten identificar de forma simple y rápida biocombustibles avanzados interesantes en numerosos escenarios, que pueden tener lugar como consecuencia de cambios entorno a regulaciones medioambientales, cambios en disponibilidad de materia prima o, inclusive, debido a nuevos desarrollos tecnológicos para incrementar la eficiencia de procesos o motores de combustión, entre otros. Cabe destacar que, el diseño de blends de combustibles fue una aplicación de interés particular en el contexto de esta tesis; sin embargo, está claro que la herramienta desarrollada puede ser extendida y aplicada al diseño de productos multicomponentes en una diversidad de aplicaciones.

1. Trabajos futuros

El desarrollo de un modelo termodinámico para biorrefinerías es una tarea extensa. En esta tesis doctoral se contribuyó parcialmente a dicha tarea. No son muchas las familias de compuestos orgánicos a las que falta extender a la GCA-EoS. En términos generales, el próximo desafío a enfrentar es la capacidad predictiva del modelo a derivados de biomasa polifuncionales, sobre todo derivados aromáticos y ácidos.

El algoritmo genético (AG) desarrollado permitió, por primera vez en el grupo de termodinámica de procesos, aplicar técnicas metaheurísticas para especificar propiedades de una mezcla. El potencial de los AGs en el área de procesos es muy conocido; sin embargo, aún no se observan, en mayor medida, su aplicación a la optimización de propiedades fisicoquímicas en particular. El algoritmo implementado en MATLAB permite obtener resultados satisfactorios, y particularmente valiosos, en el contexto de diseño de blends, donde soluciones alternativas resultan interesantes de ser evaluadas. Sin embargo, como toda subrutina del tipo 'caja negra', se encontraron limitaciones que se discuten en el Anexo B, junto con una formulación alternativa en vías de desarrollo, que permitiría mejorar notablemente la herramienta de diseño.

Los trabajos futuros más específicos, que se desprenden en forma directa de los estudios llevados a cabo durante el desarrollo de la presente tesis, son los siguientes:

1.1. Extender el modelo GCA-EoS a otros biocombustibles avanzados

Si bien este trabajo extendió el modelo termodinámico GCA-EoS a numerosos compuestos relevantes en el contexto de procesamiento de biomasa y biocombustibles avanzados, aún queda pendiente la incorporación de otras familias de compuestos con potencial para su uso como biocombustibles. La Tabla 8.1 muestra los parámetros de la GCA-EoS en el contexto de biorrefinerías. Con una *X* se indican aquellos determinados en trabajos previos y con la letra *T* los parámetros determinados en este trabajo de tesis. De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada durante el trabajo de tesis sería recomendable priorizar compuestos como ésteres valéricos (pentanoato de metilo y etilo) ésteres de ácido levulínico, también a los derivados hidrogenados de furano, como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, γ -valerolactona.

Tabla 8.1 Tabla de parámetros de la GCA-EoS en el contexto de biorrefinerías. X y T: parámetros determinados en trabajos previos y en este trabajo de tesis respectivamente

GCA-EoS	Parafinas	Lineales	Ramif.	Cíclicos	Arom.	Biocomb.	Metanol	Etanol	Butanol	Éteres y poliéteres	Alcoxi alcoholes	Furanos	Biodiesel	Medio de reacción	Agua	Glicerol	Aminas	Ácidos Carb.	Azúcares	Aldehídos	Furano 5-HMF	Solub. de gases	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
Parafinas																										
Lineales			N	N	X		X	X	X	T	T	T	X		X		X	X		X	T		X	X	T	X
Ramificadas				N	X		X	X	X	T	T				X										T	
Cíclicas					X		X	X	X			T			X						T		X	X	X	X
Aromáticas							X	X	X			T			X					X	T		X	X	X	X
Biocombustibles																										
Metanol								X	X	T	T		X		X	X	X						X		T	
Etanol									X	T	T	T	X		X	X	X				T		X		T	
Butanol													X		X	X	X				T		X		T	
Éteres y poliéteres											T															
Alcohalcoholes																										
Furanos																										
Biodiesel															X	X							X		X	
Medio de reacción																										
Agua																X	X						X		X	
Glicerol																										
Aminas																										X
Ácidos Carboxílicos																							X		X	
Azúcares																										
Aldehídos																									X	
Furano, 5-HMF																										
Solubilidad de gases																										
H ₂																								X	X	X
CO																									X	X
CO ₂																										X
CH ₄																										

1.2. Incrementar el número de modelos de simulación de propiedades de combustibles

Es importante diversificar las propiedades que se especifican durante el diseño. Por ejemplo, se debe desarrollar un modelo para simular la única propiedad de volatilidad que resta incluir, conocida como $T_{V/L=20}$, para completar las especificadas en la norma ASTM D 4814. También sería interesante disponer de un modelo que permita estimar el octanaje del combustible. Esta propiedad tiene que ver con la estructura química del compuesto por lo que un modelo a contribución grupal sería adecuado y seguiría la filosofía del enfoque empleado para el diseño de blends propuesto en este trabajo de tesis.

1.3. Simular curvas de destilación de biodiesel

Se propone incorporar a la base de datos compuestos como metil palmitato, metil estearato, metil oleato, metil vaccinato, metil linoleato, y metil linolenato con el objetivo de simular curvas de destilación de biodiesel. Además, es importante tener en cuenta que las curvas de destilación de biodiesel generalmente se determinan a presiones subatmosféricas ya que existe evidencia de descomposición y polimerización de los compuestos mencionados anteriormente a altas temperaturas.

1.4. Desarrollo de la formulación alternativa del problema de diseño de blends

La robustez de los AG está directamente relacionada al número de mezclas que pueden generarse y evaluarse. Por este motivo, se encuentra en vías de desarrollo una formulación alternativa al problema de diseño de blends (ver Anexo B) en la que se eliminan las variables enteras, de forma tal de poder desarrollar los operadores genéticos de cruzamiento y mutación *ad hoc* para reemplazar los implementados en el AG de MATLAB. Además, la formulación del problema de diseño de blends como un problema de factibilidad permite librarse de los pesos relativos de la función objetivo, que podrían condicionar el proceso de búsqueda. Ya fueron obtenidos los primeros resultados de estas modificaciones, sin embargo, es necesario incrementar el número de casos de estudio para evaluar la calidad y la robustez de este enfoque alternativo.

Anexo A

Este anexo discute en detalle aquellos casos en los que la parametrización presentada en el Capítulo 5 no resulta satisfactoria. Ya sea porque la consistencia de los datos de equilibrio es cuestionable o porque la flexibilidad matemática de la GCA-EoS no permite modelar los datos experimentales discutidos.

1. Etil propil éter (EPE) + metanol

Como puede observarse en la Figura A.1, la predicción de la volatilidad relativa metanol-EPE en la región diluída en metanol no coincide con lo que indican los datos experimentales publicados por Farkova y col. [1]. Esta incongruencia condujo a realizar el cálculo del coeficiente de actividad a dilución infinita de metanol en varios éteres como: DEE, EBE, MBE a temperaturas cercanas a 310 K, en todos los casos se obtuvo un valor cercano a 4 tanto para los datos experimentales como con la GCA-EoS. Por el contrario, los datos del binario EPE + metanol arrojan un valor de γ_{MeOH}^{∞} cercano a 1.8. Alcanzar este valor, manteniendo una buena descripción del resto de los sistemas, es imposible para el modelo termodinámico, por lo que no se tomaron en cuenta en la parametrización, aceptando el desempeño de la GCA-EoS como adecuado.

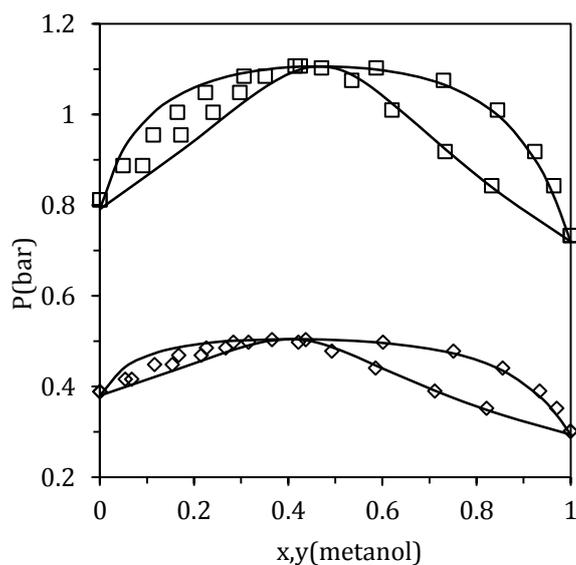


Figura A.1 Equilibrio líquido-vapor del binario etil propil éter (EPE) + metanol a (\diamond) 310 K y (\square) 330 K. Símbolos: datos experimentales [1], líneas: predicción con la GCA-EoS.

2. Tetraetilenglicol dimetil éter (TeEGDME) con metanol

Para el caso de tetraetilenglicol dimetil éter (TeEGDME) con metanol la GCA-EoS presenta dificultades para describir el comportamiento a bajas temperaturas. La GCA-EoS predice de forma adecuada los datos de VLE de Khosla y col. [3] de 473 K a 513 K (ver Figura A.2), mientras que a menores temperaturas (293 a 423 K) el modelo presenta desviaciones respecto de los datos de Esteve y col. [4] (ver Figura A.3). En particular a 423 K, la GCA-EoS presenta una desviación cercana al 6.6% en presión respecto de los datos de Kuczynski y col. [5] y una desviación del 22% respecto a los datos de Esteve y col. [4] (ver Figura A.2). Además, en la Figura A.2 se pueden observar las discrepancias que existen entre los datos de Kuczynski y col. [5] y los reportados por Esteve y col. [4].

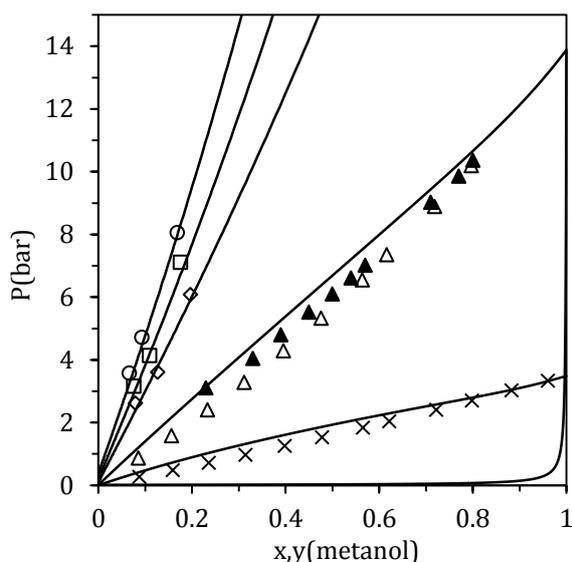


Figura A.2 Equilibrio líquido-vapor del binarios de tetraetilenglicol dimetil éter (TeEGDME) con metanol a (\times) 373 K (Esteve y col. [4]), (\blacktriangle) 423 K (Kuczynski y col. [5]), (\triangle) 423 K (Esteve y col. [4]), (\diamond) 473 K, (\square) 493 K y (\circ) 513 K (Khosla y col. [3]). Símbolos: datos experimentales, líneas: predicción con la GCA-EoS.

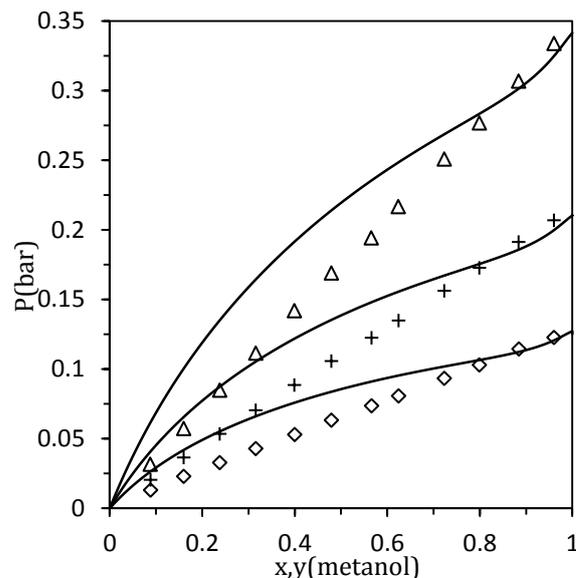


Figura A.3 Equilibrio líquido-vapor del binarios de tetraetilenglicol dimetil éter (TeEGDME) con metanol a (\diamond) 293 K, ($+$) 303 K y (\triangle) 313 K. Símbolos: datos experimentales [4], líneas: predicción con la GCA-EoS.

3. Referencias

- [1] J. Fárková, J. Linek, I. Wichterle, Isothermal vapour-liquid equilibria and excess volumes in the methanol-aliphatic ether systems, *Fluid Phase Equilib.* 109 (1995) 53–65.
- [2] M.A. Villamañán, N.S. Van HC, Liquid-vapor equilibrium and excess Gibbs energies of 2, 5, 8-trioxanonane+ methanol, or+ 1-propanol, *Int. DATA Ser. Sel. Data Mix. Ser. A.* (1985) 32–37.
- [3] P. Khosla, C. Krishnan, R.J. Elliott, J.M. Berty, Binary and Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria of Synthesis Gas Components, Methanol and Water with Tetra ethylene glycol dimethyl ether (Tetra glyme), *Chem. Eng. Commun.* 102 (1991) 35–46. doi:10.1080/00986449108910847.
- [4] X. Esteve, S.K. Chaudhari, A. Coronas, Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether, *J. Chem. Eng. Data.* 40 (1995) 1252–1256.
- [5] M. Kuczynski, W.T. Hart, K.R. Westerterp, Binary vapour-liquid equilibria of methanol with sulfolane. Tetraethylene glycol dimethyl ether and 18-crown-6, *Chem. Eng. Process.* 20 (1986) 60. doi:10.1016/0255-2701(86)85008-5.

Anexo B

En la Tabla B.1 de este anexo se presentan los valores de los parámetros del algoritmo genético disponible en MATLAB R2016a utilizados para resolver los problemas de diseño de blends presentados en el Capítulo 7 de esta tesis.

Tabla B.1 Parámetros del algoritmo genético disponible en MATLAB R2016a utilizados para resolver los problemas de diseño de blends presentados en el Capítulo 7

Parámetro	Valor
Función de creación	Uniforme
Función de cruzamiento	Dispersa (Scattered)
Fracción de cruzamiento	0.8
Display	Diagnostico
Individuos elite	5
Valor límite de la función objetivo para que el algoritmo se detenga	$-\infty$
Función para escalar el valor de la función objetivo	Rango
Variación mínima en la función objetivo para que el algoritmo genético no se detenga	10^{-6}
Población inicial	Vacío
Rango de la población inicial	Cotas de las variables
Matriz con la aptitud de la población inicial	Vacío
Número máximo de generaciones	$100 \cdot \text{número variables}$
Número de generaciones sin cambio significativo (10^{-6}) en la función objetivo antes de que se detenga el algoritmo genético	20
Tiempo máximo sin cambio significativo (10^{-6}) en la función objetivo antes de que se detenga el algoritmo genético	infinito
Tiempo máximo de ejecución del algoritmo genético	Entre 20 y 60 minutos
Función de mutación	Gaussiana: escala=1 y contracción=1
Tamaño de la población	50
Función de selección	Estocástica uniforme
Cálculos en paralelo	no
Funciones vectorizadas	no

Anexo C

En este anexo se presentan los primeros resultados obtenidos al emplear la formulación alternativa del problema de diseño de blends presentado en el Capítulo 7.

Formulación alternativa del problema de diseño de blends

Como se discutió en el Capítulo 7, la formulación alternativa al problema de diseño de blends consiste principalmente en redefinir las variables del problema y cambiar el problema de optimización por uno de factibilidad. Esto permite modificar las funciones de selección, mutación y cruzamiento por defecto en la implementación del algoritmo genético de MATLAB. En el bloque de ecuaciones C.1 se presenta la formulación alternativa propuesta.

$$\min z \quad \text{C.1}$$

Sujeto a

$$z=0$$

$$0 \leq x_i \leq 1, \quad i = 1..45$$

$$\sum_{i=1}^{45} x_i = 1 \quad (x_i \text{ corresponde a la fracción en peso del compuesto } i)$$

$$PVR^0 - \varepsilon_{PVR} \leq PVR(x) \leq PVR^0 + \varepsilon_{PVR}$$

$$(1 - \varepsilon_{PIANOX}) * W_k^0 \leq \sum_{i \in I_k} x_i \leq (1 + \varepsilon_{PIANOX}) * W_k^0 \quad \forall k \in PIANOX$$

$$T_i^0 - \varepsilon_{CD} \leq T_i(x) \leq T_i^0 + \varepsilon_{CD}$$

Donde PVR^0 es la PVR de diseño, T_i^0 con $i = 10, 30, 50$ y 90 son las especificaciones de temperatura al 10, 30, 50 y 90% evaporado respectivamente y W_k^0 con $k = P, I, A, N, O, X$ son las fracciones másicas de parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos, olefinas y oxi-

genados con las que tiene que cumplir la mezcla solución. Los parámetros ε_{PVR} , ε_{CD} y ε_{PIANOX} fijan las desviaciones permitidas en cada una de las propiedades PVR (2 kPa), curva de destilación (5 K) y composición PIANOX (1%), respectivamente.

Función de mutación

La función de mutación diseñada permite introducir cambios importantes en los individuos de forma de recorrer más rápido y efectivamente el espacio de búsqueda. La función de mutación consiste en seleccionar de forma aleatoria un compuesto presente en la mezcla ($x_i \neq 0$) y disminuir su concentración en un valor predeterminado, que en este caso está fijo en 0.02. Luego se incrementa la concentración de otro compuesto, presente o no, en la misma magnitud. De esta forma no se viola la restricción que establece que la suma de las fracciones en peso sea igual a 1. Además, el algoritmo verifica que el PIANOX se cumpla luego de la mutación de forma de trabajar con individuos que cumplen las restricciones lineales.

Evaluación del desempeño

Para evaluar el desempeño del algoritmo propuesto se generaron 8 mezclas de prueba, de composición conocida y cuyo valor de PVR, y temperaturas T10, T30, T50, y T90 de la curva de destilación se calcularon con el modelo GCA-EoS. Las mezclas están formadas por 8 a 15 compuestos y sólo dos de ellas, la 5 y la 8, contienen etanol, como puede observarse en la Tabla C.1.

Tabla C.1 Composición de 8 mezclas de prueba

Compuesto/Mezcla	1	2	3	4	5	6	7	8
etanol	0.000	0.000	0.000	0.000	0.105	0.000	0.000	0.112
benceno	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
tolueno	0.080	0.069	0.082	0.000	0.155	0.180	0.000	0.000
etilbenceno	0.000	0.000	0.000	0.000	0.114	0.000	0.000	0.000
p-xileno	0.114	0.000	0.000	0.180	0.000	0.000	0.090	0.080
n-propilbenceno	0.178	0.000	0.077	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1,2,4-timetilbenceno	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1,2,3-timetilbenceno	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.070	0.000	0.000
n-butilbenceno	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
naftaleno	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.071	0.063
isopentano	0.072	0.020	0.000	0.000	0.152	0.200	0.000	0.000
2,2-dimetilbutano	0.000	0.000	0.119	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-metilpentano	0.042	0.050	0.000	0.000	0.000	0.000	0.115	0.102
2,2-dimetilpentano	0.000	0.000	0.095	0.064	0.000	0.000	0.000	0.000
2-metilhexano	0.022	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,2,4-timetilpentano	0.377	0.501	0.014	0.000	0.171	0.200	0.062	0.055
2,3,4-timetilpentano	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,3-dimetilhexano	0.000	0.000	0.000	0.047	0.000	0.000	0.000	0.000
3,4-dimetilhexano	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,2,-dimetilheptano	0.000	0.000	0.000	0.138	0.000	0.000	0.000	0.000
5-metilnonano	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.091	0.081
ciclopentano	0.008	0.000	0.000	0.235	0.000	0.050	0.000	0.000
metilciclopentano	0.000	0.000	0.091	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ciclohexano	0.000	0.044	0.104	0.191	0.217	0.000	0.000	0.000
1,2-dimetilciclopentano	0.000	0.057	0.126	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
metilciclohexano	0.000	0.053	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
etilciclopentano	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
cicloheptano	0.000	0.072	0.000	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000
1,4-dimetilciclohexano	0.021	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000
1-penteno	0.000	0.000	0.022	0.052	0.000	0.000	0.000	0.000
1-hexeno	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.050	0.089	0.079
1-hepteno	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1-octeno	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1-noneno	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
n-butano	0.027	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.079	0.071
n-pentano	0.049	0.007	0.012	0.000	0.000	0.200	0.128	0.114
n-hexano	0.010	0.045	0.117	0.000	0.000	0.000	0.195	0.173
n-heptano	0.000	0.046	0.000	0.000	0.000	0.000	0.080	0.071
n-octano	0.000	0.014	0.040	0.000	0.000	0.050	0.000	0.000
n-nonano	0.000	0.000	0.070	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
n-decano	0.000	0.000	0.000	0.000	0.076	0.000	0.000	0.000
n-undecano	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
n-dodecano	0.000	0.000	0.000	0.059	0.000	0.000	0.000	0.000
n-tridecano	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
n-tetradecano	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<i>Número total de compuestos</i>	12	14	15	10	8	8	10	11

En la Tabla C.2 se presentan las propiedades de las mezclas de prueba obtenidas mediante simulaciones con la GCA-EoS.

Tabla C.2 Propiedades de las 8 mezclas de prueba.

Mezcla	P	A	X	O	PVR (kPa)	T10 (K)	T30 (K)	T50 (K)	T90 (K)
1	0.6276	0.3724	0.0000	0.0000	45.57	350.97	372.57	386.61	420.42
2	0.9230	0.0770	0.0000	0.0000	26.21	360.07	366.23	369.56	375.44
3	0.7915	0.1593	0.0000	0.0493	29.79	350.82	356.67	364.98	416.33
4	0.7684	0.1796	0.0000	0.0520	36.74	346.93	358.51	377.16	440.10
5	0.6159	0.2794	0.1047	0.0000	50.66	335.11	345.20	372.44	423.65
6	0.7001	0.2499	0.0000	0.0500	69.94	325.10	333.36	351.22	406.21
7	0.7502	0.1607	0.0000	0.0890	73.49	329.56	344.52	359.14	450.04
8	0.6666	0.1428	0.1116	0.0791	80.79	323.97	333.95	344.10	447.26

El ejercicio consiste en encontrar 8 mezclas que posean las propiedades presentadas en la Tabla C.2 pudiendo en algún caso coincidir con la composición real de alguna de ellas (Tabla C.1). El algoritmo genético implementado en MATLAB no encuentra una solución factible a la formulación del problema de diseño de mezclas descrito en el bloque de ecuaciones C.1. Por lo tanto, se plantea una estrategia diferente para su resolución. La misma consiste en resolver una serie de problemas cuya función objetivo varía a medida que la mezcla solución cumple con las propiedades especificadas. El primer problema relajado contiene el error absoluto en la PVR como función objetivo, minimizando esta desviación sujeta a las restricciones lineales: sumatoria de las fracciones másicas y la composición PIANOX (ver bloque de ecuaciones C.2).

$$\min |RVP^0 - RVP(x)| \quad C.2$$

Sujeto a

$$0 \leq x_i \leq 1, \quad i = 1..45$$

$$\sum_{i=1}^{45} x_i = 1$$

$$(1 - \varepsilon_{PIANOX}) * W_k^0 \leq \sum_{i \in I_k} x_i \leq (1 + \varepsilon_{PIANOX}) * W_k^0 \quad \forall k \in PIANOX$$

Una vez que se obtiene una solución al problema relajado, se utiliza la población final como población inicial del segundo problema de optimización en el que la PVR pasa a ser una restricción y la función objetivo se formula como la desviación en una temperatura de la curva de destilación. La propuesta es elegir aquella que posea un mayor error absoluto respecto de la especificación (bloque de ecuaciones C.3).

$$\min |T_i^0 - T_i| \quad C.3$$

st.

$$0 \leq x_i \leq 1, \quad i = 1..45$$

$$\sum_{i=1}^{45} x_i = 1$$

$$(1 - \varepsilon_{PIANOX}) * W_k^0 \leq \sum_{i \in I_k} x_i \leq (1 + \varepsilon_{PIANOX}) * W_k^0 \quad \forall k \in PIANOX$$

$$RVP^0 - \varepsilon_{RVP} \leq RVP(x) \leq RVP^0 + \varepsilon_{RVP}$$

Una vez que se resuelve este segundo problema de optimización, esa temperatura se suma a las restricciones y la siguiente función objetivo incluye una nueva temperatura, la población inicial del tercer problema de optimización es la población final del segundo. De esta

forma se procede hasta encontrar una mezcla que cumpla con todas las especificaciones impuestas por las propiedades presentadas en la Tabla C.2.

En todas las ejecuciones del algoritmo genético se limitó el tiempo de ejecución a 20 minutos. En primer lugar se evaluó el efecto que ocasiona la modificación de la función de mutación en el desempeño del algoritmo. En la Figura 1 se muestra la evolución del valor de la función objetivo (desviación en PVR) a medida que avanzan las generaciones para la resolución del primer problema relajado de búsqueda de las mezclas sustitutas para los ejemplos de prueba 4 y 5.

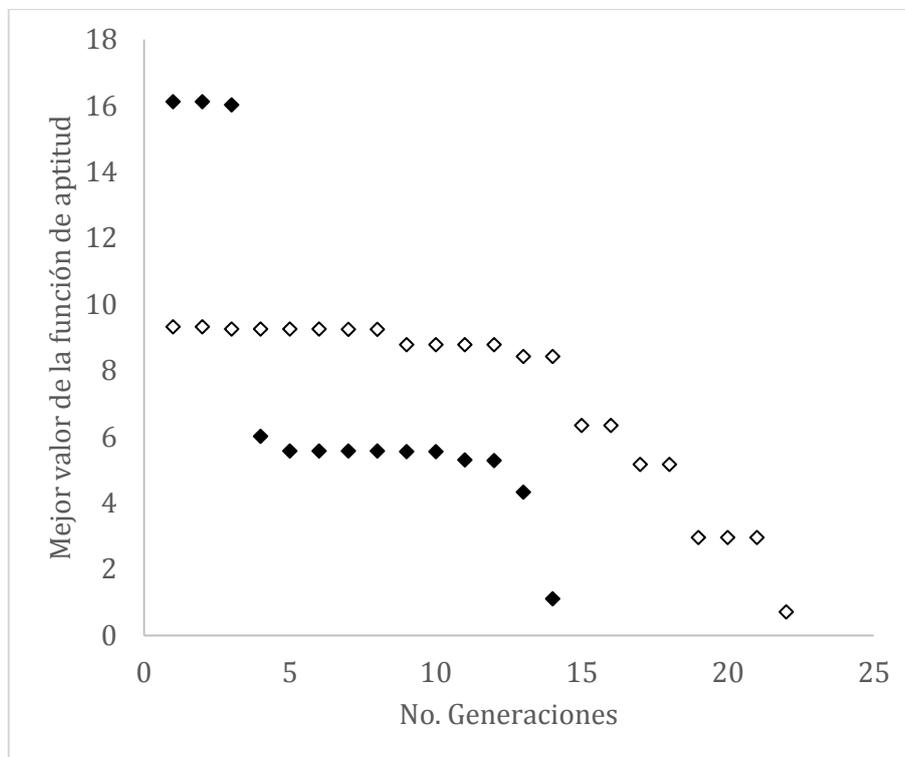


Figura C.1 Variación del valor de la primera función objetivo (PVR) a medida que se incrementa el número de generación del algoritmo genético. Símbolos: (◇) mezcla 4 y (◆) mezcla 5.

Como puede observarse en la Figura C.1 el valor de la función objetivo disminuye a medida que evoluciona el algoritmo genético y lo hace de forma más pronunciada que en el planteo original del problema. Esto indica una mejor exploración del espacio de búsqueda.

Este procedimiento se aplicó a las 8 mezclas de prueba generadas aleatoriamente y sólo dos no llegaron a una solución factible. Los resultados se pueden observar en Tabla C.3. No se muestran los resultados de las restricciones lineales (PIANOX y suma de composiciones) ya que se cumplen a lo largo de toda la ejecución del algoritmo. Los valores resaltados (letra negrita) indican la propiedad que, como resultado de un problema de optimización, posee la mayor desviación respecto del valor experimental y que por lo tanto se introduce en la función objetivo en el siguiente problema de optimización. De esta forma se puede seguir el orden en que las propiedades se incluyen como función objetivo. En algunos casos el algoritmo logra encontrar una solución factible luego de resolver dos problemas de optimización (mezcla 3) mientras que en otros casos aun corriendo 5 problemas consecutivos no logra encontrar una solución factible (mezcla 6).

Tabla C.3 Desempeño del algoritmo para el diseño de blends en la formulación alternativa.

Mezcla	$RVP^0 - RVP_{solución}$	$T10^0 - T10_{solución}$	$T30^0 - T30_{solución}$	$T50^0 - 510_{solución}$	$T90^0 - T90_{solución}$	¿Solución?
1	-1.29	-7.48	-20.53	-27.84	-34.56	✓
	-1.75	-6.27	-17.86	-22.89	0.00	
	-1.79	2.51	-0.11	0.00	4.32	
2	0.50	-4.25	-2.40	2.50	16.98	×
	0.02	-6.06	-7.38	-5.77	4.67	
	-2.00	-3.73	-5.19	-3.91	5.00	
3	-2.00	-3.73	-5.19	-3.92	4.99	✓
	-1.98	2.25	2.42	1.12	-25.60	
	-1.63	2.42	3.72	4.73	0.00	
4	-0.70	-1.20	-6.09	-17.01	-52.75	✓
	-0.37	-1.33	-5.82	-15.73	0.01	
	-2.00	2.30	1.84	-3.00	4.96	
5	-1.10	1.96	-0.99	-11.76	-34.34	✓
	-1.17	2.22	-0.22	-8.53	-0.01	
	-1.76	2.99	1.60	-3.93	4.50	
6	-0.21	7.20	14.04	6.70	-20.81	×
	-1.88	9.08	17.28	10.68	-4.40	
	2.00	5.03	10.18	2.40	-4.78	
	1.97	4.27	8.31	0.18	-4.74	
7	1.99	4.18	8.08	-0.18	-4.98	✓
	-0.21	-1.16	-3.28	-6.57	-49.99	
8	-0.66	-0.23	-0.73	-1.83	0.00	✓
	0.17	1.02	1.61	0.90	51.96	
	0.67	0.90	1.62	1.64	-1.45	

Como en la optimización se incluyen algunos puntos de la curva, sólo se destacan como resultados las desviaciones en estos puntos, evaluando la capacidad del algoritmo para encontrar la mezcla o una alternativa que cumpla con las propiedades especificadas. En los casos en los que el algoritmo encontró una solución factible, la mezcla resultante es distinta a la mezcla de prueba. En todos los casos, una vez que converge la PVR el error más alto se encuentra en la T90, es por eso que es la propiedad que se incluye en la función objetivo del segundo problema de optimización. Los casos que no alcanzan una solución factible son aquellos que incluyen la T30 en la función objetivo del tercer problema de optimización.

Trabajos futuros

Es fundamental incrementar el número de problemas de prueba y lograr detectar patrones para poder desarrollar una metodología de resolución sistemática y robusta. Queda pendiente como trabajo a futuro, generar 100 mezclas aleatorias de prueba y correr el algoritmo e identificar la proporción de éxito. Asimismo, de los casos en los que no se encuentre solución, se deberían correr todas las permutaciones posibles (120) de seleccionar las 5 propiedades (PVR, T10, T30, T50, T90) para introducirlas en la función objetivo. Es importante registrar el camino que conduce a cada solución para poder sacar conclusiones generales y detectar patrones.