



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

**TERMODINAMICA EN BIOREFINERIAS:
PRODUCCION DE BIOETANOL Y ALCONAFTAS**

TICIANA MARINA SORIA

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2012



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

**TERMODINAMICA EN BIOREFINERIAS:
PRODUCCION DE BIOETANOL Y ALCONAFTAS**

TICIANA MARINA SORIA

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2012

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 la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del Departamento de Ingeniería Química y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, durante el período comprendido entre Abril de 2007 y Marzo de 2012, bajo la dirección de las doctoras Susana Beatriz Bottini, Profesora Titular del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Principal del CONICET y Selva Pereda Profesora Adjunta del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Adjunta del CONICET.

Tiziana Marina Soria



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../..... , mereciendo la calificación de(.....)

*Nada te turbe,
Nada te espante,
Todo se pasa,
Dios no se muda.*

*La paciencia
Todo lo alcanza;
Quien a Dios tiene,
Nada le falta:
Sólo Dios basta.*

Santa Teresa de Jesús.

A mis padres y hermanos.

AGRADECIMIENTOS

A mis directoras, la Dra. Selva Pereda, gracias por guiarme en estos 5 años, por su empeño, paciencia y dedicación haciendo que todo salga bien y a la Dra. Susana Bottini por darme la enorme oportunidad de realizar esta tesis, por brindarme sus conocimientos, por su ayuda en todo sentido, su gran calidez humana y su buen humor.

A la Planta Piloto de Ingeniería Química, por el soporte institucional dado para la realización de este trabajo. A la Universidad Nacional del Sur y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas por brindarme los medios necesarios para cumplimentar mi trabajo de tesis.

Al Dr. Esteban Brignole por sus grandes aportes a mi trabajo provenientes de su enorme sabiduría, por sus charlas y anécdotas mas que interesantes, por su ayuda y consejos en momentos difíciles para mi y por su gran calidez humana.

Al Dr. Marcelo Zabaloy, por su buena disponibilidad a brindarme sus conocimientos, por las charlas más variadas y buen humor.

A Gloria y Clarisa por preocuparse por como estoy, por darme fuerza, contención y alegría haciendo más ameno mi trabajo.

Gracias a amigos y compañeros de termo, Alexis, Juan Milanesio y Ramello, Fran, Nico, Gera, Pablo, Belén, Guille, Raquel, y Mabe, algunos ya no están en Bahía, pero igual están siempre presentes y son más que compañeros de trabajo para mi...Los Quiero!

A Nora, Any, Elsa, Adriana y Silvia por hacerme las cosas más fácil, por brindarme y contagiarme la alegría que las caracteriza =>

A Esperanza, Mario, Jime, Ivana, Vani, Ceci, Belén y Yani. Gracias por brindarme su amistad, por TODOS los momentos compartidos donde hubo risas pero también alguna que otra lagrima, sin ustedes nada hubiera sido igual, los quiero muy mucho!

A Consuelo y a Camila por aparecer en mi vida en un momento clave, y permanecer...gracias Consu por hacerme reír en el momento más trágico que es terminar de escribir una tesis, por tu compañía y ayuda.

A mis padres. Gracias mamá, sos mi gran sostén, gracias por ser como sos, por tu incondicionalidad, amor y presencia.

A mis hermanos, Gabi y Hernán, gracias por estar en mi vida, por acompañarme en todo momento y regalarme a dos bellezas: mis sobrinos Tobías y Sofía.

A mi hermano de la vida, Claudio, por tu gran ayuda, presencia y aguante y por todos los momentos compartidos.

A mis amigos, de la vida y que hoy permanecen haciendo mi vida mucho más feliz: Marina, Micaela, Tatiana, Natalia, Pipo, Maru, Alina y Silvina.

A Annel, Minerva, Patricia y Grupo Renovación Carismática de Jóvenes.

Y en especial a Dios por darme fuerzas, amor y refugio. Por hacer posible este y todos los momentos de mi vida.

RESUMEN

Los biocombustibles se utilizan principalmente en forma de *blends*, mezclados con combustibles fósiles, derivados del petróleo. Los blends de nafta + bioetanol juegan un rol muy importante en países tales como Brasil y EEUU. Existen otras alternativas, tales como etanol + diesel y diesel + biodiesel. Cada combinación contempla un rango de composiciones de mezcla. Si sumamos a esto el hecho de que nuevos avances en el procesamiento de la biomasa pueden hacer aparecer nuevos biocombustibles, resulta clara la utilidad de disponer de un modelo termodinámico de soporte que permita predecir propiedades de interés de las mezclas combustibles. Esto permitiría, entre otras cosas, ahorrar tiempo y dinero en experiencias de laboratorio, en la búsqueda de mezclas con buen potencial, descartando aquellas que no satisfagan los criterios fijados.

En la presente tesis se estudian en particular los blends naftas + bioalcoholes. La nafta es una mezcla multicomponente constituida principalmente por cuatro familias de hidrocarburos: alcanos normales, ramificados y cíclicos e hidrocarburos aromáticos. La presencia de compuestos oxigenados tiene un fuerte impacto sobre la volatilidad y el comportamiento de fases los combustibles, debido a la no-idealidad típica de mezclas de compuestos polares y no-polares. Por otra parte, las mezclas están formadas por un gran número de compuestos de una misma familia, por lo que los modelos a contribución grupal constituyen la mejor opción para calcular sus propiedades. Comparados con los modelos moleculares, los modelos a contribución grupal requieren un menor número de parámetros para caracterizar las interacciones entre los componentes de una mezcla y ofrecen una mayor capacidad predictiva. En esta tesis se utiliza la ecuación de estado a contribución grupal con asociación GCA-EoS.

En el Capítulo I se introduce el tema de tesis y se plantean sus objetivos.

En el Capítulo II se describen las características del modelo GCA-EoS y se explican en detalle cada uno de sus términos.

Los Capítulos III al VII describen el proceso de parametrización llevado a cabo sobre mezclas de agentes oxigenados (alcoholes y éteres) y agua, con cada tipo de hidrocarburo (alcano normal, ramificado y cíclico e hidrocarburo aromático) presente en las naftas.

En el Capítulo VIII se analizan detalladamente las propiedades de volatilidad y tolerancia al agua de las naftas, y el impacto que produce sobre las mismas, el agregado de un compuesto oxigenado como aditivo.

El Capítulo IX muestra la simulación del proceso de extracción/deshidratación de etanol mediante un fluido supercrítico (propano), utilizando como soporte termodinámico la ecuación GCA-EoS con los parámetros determinados en esta Tesis.

Finalmente, en el Capítulo X se discuten las conclusiones generales de este trabajo de tesis, y se propone trabajo a futuro que permita ampliar las capacidades en el modelado de mezclas de biocombustibles y combustibles fósiles.

ABSTRACT

Biofuels are mainly used as blends, mixed with fossil fuels derived from crude oil. Bioethanol + gasoline blends play a major role in countries like Brazil and USA. There are other alternative blends, such as ethanol + diesel and biodiesel + diesel. Every combination covers a range of compositions. If we also take into account that new developments in biomass processing can make new biofuels available, it becomes clear the advantage of having a suitable thermodynamic model to predict the properties of the fuel blends. This would allow, among other things, to save time and money in laboratory experiments, in the search of mixtures with good potential as transport fuels, disregarding those that do not meet standard properties.

In particular, bioalcohol + gasoline blends are studied in the present thesis. Gasoline is a multicomponent mixture of hydrocarbons, belonging mainly to four families: normal-, branched- and cyclic-alkanes and aromatic hydrocarbons. The presence of oxygenated compounds has a strong impact on the volatility and phase behavior of fuels, due to the typical non-ideality of mixtures having polar and non-polar compounds. On the other hand, a great number of different compounds in these mixtures belong to the same chemical species. For this reason group-contribution models are the best option to calculate their properties. Compared against molecular models, group-contribution models require a lower number of parameters to represent interactions among mixture components and offer a more ample predictive capacity. In this Thesis, the group-contribution with association equation of state GCA-EoS is used.

In Chapter I, the research subject and objectives of the Thesis are presented.

Chapter II describes the characteristics of the GCA-EoS model and explains in detail each term of the equation.

Chapters III to VII explain the parameterization process carried out on mixtures containing oxygenated additives (alcohols and ethers), water and each family of the typical gasoline hydrocarbons (normal-, branched- and cyclic-alkanes and aromatic hydrocarbons).

Chapter VIII contains a detailed analysis of the volatility properties and water tolerance of gasoline, and discusses the impact produced on these properties by the addition of oxygenated additives to the fuel.

Chapter IX shows the results of the simulation of a supercritical process for the extraction and dehydration of bioethanol from a fermentation broth. The GCA-EoS equation, with the parameters obtained in this thesis, was used to model the phase equilibrium conditions in each of the process units.

Finally, Chapter X discusses the general results of the thesis and proposes future work to increase modeling capacity in the area of biofuel-fossil fuel blends.

INDICE DE CONTENIDOS

CAPITULO I: INTRODUCCION

I.1 Combustibles y biocombustibles.....	I.1
I.2 Características de los blends de combustibles y biocombustibles.....	I.3
I.3 Objetivos del trabajo de tesis.....	I.4
I.3.1 Objetivo general.....	I.4
I.3.2 Objetivos específicos.....	I.4
I.4 Organización de la tesis.....	I.4
I.5 Referencias.....	I.5

CAPITULO II: MODELADO TERMODINAMICO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES

II.1 Introducción.....	II.1
II.2 Modelado del equilibrio entre fases.....	II.1
II.3 Ecuaciones de estado cúbicas.....	II.4
II.4 Reglas de mezclado de Huron y Vidal y modelo MHV2.....	II.6
II.5 Ecuación de estado a contribución grupal con asociación GCA-EoS.....	II.8
II.5.1 Término repulsivo o de volumen libre.....	II.9
II.5.2 Término atractivo.....	II.10
II.5.3 Término asociativo.....	II.12
II.5.4 Parámetros GCA-EoS.....	II.14
II.6 Referencias.....	II.15

CAPITULO III: MODELADO TERMODINAMICO DE LOS SISTEMAS N-ALCANO + 1-ALCOHOL + AGUA

III.1 Introducción.....	III.1
III.2 Parametrización del modelo.....	III.2
III.3 Resultados y discusiones.....	III.7
III.3.1 Fracciones no-asociadas en fase líquida saturada.....	III.8
III.3.2 Presión de vapor de compuestos puros.....	III.8
III.3.3 Correlación y predicción del ELV y ELL de sistemas binarios.....	III.9
III.3.4 Sistemas ternarios.....	III.15
III.3.5 Correlación y predicción de solubilidades mutuas de los sistemas binarios alcanos lineales + agua.....	III.17
III.4 Referencias.....	III.21

CAPITULO IV: MODELADO TERMODINAMICO DE SISTEMAS AGUA + 1-ALCOHOL + ALCANO DE CADENA RAMIFICADA

IV.1 Introducción.....	IV.1
IV.2 Parametrización de la ecuación GCA-EoS.....	IV.1
IV.3 Resultados y discusiones.....	IV.5
IV.3.1 Sistemas binarios: alcanos ramificados + agua.....	IV.7
IV.3.2 Sistemas binarios: alcanos ramificados + alcoholes.....	IV.8
IV.3.3 Sistemas binarios: alcoholes ramificados + agua.....	IV.9
IV.3.4 Sistemas ternarios: alcanos ramificados + alcohol + agua.....	IV.10
IV.4 Referencias.....	IV.12

CAPITULO V: MODELADO TERMODINAMICO DE SISTEMAS HIDROCARBURO AROMATICO + 1-ALCOHOL + AGUA

V.1 Introducción.....	V.1
V.2 Parametrización de la ecuación GCA-EoS.....	V.2
V.3 Correlaciones y predicciones de la ecuación GCA-EoS.....	V.3
V.4 Referencias.....	V.7

CAPITULO VI: MODELADO TERMODINAMICO DE SISTEMAS CICLOALCANOS, CICLOALCOHOLES Y AGUA

VI.1 Introducción.....	VI.1
VI.2 Parametrización del modelo	VI.1
VI.3 Resultados y discusiones.....	VI.8
VI.3.1 Presiones de vapor de compuestos cíclicos.....	VI.8
VI.3.2 Equilibrio entre fases de mezclas binarias.....	VI.10
VI.3.3 Sistemas ternarios: hidrocarburos cíclicos + alcohol + agua.....	VI.16
VI.3.4 Sistemas Cuaternarios.....	VI.19
VI.4 Referencias.....	VI.22

CAPITULO VII: MODELADO TERMODINAMICO DE SISTEMAS ÉTER + ALCOHOL + AGUA + HIDROCARBURO

VII.1 Introducción.....	VII.1
VII.2 Parametrización del modelo	VII.2
VII.3 Resultados y discusiones.....	VII.4
VII.3.1 Presión de vapor de éteres.....	VII.4
VII.3.2 Sistemas binarios.....	VII.5
VII.3.3 Sistemas ternarios: éter + hidrocarburo + agua.....	VII.11
VII.4 Referencias.....	VII.12

CAPITULO VIII: PROPIEDADES DE BLENDS ALCOHOL/NAFTA

VIII.1 Introducción	VIII.1
VIII.1.1 Refinación del petróleo.....	VIII.1
VIII.1.2 Reformado.....	VIII.3
VIII.1.3 Propiedades y requerimientos de las naftas.....	VIII.4
VIII.2 Bioetanol.....	VIII.8
VIII.3 Mezclas alcohol-nafta.....	VIII.12
VIII.3.1 Tolerancia al agua de mezclas alcohol-nafta.....	VIII.13
VIII.3.2 Volatilidad de mezclas alcohol-nafta.....	VIII.16
VIII.4 Predicción de propiedades dealconaftas con la ecuación GCA-EoS.....	VIII.22
VIII.4.1 Presión de vapor Reid (PVR) de gasolinas base.....	VIII.25
VIII.4.2 PVR de blends de gasolinas con aditivos.....	VIII.26
VIII.4.3 Curvas de destilación de las gasolinas de base.....	VIII.28
VIII.4.4 Curvas de destilación de mezclas gasolinas + aditivos.....	VIII.31
VIII.4.5 Índice de manejabilidad, DI.....	VIII.37
VIII.4.5 Tolerancia al Agua.....	VIII.38
VIII.5 Referencias.....	VIII.45
Anexo I Normas sobre fomento y desarrollo de la bioenergía en la Argentina.....	VIII.48
Anexo II Tablas de parámetros GCA-EoS.....	VIII.52
Anexo III Pasos para construir las curvas de destilacion.....	VIII.55

CAPITULO IX: EXTRACCION Y DESHIDRATACION DE ETANOL CON PROPANO SUPERCRITICO

XI.1 Introducción.....	XI.1
XI.2 Esquema básico de un proceso de extracción/deshidratación de alcoholes con propano supercrítico.....	XI.3
XI.3 Propiedades claves del proceso de extracción / deshidratación supecrítica.....	XI.4
XI.4 Predicciones GCA-EoS de las propiedades claves del proceso de extracción / deshidratación con propano supercrítico.....	XI.6
XI.5 Simulación del ciclo de extracción con enfriamiento del extracto.....	XI.9
XI.5.1 Columna de Extracción.....	XI.9
XI.5.2 Etapa de enfriamiento del extracto.....	XI.11
XI.6 Referencias.....	XI.12

CAPITULO X: CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

X.1 Conclusiones generales.....	X.1
X.2 Trabajo a futuro.....	X.2

Lista de símbolos

CAPITULO I: INTRODUCCION

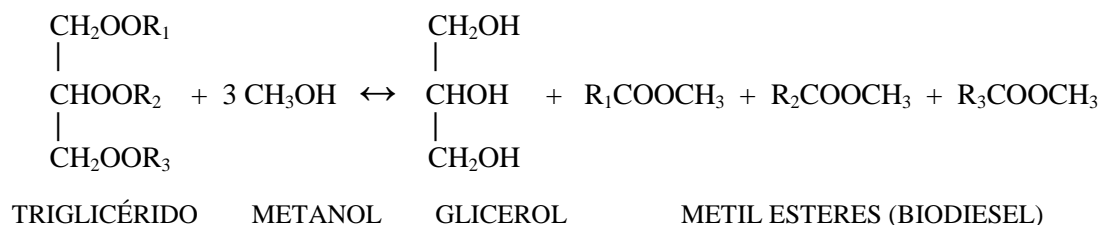
I.1 Combustibles y biocombustibles

Las perspectivas de agotamiento de los combustibles fósiles, sumado a la preocupación sobre aspectos de seguridad energética y calentamiento global, han sido los principales motores en la promoción de los biocombustibles por parte de los gobiernos de países industrializados y en desarrollo.

Dentro de las políticas bioenergéticas, se ha puesto énfasis en los biocombustibles para uso en transporte, ya que éste es un sector de rápido crecimiento y representa la mayor fuente antropogénica de emisión de gases de efecto invernadero. La combustión de un biocombustible produce globalmente menos gases de efecto invernadero durante su ciclo de vida, ya que parte del CO₂ emitido a la atmósfera al quemarlo fue fijado originalmente por el proceso de fotosíntesis durante el desarrollo de la biomasa que le dio origen. El análisis del ciclo de vida es el procedimiento comúnmente usado para determinar el impacto ambiental de los biocombustibles y compararlo con el de los combustibles fósiles (Gnansounou y col., 2009).

Las tecnologías actuales hacen posible proveer al sector de transporte los llamados biocombustibles de *primera generación*. En su fabricación se utiliza como materia prima cultivos alimentarios. Se destacan el maíz, la caña de azúcar, la palma y la soja, empleados en la elaboración de bioetanol y biodiesel.

El biodiesel es una mezcla de alquil-ésteres de ácidos grasos, producidos por la transesterificación de los triglicéridos contenidos en los aceites vegetales, con un alcohol (generalmente metanol o etanol):



El bioetanol, por su parte, se obtiene por fermentación de los azúcares contenidos en el producto agrícola de partida.

La competencia entre el uso de la tierra arable para la producción de alimentos y la obtención de biocombustibles, hace necesario plantear una alternativa sustentable en el largo plazo. La utilización de materia prima no competitiva con su uso alimentario aparece como una alternativa viable para la producción de los llamados biocombustibles de *segunda y tercera generación*. Al primer caso pertenece, por ejemplo, la producción de biodiesel a partir de materia prima oleaginosa no-tradicional, como los cultivos de jatropha, carnalina o salicornia o las variedades de algas y microalgas. En el segundo caso se trata de tecnologías no maduras aún, que parten de materia prima lignocelulósica proveniente de residuos agrícolas y desechos de madera. Se podría llegar así a cubrir una fracción importante de la demanda de energía para el transporte, sin competir con la producción de alimentos y manteniendo un ciclo de carbono prácticamente neutro.

Mientras que la sustitución total de naftas y diesel por bioetanol y biodiesel es técnicamente factible, los biocombustibles se utilizan mayoritariamente en forma de blends, mezclados con combustibles derivados del petróleo. Los blends de bioetanol + nafta, por ejemplo, juegan un rol muy importante en países tales como Brasil y EEUU. Existen otras alternativas de blends, tales como etanol + diesel y diesel + biodiesel. Cada combinación a su vez contempla un rango de composiciones de mezcla. Si agregamos a esto el hecho de que nuevos avances en el procesamiento de la biomasa pueden hacer aparecer nuevos biocombustibles, resulta clara la utilidad de disponer de un paquete termodinámico de soporte que permita predecir propiedades de interés de las mezclas combustibles.

Existen propiedades que están directamente relacionadas al equilibrio entre fases (presión de vapor Reid, curva de destilación, fracción líquido/vapor o tolerancia al agua), mientras que otras (punto de anilina, número de octanos, número de cetanos), pueden ser derivadas a partir del conocimiento de la composición de las fases en equilibrio (Albahri, 2003). Contar con esta herramienta termodinámica en la primera fase del diseño de un blend, permitiría ahorrar tiempo y dinero en experiencias de laboratorio en la búsqueda de mezclas con buen potencial, descartando aquellas que no satisfagan los criterios fijados.

I.2 Características de los blends de combustibles y biocombustibles

Un combustible fósil es una mezcla multicomponente constituida principalmente por cuatro familias de hidrocarburos: alcanos normales, alcanos ramificados, cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos.

La presencia de compuestos oxigenados en los biocombustibles, por su parte, tiene un fuerte impacto sobre el comportamiento de fases de sus mezclas con hidrocarburos, debido a la no-idealidad típica de mezclas de compuestos polares y no-polares (French y Malone, 2005). En el caso del bioetanol se suma la presencia del fenómeno de asociación molecular por enlace puente hidrogeno.

Se deduce entonces que los blends de combustibles fósiles + biocombustibles están formados por un gran número de compuestos, pertenecientes a un número reducido de familias, y factibles de ser representados por una cantidad limitada de grupos funcionales. Por este motivo, los modelos termodinámicos *a contribución grupal* representan la mejor opción para calcular las propiedades de estos blends. El número de parámetros de interacción binaria típicamente requerido en los modelos moleculares clásicos (tanto ecuaciones de estado como modelos de energía de Gibbs de exceso) se ve reducido significativamente cuando las moléculas son reemplazadas por los grupos funcionales que las caracterizan.

Las capacidades desarrolladas en el grupo de Termodinámica de Procesos de PLAPIQUI respecto del modelado de mezclas asimétricas asociativas a través de una metodología a contribución grupal (Gros, 1996, 1997; Mengarelli, 1999; Ferreira, 2004, 2005; Andreatta, 2007), permite encarar un trabajo sistemático de aplicación de estos modelos y metodologías a la predicción del equilibrio entre fases y al análisis de procesos de separación y reacción involucrados en el procesamiento de la biomasa.

En trabajos de tesis doctoral previos del grupo de Termodinámica de Procesos de PLAPIQUI (Andreatta, 2008; Hegel, 2007) se aplicó la ecuación de estado a contribución grupal con asociación GCA-EoS (Gros y col., 1997) a mezclas típicas del proceso de transesterificación de aceites vegetales para obtener biodiesel. Esto ha permitido parametrizar el modelo para el tratamiento de mezclas conteniendo triglicéridos, ésteres grasos (biodiesel), ácidos grasos, alcoholes y glicerina.

La misma ecuación de estado es aplicada en este trabajo de tesis a mezclas alcohol-naftas, incluyendo al agua como potencial componente de este tipo de blends combustible-biocombustible.

I.3 Objetivos del trabajo de Tesis

I.3.1 Objetivo general

Desarrollar software con el que se puedan calcular las propiedades relacionadas con la producción, transporte y almacenamiento de blends de combustibles y biocombustibles.

I.3.2 Objetivos específicos

- i) Parametrizar el modelo GCA-EoS, de manera de contar con una tabla de parámetros que incluya a todos los grupos funcionales presentes en las mezclas a tratar.
- ii) Alcanzar, a través del uso de un único conjunto de parámetros, una adecuada predicción del equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido-vapor a bajas y altas presiones en todo el rango de composiciones, incluyendo las condiciones de dilución infinita.
- iii) Predecir propiedades de blends de combustibles y biocombustibles y realizar un análisis del cálculo de las propiedades claves del proceso de extracción / deshidratación supercrítica de etanol aplicando el modelo GCA-EoS con los nuevos parámetros.

I.4 Organización de la tesis

En este trabajo de Tesis se pueden distinguir 3 partes, distribuidas en 10 capítulos.

La primera parte está desarrollada en los Capítulos I y II, en los que se plantean las motivaciones y objetivos de la tesis, se introducen los sistemas y modelos a estudiar, se discuten las condiciones generales de modelado termodinámico del equilibrio entre fases a través de ecuaciones de estado, y se describen las características de cada uno de los términos de la ecuación GCA-EoS.

La segunda parte abarca los Capítulos III al VII, en los cuales se detalla el proceso de parametrización utilizado en la representación de mezclas conteniendo alcoholes (primarios y cíclicos), agua, hidrocarburos (alcanos normales, ramificados y cíclicos e hidrocarburos aromáticos) y alquil-éteres, y se discute la correlación y predicción de condiciones de equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido-vapor de mezclas binarias, ternarias y multicomponentes de estos sistemas.

La tercera parte está desarrollada en los Capítulos VIII y IX, donde se aplica el modelo GCA-EoS al cálculo de propiedades de blends de bioetanol + combustibles fósiles y al análisis del proceso de extracción/deshidratación del bioetanol proveniente de un proceso de fermentación con un fluido supercrítico.

Finalmente, en el Capítulo X se resumen las conclusiones generales de la tesis y se discuten potenciales temas de trabajo derivados de la misma.

Teniendo en cuenta que los compuestos estudiados en este trabajo de tesis son habitualmente encontrados en la industria química, resulta evidente que los resultados de la parametrización llevada a cabo pueden ser directamente aplicados al estudio de otros procesos y aplicaciones.

I.5 Referencias

- Albahri, T.A., Riazi, M.R.; Alqattan, A.A. (2003) Analysis of quality of the petroleum fuels, *Energy & Fuels*, 17, 689-693.
- Andreatta, A.; Bottini, S.B.; Florusse, L.J.; Peters, C.J. (2007) Phase equilibria of dimethyl sulfoxide (DMSO) + carbon dioxide, and DMSO + carbon dioxide + water mixtures, *J. of Supercritical Fluids*, 42, 60-68.
- Andreatta A. (2008) Equilibrio entre fases en el procesamiento de productos naturales renovables, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Argentina
- Ferreira, O.; Macedo, E.A.; Brignole, E.A. (2004) Modelling of phase equilibria for associating mixtures using an equation of state, *J. Chem. Thermodyn.*, 36, 1105-1117.
- Ferreira O., Macedo E.A., Bottini S.B. (2005) Extension of the A-UNIFAC model to mixtures of cross and self associating compounds, *Fluid Phase Equilib.*, 227, 165-176.

- French, R.; Malone, P. (2005) Phase equilibria of ethanol fuel blends, *Fluid Phase Equilib.*, 228-229, 27-40.
- Gnansounou E., Dauriat A., Villegas J., Panichelli L (2009) Life cycle assessment of biofuels: Energy and greenhouse gas balances. *Bioresource Technology*, 100, 4919–4930.
- Gros, H.; Bottini, S.B.; Brignole, E.A. (1996) A group contribution equation of state for associating mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, 116, 537-544.
- Gros, H.; Bottini, S.B.; Brignole, E.A. (1997) High pressure phase equilibrium modeling of mixtures containing associating compounds and gases, *Fluid Phase Equilib.*, 139, 75-87.
- Hegel (2007), Equilibrio entre fases y procesamiento de aceites vegetales con fluidos supercríticos, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.
- Mengarelli, A.; Brignole, E.A.; Bottini, S.B. (1999) Activity coefficients of associating mixtures by group contribution, *Fluid Phase Equilib.*, 163, 195-207.

CAPITULO II: MODELADO TERMODINAMICO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES

II.1 Introducción

El conocimiento de los estados de equilibrio entre fases resulta esencial para la concepción, diseño y optimización de un gran número de procesos de separación, tales como destilación, absorción, extracción líquida, etc. Este conocimiento debe basarse no sólo en información experimental sino también en modelos matemáticos confiables que permitan interpolar entre los datos existentes y predecir comportamientos de equilibrio en regiones donde no existan tales mediciones. Aún más útiles y ambiciosos resultan los modelos que buscan predecir el equilibrio entre fases de sistemas para los que no existen datos experimentales, utilizando información existente de otros sistemas relacionados.

A esta última clase pertenecen los llamados *modelos a contribución grupal*, que aplican el principio de acción independiente enunciado por Langmuir, 1925: “*el campo de fuerzas alrededor de un grupo funcional es característico de dicho grupo e independiente del resto de la molécula*”.

En estos modelos las distintas especies químicas se identifican a través de los grupos funcionales presentes en sus moléculas, de manera que las propiedades de compuestos puros y mezclas resultan de la interacción entre grupos funcionales en lugar de la interacción entre moléculas. La ventaja de estos modelos resulta clara ya que, en principio, un número ilimitado de mezclas multicomponentes puede ser representado por un número reducido de grupos funcionales.

Como veremos en los siguientes capítulos, en el marco de esta tesis se aplicó la llamada ecuación de estado a contribución grupal con asociación GCA-EoS, descrita en la sección II.5.

II.2 Modelado del equilibrio entre fases

La *Termodinámica Clásica* establece la condición necesaria de equilibrio en un sistema multifásico: temperatura (T), presión (P) y fugacidad de cada componente (\hat{f}_i) deben ser las mismas en todas las fases en equilibrio. Con esta base, los modelos

termodinámicos buscan establecer una relación cuantitativa entre presión, temperatura y composición de las distintas fases, de modo que cuando algunas de estas variables son especificadas, las restantes quedan unívocamente determinadas.

El cálculo de las condiciones de equilibrio líquido-líquido (ELL) y líquido-vapor (ELV) puede realizarse aplicando uno de dos caminos tradicionales:

- Modelos de coeficientes de actividad
- Ecuaciones de estado (EoS)

En el primer caso los coeficientes de actividad (γ_i) cuantifican la no-idealidad de las soluciones líquidas a través de algún modelo de energía de Gibbs de exceso (G^E) (Sandler, 1994):

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n G^E / RT}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (1)$$

Donde n es el número de moles totales y n_i el número de moles del componente i .

En el caso del equilibrio líquido (α) – líquido (β), la igualdad de fugacidades de cada componente en cada fase líquida queda reducida a la igualdad de actividades o isoactividad (Sandler, 1994):

$$(\gamma_i x_i)^\alpha = (\gamma_i x_i)^\beta \quad i=1,2,\dots,N \quad (2)$$

En el caso del equilibrio líquido-vapor, debe sumarse una ecuación de estado para cuantificar las fugacidades en fase vapor a través de los correspondientes coeficientes de fugacidad de cada componente en la mezcla gaseosa ($\hat{\phi}_i^V$) y como compuesto puro saturado a la temperatura de equilibrio (ϕ_i^{sat}) (Sandler, 1994):

$$x_i \gamma_i \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (3)$$

$$x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} P O Y_i = y_i P \quad (3a)$$

$$\text{Donde } POY_i = \frac{\phi_i^{sat}}{\phi_i} \exp\left(\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT}\right)$$

En estas ecuaciones γ_i es el coeficiente de actividad del componente i en la fase líquida, x_i su fracción molar en dicha fase, y_i su fracción molar en la fase vapor, P la presión de equilibrio, P_i^{sat} la presión de vapor del componente i puro a la temperatura de equilibrio del sistema, ϕ_i^{sat} y $\hat{\phi}_i^v$ los coeficientes de fugacidad del componente i puro saturado a la temperatura de equilibrio y en la fase vapor, respectivamente, POY_i es el factor de Poynting y V_i^L es el volumen molar del componente i .

Este último camino de cálculo del ELV, conocido como enfoque γ - ϕ no resulta aplicable a condiciones de equilibrio cuasi o supercrítica, debido a que se utiliza un modelo distinto para cada fase, y por lo tanto no se garantiza la continuidad de las fases en el punto crítico.

Esta inconsistencia desaparece al aplicar un mismo *modelo de EoS* a ambas fases (α y β) en equilibrio. En este caso el criterio de isofugacidad queda expresado como (Sandler, 1994):

$$x_i \hat{\phi}_i^\alpha = y_i \hat{\phi}_i^\beta \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4)$$

razón por la cual se lo conoce como *enfoque ϕ - ϕ* .

Las EoS permiten calcular las propiedades volumétricas de compuestos puros y mezclas, estableciendo la dependencia del coeficiente de compresibilidad z con las variables presión, temperatura y composición de la mezcla. A través de la expresión matemática de z se pueden derivar las ecuaciones para el cálculo de coeficientes de fugacidad $\hat{\phi}_i$ a partir de las relaciones termodinámicas (Sandler, 1994):

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^{P_i^{sat}} z_i - 1 \frac{dP}{P} = (z_i - 1) - \ln z_i - \int_\infty^V (z_i - 1) \frac{dV}{V} \quad (5)$$

donde V es el volumen molar y z_i el factor de compresibilidad del componente i puro.

La ecuación de estado más simple es la que relaciona P , V y T de un mol de gas perfecto; esto es: $PV=RT$, en la que R es la constante universal de los gases. Sin

embargo, dicha ecuación no predice la condensación de la materia y por lo tanto no es aplicable al cálculo del equilibrio entre fases en el enfoque φ - φ .

La introducción de consideraciones físicas en la ecuación de los gases perfectos, de modo de considerar el volumen ocupado por las moléculas y las fuerzas de atracción entre las mismas, dio lugar, a partir del trabajo de Van der Waals en 1873, a las ecuaciones EoS-cúbicas, ampliamente utilizadas en el análisis de datos experimentales y aplicaciones ingenieriles. Por su matemática sencilla y por el amplio rango de presión y temperatura en el que pueden aplicarse, han sido extensamente usadas en el cálculo del equilibrio líquido-líquido, líquido-vapor y equilibrio con fases supercríticas (Sandler, 1994).

II.3 Ecuaciones de estado cúbicas

Las ecuaciones cúbicas de la familia de Van der Waals representan las propiedades volumétricas de la materia a través de la suma de un término atractivo y uno repulsivo. Básicamente, todas ellas mantienen el término repulsivo original de Van der Waals variando la contribución atractiva y la forma de calcular los parámetros característicos: co-volumen b y parámetro energético a . Muchas de ellas se pueden representar a través de la siguiente expresión general:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\theta(V - k_3b)}{(V - b)(V^2 + k_1bV + k_2b^2)} \quad (6)$$

donde P es la presión absoluta, R la constante universal de los gases, T la temperatura y V el volumen molar. En la Tabla II.1 aparecen los valores de las constantes k_1 , k_2 , k_3 y el parámetro θ que dan lugar a las expresiones correspondientes a algunas ecuaciones de estado cúbicas de amplia aplicación.

Tabla II.1 Constantes k_1 , k_2 , k_3 y θ para las distintas ecuaciones cúbicas

Ecuación	k_1	k_2	k_3	θ
Van der Waals, (1873)	0	0	1	a
Redlich-Kwong, (1949)	1	0	1	$aT^{1/2}$
Soave-Redlich-Kwong(SRK), (1972)	1	0	1	$a(T)$
Peng-Robinson, (1976)	2	-1	1	$a(T)$

Los parámetros a y b se determinan a partir de información sobre la temperatura y presión críticas (T_c , P_c) y, para las dos últimas ecuaciones, ajustando datos de presiones de vapor de compuestos puros:

$$a = \Omega_a \alpha \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (7)$$

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c} \quad (8)$$

Las constantes Ω_a y Ω_b se obtienen a partir de la condición de continuidad del punto crítico (Sandler, 1994) y α se calcula mediante correlaciones generalizadas en función del factor acéntrico ω , de manera de reproducir presiones de vapor de compuestos puros:

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})] \quad (9)$$

$$m = m_0 + m_1 \omega + m_2 \omega^2 + m_3 \omega^3 \quad (10)$$

En la ecuación (9) T_r representa la temperatura reducida $T_r = T/T_c$.

Tabla II.2 Constantes Ω_a y Ω_b y del factor α para las distintas ecuaciones cúbicas

Ecuación	Ω_a	Ω_b	m_0	m_1	m_2	m_3
Van der Waals, (1873)	0.42188	0.125	0	0	0	0
Redlich-Kwong, (1949)	0.4278	0.0867	0	0	0	0
Soave-Redlich-Kwong, (1972)	0.42747	0.08664	0.47979	1.576	-0.125	0.025
Peng-Robinson, (1976)	0.45724	0.0778	0.37464	1.54226	-0.2699	0

Al aplicar las ecuaciones cúbicas a una mezcla multicomponente, deben calcularse los parámetros a_m y b_m de la mezcla a partir de alguna regla de mezclado. Las reglas de mezclado tradicionales son cuadráticas respecto de la composición x_i de cada fase:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (a_{ij}) \quad (11)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (b_{ij}) \quad (12)$$

donde los parámetros a_{ij} y b_{ij} se obtienen en general aplicando las siguientes reglas de combinación (Sandler, 1994):

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij,a}) \quad (13)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \right) (1 - k_{ij,b}) \quad (14)$$

donde $k_{ij,a}$ y $k_{ij,b}$ son parámetros de interacción binaria cuyo valor se obtiene, habitualmente, del ajuste de información experimental sobre el equilibrio de fases del binario ij introducido para lograr una predicción del equilibrio entre fases más precisa. Estas reglas de mezclado presentan buenos resultados (DECHEMA Chemistry Data Serie, (1982)) en el tratamiento de mezclas de componentes no-polares o ligeramente polares; esto es, implican un comportamiento de solución casi regular.

Las reglas de mezclado clásicas presentan dos limitaciones importantes: (a) no son adecuadas para representar mezclas altamente no ideales, (b) es necesario disponer de datos experimentales de todos los subsistemas binarios involucrados en la mezcla para poder ajustar los parámetros de interacción k_{ij} .

II.4 Reglas de mezclado de Huron y Vidal y modelo MHV2

En un trabajo que constituyó un punto de inflexión en el desarrollo de las ecuaciones de estado cúbicas, Huron y Vidal, (1979) presentaron un enfoque distinto en el tratamiento de las reglas de mezclado: introducir un modelo de energía de Gibbs de exceso (G^E) en el cálculo del parámetro atractivo a de la ecuación de estado cúbica.

Huron y Vidal demostraron que, al utilizar las reglas de mezclado clásicas y aplicar un límite de presión infinita (condición de fase líquida, con las moléculas muy próximas entre sí y sin volumen libre entre ellas), se obtiene a partir de la ecuación de estado cúbica, una expresión de G^E equivalente al modelo de soluciones regulares. Por lo tanto, proponen igualar la G^E a presión infinita calculada con una EoS cúbica a un modelo de G^E_γ apropiado, a fin de extender la aplicación de las EoS a sistemas con mayor grado de no-idealidad.

Por otro lado, la utilización de modelos de G^E que apliquen un enfoque a contribución grupal permite, siempre que se imponga $k_{ij,b}=0$, eliminar la segunda limitación encontrada en el uso de las reglas de mezclado clásicas: esto es, la necesidad de determinar los parámetros de interacción entre todos los pares binarios de una mezcla.

El enfoque de Hurón y Vidal presenta dos limitaciones:

- i) Al aplicar un modelo de G_γ^E no se satisface la dependencia cuadrática en composición que establece la Termodinámica Estadística para los segundos coeficientes viriales derivados de la EoS cúbica.
- ii) Los parámetros energéticos de los modelos de G_γ^E disponibles en la literatura han sido en general obtenidos del ajuste de datos de equilibrio a bajas presiones, por lo que su aplicación en el límite de presión infinita requeriría de una reparametrización.

Mollerup (1986) y Michelsen (1990a, 1990b), por su parte, aplicaron una metodología similar a la de Hurón y Vidal, pero para una condición límite de presión igual a cero. Esto permite el uso de los parámetros a partir de información experimental ELV a presiones bajas y moderadas.

El modelo, conocido como MHV2 (Modified Huron Vidal of Second Order) toma la siguiente forma:

- El co-volumen b de la mezcla se calcula de la misma forma que en las reglas de mezclado clásicas, aplicando en este caso un valor nulo al parámetro de interacción $k_{ij,b}$, con lo que el co-volumen de la mezcla resulta una combinación lineal de los co-volumenes de los componentes puros:

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (15)$$

- El parámetro energético de la mezcla surge de aplicar un modelo G_γ^E a la siguiente ecuación:

$$q_1 \left(\alpha_{\text{mix}} - \sum_{i=1}^{\text{NC}} x_i \alpha_{ii} \right) + q_2 \left(\alpha_{\text{mix}}^2 - \sum_{i=1}^{\text{NC}} x_i \alpha_{ii}^2 \right) = \frac{G_\gamma^E}{RT} + \sum_{i=1}^{\text{NC}} x_i \ln \left(\frac{b}{b_{ii}} \right) \quad (16)$$

donde $\alpha_{\text{mix}} = a_{\text{mix}} / bRT$, y q_1 y q_2 son parámetros específicos para cada ecuación de estado. Dahl y Michelsen, (1990) obtuvieron, para la ecuación SRK, $q_1 = -0.478$ y $q_2 = -0.0047$.

Michelsen, (1990a, 1990b), Dahl y Michelsen, (1990) y Dahl y col., (1991) aplicaron la ecuación (16) a SRK, junto con el modelo a contribución grupal UNIFAC para el cálculo de G_γ^E logrando una muy buena predicción del equilibrio VLE de mezclas no-ideales a alta presión (DECHEMA Chemistry Data Serie, (1982)).

La inclusión de reglas de mezclado tipo Huron y Vidal en las EoS cúbicas corrigen las no-idealidades debidas a las interacciones intermoleculares, cuantificadas por el parámetro energético a del término atractivo.

Sin embargo, la aplicación de ecuaciones de la familia de Van der Waals a mezclas muy asimétricas en tamaño molecular no resulta en general adecuada. El término repulsivo en estas ecuaciones surge de una interpretación geométrica simple del comportamiento de esferas duras, que origina una subestimación del volumen libre a altas densidades (Sandler y col., 1994). Carnahan y Starling, (1972) proponen un modelo de esferas rígidas capaz de reproducir factores de compresibilidad calculados por simulación molecular, hasta altos valores de densidad. Mansoori y Leland, (1972) extienden la expresión de Carnahan- Starling a mezclas. Estos modelos repulsivos han sido incorporados a una serie de ecuaciones de estado como aquellas derivadas de la teoría de la cadena dura perturbada PHCT (Beret y Prausnitz, 1975) y la teoría estadística de fluidos asociativos SAFT (Chapman y col., 1990).

II.5 Ecuación de estado a contribución grupal con asociación GCA-EoS

La Ecuación de Estado a Contribución Grupal GC-EoS fue originalmente propuesta por Skjold-Jørgensen, (1984,1988) para calcular equilibrio entre fases y solubilidades de gases en mezclas solventes, siendo aplicada con éxito a sistemas no-ideales con compuestos de peso molecular relativamente bajo. En trabajos posteriores (Bottini y col., 1999; Espinosa y col., 2000a, 2000b, 2002; Fornari y col., 2001; Florouse y col.,

2004, Pereda y col., 2006) se extendió la aplicación del modelo a mezclas conteniendo especies de elevado peso molecular, tales como los triglicéridos de ácidos grasos y derivados, logrando una muy buena representación de condiciones de equilibrio fluido bi y trifásico, utilizando un único conjunto de parámetros.

A fin de mejorar la representación del equilibrio entre fases en mezclas conteniendo alcoholes y agua, Gros y col., (1996, 1997) modificaron la ecuación GC-EoS original, introduciendo un término asociativo a contribución grupal para cuantificar en forma específica los efectos producidos por fuerzas de atracción entre sitios cargados positiva y negativamente. El nuevo modelo, identificado como la ecuación de estado a contribución grupal con asociación GCA-EoS, ha sido aplicado con éxito en la representación del equilibrio entre fases en mezclas conteniendo diversas sustancias (ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas, compuestos aromáticos, etc.) con capacidad de asociar y/o solvatar (Ferreira y col., 2003, 2004, 2005; Espinosa y col., 2005).

La ecuación GCA-EoS puede derivarse a través de la relación termodinámica, que relaciona la variación de la energía de Helmholtz con el volumen total V a temperatura y composición contante:

$$P = - \left. \frac{\partial A^{res}}{\partial V} \right|_{T,n} \quad (17)$$

partiendo de la siguiente expresión para la función energía residual de Helmholtz (A^{res}):

$$A^{res} = A^{rep} + A^{atr} + A^{asoc} \quad (18)$$

A continuación se describe la forma funcional de cada uno de estos términos: repulsivo, atractivo y asociativo.

II.5.1 Término repulsivo o de volumen libre

La contribución repulsiva A^{rep} está representada por la ecuación de Carnahan-Starling, extendida a mezclas de esferas rígidas por Manssori y Leland (1972):

$$(A/RT)^{rep} = 3(\lambda_1 \lambda_2 / \lambda_3)(Y - 1) + (\lambda_2^3 / \lambda_3^2)(-Y + Y^2 - \ln Y) + n \ln Y \quad (19)$$

donde Y representa la inversa del volumen libre adimensional:

$$Y = \left(1 - \frac{\pi\lambda_3}{6V}\right)^{-1} \quad (20)$$

y donde V es el volumen total, y la longitud λ_1 , área λ_2 y volumen λ_3 moleculares promedio se calculan como

$$\lambda_k = \sum_j^{NC} n_j d_j^k \quad (21)$$

siendo n_i 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 por mol de especie i .

La dependencia con la temperatura del diámetro de esferas-rígidas está dada por la siguiente función universal:

$$d_i = 1.065655d_{ci} \{1 - 0.12 \exp[-2T_{ci}/(3T)]\} \quad (22)$$

donde T_{ci} y d_{ci} son, respectivamente, la temperatura y el diámetro de esferas rígidas críticos del componente i . El valor de d_{ci} puede ser determinado a partir de las propiedades críticas del componente i puro:

$$d_{ci} = (0.08943RT_{ci}/P_{ci})^{1/3} \quad (23)$$

o puede ser calculado ajustando datos de presión de vapor de la especie i (Skjold-Jørgensen, 1984), lo que es equivalente al uso del factor acéntrico en las EoS clásicas.

En aplicaciones que involucran compuestos orgánicos de elevado peso molecular, para los cuales T_c y P_c son desconocidas y no hay disponible datos de presión de vapor, el valor de d_{ci} puede ser determinado ajustando datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita de alcanos en el componente i (Bottini y col., 1999).

II.5.2 Término atractivo

La contribución atractiva a la energía de Helmholtz residual A^{res} combina los siguientes conceptos:

- Expresión del tipo Van der Waals para el potencial atractivo

- Teoría de dos fluidos y concepto de composición local del modelo non-random-two-liquids NRTL
- Principio de contribución grupal
- Interacciones atractivas producidas a través de las superficies de los grupos funcionales
- Término de composiciones locales dependiente de la densidad

$$(A/RT)^{\text{atr}} = -\frac{z}{2} \sum_i^{\text{NC}} n_i \sum_j^{\text{NG}} v_j^i q_j \sum_k^{\text{NG}} (\theta_k g_{kj} \tilde{q} \tau_{kj} / RTV) / \sum_l^{\text{NG}} \theta_l \tau_{lj} \quad (24)$$

con

$$\tilde{q} = \sum_{i=1}^{\text{NC}} \sum_{j=1}^{\text{NG}} n_i v_j^i q_j \quad (25)$$

$$\theta_j = \frac{1}{\tilde{q}} \sum_{i=1}^{\text{NC}} n_i v_j^i q_j \quad (26)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(\alpha_{ij} \frac{\tilde{q}(g_{ij} - g_{jj})}{RTV}\right) \quad (27)$$

En las ecuaciones anteriores z representa el número de coordinación (fijado en un valor igual a 10), v_j^i es el número de grupos del tipo j en la molécula i , q_j el número de segmentos de superficie asignados al grupo j , θ_k la fracción superficial del grupo k , \tilde{q} el número total de segmentos de superficie (área total), g_{ij} el parámetro energético por unidad de superficie que cuantifica las interacciones entre los grupos i y j , y α_{ij} el parámetro de no-azar.

Bajo la condición de mezcla totalmente al azar ($\alpha_{ij} = 0$), la ecuación (24) resulta cuadrática en composición, transformándose en una regla de mezclado clásica y satisfaciendo el límite teórico de bajas densidades.

El parámetro de energía atractiva entre los grupos i y j se calcula a partir de las energías de cada uno de los grupos funcionales g_{ii} y g_{jj} a través de la siguiente regla de combinación:

$$g_{ij} = k_{ij} \sqrt{g_{ii} g_{jj}} \quad (28)$$

donde el parámetro de interacción binaria entre grupos es simétrico ($k_{ij} = k_{ji}$).

Tanto la interacción entre grupos de la misma especie (g_{ii}) como el parámetro de interacción binaria (k_{ij}) son dependientes de la temperatura:

$$g_{ii} = g_{ii}^* \left[1 + g_{ii}' \left(\frac{T}{T_i^*} - 1 \right) + g_{ii}'' \ln \left(\frac{T}{T_i^*} \right) \right] \quad (30)$$

$$k_{ij} = k_{ij}^* \left[1 + k_{ij}' \ln \left(\frac{2T}{T_i^* + T_j^*} \right) \right] \quad (31)$$

En estas ecuaciones T^* representa una temperatura de referencia. T^* toma un valor universal de 600K, a excepción de los grupos moleculares en los que el grupo funcional representa a la estructura molecular del compuesto (como por ejemplo los grupos CO_2 , CH_3OH , CH_4 , etc), para los cuales T^* es igual a la temperatura crítica del compuesto puro.

II.5.3 Término asociativo

La contribución asociativa a la función de Helmholtz residual A^{asoc} también es de carácter grupal y se calcula mediante una expresión basada en la teoría de perturbación de primer orden (TPT1) de Wertheim (1984a, 1984b, 1986a, 1986b), aplicable a moléculas con fuerzas altamente dirigidas. La teoría de Wertheim ha sido empleada en ecuaciones de estado tales como SAFT (Chapman y col., 1990) y SRK (Kontogeorgis y col., 1996), así como en modelos de coeficiente de actividad tales como NRTL (Kontogeorgis y col., 1999), UNIQUAC (Fu y col., 1995) y UNIFAC (Fu y col., 1996; Mengarelli y col., 1999), a fin de cuantificar fenómenos de asociación molecular.

En su versión grupal la contribución asociativa a la función de Hemholtz residual está dada por la siguiente expresión (Gros y col., 1996):

$$\frac{A^{\text{asoc}}}{RT} = \sum_{i=1}^{\text{NGA}} n_i^* \left[\sum_{k=1}^{M_i} \left(\ln X^{(k,i)} - \frac{X^{(k,i)}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad (32)$$

En esta ecuación NGA representa el número de grupos que asocian, n_i^* es el número total de moles del grupo asociativo i , $X^{(k,i)}$ la fracción del grupo asociativo i que no está asociada a través del sitio k y M_i es el número de sitios de asociación asignados al grupo i . El número de moles del grupo asociativo i está dado por la siguiente expresión:

$$n_i^* = \sum_{m=1}^{NC} n_m v_{i,asoc}^m \quad (33)$$

donde $v_{i,asoc}^m$ es el número de grupos asociativos i en la molécula m y n_m es el número total de moles de la especie m . La suma incluye a todos los componentes de la mezcla.

El empleo de la fracción no asociada $X^{(k,i)}$ para cuantificar los efectos asociativos constituye quizás uno de los puntos clave del éxito de la teoría de Wertheim, ya que no es necesario establecer a priori el número y tipo de especies asociadas (dímeros, trímeros, etc.) como sucede en los modelos clásicos derivados de la teoría química. La fracción de grupos i no asociados a través del sitio k está determinada por la siguiente expresión implícita:

$$X^{(k,i)} = \left[1 + \sum_{j=1}^{NGA} \sum_{l=1}^{M_j} \rho_j^* X^{(l,j)} \Delta^{(k,i,l,j)} \right]^{-1} \quad (34)$$

donde la sumatoria se extiende a los NGA grupos asociativos y a los M sitios de asociación activos de cada grupo. $X^{(k,i)}$ depende de la densidad molar de grupos asociativos ρ_j^* :

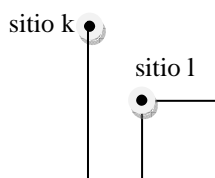
$$\rho_j^* = \frac{n_j^*}{V} \quad (35)$$

y del valor de la fuerza de asociación $\Delta^{(k,i,l,j)}$ de cada uno de los posibles enlaces entre el sitio k del grupo i y el sitio l del grupo j :

$$\Delta^{(k,i,l,j)} = \kappa^{(k,i,l,j)} \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{(k,i,l,j)}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (36)$$

Como se deduce de la ecuación anterior, $\Delta^{(k,i,l,j)}$ es función de la temperatura y de los parámetros de asociación característicos de cada enlace: energía ϵ y volumen κ . Estos

parámetros están relacionados con una energía potencial de asociación del tipo pozo cuadrado, de profundidad ε y alcance κ :



La fuerza de asociación entre dos sitios activos del mismo signo (dos positivos o dos negativos) es igual a cero. Si los sitios k y l pertenecen al mismo grupo asociativo (esto es, si $i=j$) estamos en presencia de una auto-asociación. Si los sitios pertenecen a grupos asociativos distintos ($i \neq j$) se trata de una asociación cruzada, característica del fenómeno de solvatación entre distintas especies químicas.

Comparada con otras expresiones propuestas en la literatura para la fuerza de asociación (Chapman y col., 1990; Huang y Radosz, 1990,1991; Suresh y Elliot, 1992), la expresión de Δ utilizada en el modelo GAC-EoS (Ec. 36) adopta una función de distribución radial igual a la unidad. Esta simplificación permite formular el término asociativo A^{asoc} a través de un enfoque a contribución grupal, sin limitar los alcances del modelo.

La ecuación (34) representa un sistema de ecuaciones implícitas en la fracción de sitios no asociados $X^{(k,i)}$, que debe ser resuelto a fin de calcular la contribución asociativa a la energía residual de Helmholtz y sus propiedades derivadas. Siguiendo la metodología propuesta por Tan y col. (2004), en este trabajo de tesis se aplicó un método numérico simple, del tipo de sustitución directa, para resolver este sistema de ecuaciones. Este formalismo numérico constituye una enorme ventaja respecto de la solución analítica del problema (Suresh y Elliot, 1992), que implica la derivación de expresiones específicas para cada mezcla asociativa y la imposición de hipótesis simplificadoras para el caso de sistemas con dos o más grupos asociativos.

II.5.4 Parámetros GCA-EoS

La Tabla II.3 lista los parámetros característicos de cada uno de los términos de la ecuación de estado GCA-EoS. Es importante aclarar que no todos son parámetros

ajustables y que, dependiendo del tipo de sistemas a los que se aplique el modelo, algunos parámetros pueden tomar un valor nulo o unitario.

Tabla II.3 Parámetros GCA-EoS

Contribución	Parámetro	Atributo		
Repulsiva ^a	Grupo puro	Diámetro de esferas duras	d_c	Fijado ^b
		Temperatura crítica	T_c	Fijado
Atractiva ^c	Grupo puro	Temperatura de referencia	T^*	Fijado
		Area de superficie	q_i	Fijado
Binario	Binario	Energía ^d	$g_{ii}^*, g_{ii}', g_{ii}''$	Ajustable
		Interacción de energía ^e	k_{ij}^*, k_{ij}'	Ajustable
		no-al azar	α_{ij}, α_{ji}	Ajustable
Asociativa ^c	Grupo puro	Energía de autoasociación	ϵ_{ii}	Fijado
		Volumen de autoasociación	κ_{ii}	Fijado
	Binario	Energía de asociación cruzada	ϵ_{ij}	Regla de comb/Ajust ^f
		Volumen de asociación cruzada	κ_{ij}	Regla de comb/Ajust ^f

^a Término molecular

^b Calculado en las condiciones del punto crítico para compuestos moleculares

^c Término a contribución grupal

^d $g_{ii} = g_{ii}^*(g_{ii}'(T/T_i^*-1) + g_{ii}''\ln(T/T_i^*))$.

^e $k_{ij} = k_{ij}^*[1 + k'_{ij}\ln(2T/(T_i^*+T_j^*))]$

^f Solamente para los grupos que pueden asociarse en forma cruzada y son ajustados con datos binarios.

En los capítulos que siguen se describe el procedimiento de parametrización del modelo y se muestra su capacidad predictiva para algunos sistemas claves del procesamiento de combustibles, biocombustibles y blends.

II.6 Referencias

- Beret, S.; Prausnitz, J.M. (1975) A generalized van der Waals equation for polymers and other fluids, *Macromolecules*, 8, 878-882.
- Bottini S.B.; Fornari, T.; Brignole, E.A. (1999) Phase equilibrium modelling of triglycerides with near critical solvents, *Fluid Phase Equilib.*, 158–160, 211–218.
- Carnahan, N.F.; Starling, K.E. (1972) Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids, *AICHE J.*, 18, 1184-1189.
- Chapman, W.G.; Gubbins, K.E.; Jackson, G.; Radosz, M. (1990) New reference equation of state for associating liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1709-1721.

- Dahl, S., Michelsen, M., High-pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state, *AIChE J.*, 36, 1990, 1829.
- Dahl, S.; Fredenslund, A.; Rasmussen, P. (1991) The MHV2 model: a UNIFAC-based equation of state model for prediction of gas solubility and vapor-liquid equilibria at low and high pressures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1936-1945.
- DECHEMA Chemistry Data Series, (1982) vol. VI, p. 601, 334.
- Espinosa, S.; Bottini, S.B.; Brignole E.A. (2000a) Process analysis and phase equilibria for the removal of chemicals from fatty oils using near-critical solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 3024-3033.
- Espinosa, S.; Díaz, S.; Brignole, E.A. (2000b) Biomolecules supercritical extraction. Process simulation and optimization, *Proceedings of the AIChE Annual Meeting*, Los Angeles, USA, November.
- Espinosa, S.; Fornari, T.; Bottini, S.B.; Brignole, E.A. (2002) Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EoS model, *J. Supercritical Fluids*, 23, 2, 91-102.
- Florouse, L.J.; Fornari, T.; Bottini, S.B.; Peters, C.J. (2004) Phase behavior of carbon dioxide-low-molecular weight triglycerides binary systems: Measurements and thermodynamic modeling, *J. Supercritical Fluids*, 31, 123-132.
- Fornari, T.; Bottini, S.B.; Brignole, E.A. (2001) Application of a group contribution equation of state to mixtures of supercritical gases with natural fatty oils and derivatives, *Latin American Applied Research*, 31 (4), 287-291.
- Huang, S.H.; Radosz, M. (1990) Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2284-2294.
- Huang, S.H.; Radosz, M. (1991) Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 8, 1994-2005.
- Huron, M.J.; Vidal, J. (1979) New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, 3, 4, 255-271.

- Langmuir, I. (1925) The distribution and orientation of molecules, Third Colloid Symposium Monograph, *The Chemical Catalog Company, Inc.*, New York.
- Mansoori, G.A.; Leland, T.W. (1972) Statistical thermodynamics of mixtures. A new version for the theory of conformal solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 2, 68, 320-344.
- Michelsen, M.L. (1990a) A method for incorporating excess Gibbs energy models in equations of state, *Fluid Phase Equilib.*, 60, 1-2, 47-58.
- Michelsen, M.L. (1990b) A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state, *Fluid Phase Equilib.*, 60, 1-2, 213-219.
- Mollerup, J. (1986) A note on the derivation of mixing rules from excess Gibbs energy models, *Fluid Phase Equilib.*, 25, 3, 323-327.
- Peng, D.Y.; Robinson, D.B. (1976) A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64.
- Pereda, S.; Rovetto, L.; Bottini, S.B.; Brignole, E.A. (2006) Phase-equilibrium modeling in the hydrogenation of vegetable oils and derivatives, *JAOCs*, 83, 5, 461-467.
- Redlich, O.; Kwong, J.N.S. (1949) On the Thermodynamics of Solutions: V. An Equation of State: Fugacities of Gaseous Solutions, *Chem. Rev.*, 44, 233-244.
- Reid, R.C; Prausnitz, J.M; Poling, B.E (1988) *The Properties of Gases and Liquids*, Ed. McGraw-Hill Book Company, Singapore.
- Sandler, S.I. (1994) *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Ed. S.I. Sandler, M. Dekker, New York.
- Skjold-Jørgensen, S. (1984) Gas solubility calculations. II. Application of new group-contribution equation of state, *Fluid Phase Equilib.*, 16, 317-351.
- Skjold-Jørgensen, S. (1988) 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, 1, 110-118.
- Soave, G. (1972) Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197-1203.

- Suresh, S.J.; Elliott Jr., J.R. (1992) Multiphase equilibrium analysis via a generalized equation of state for associating mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (12), 2783–2794.
- Tan, S.P.; Adidharma, H.; Radosz, M. (2004) Generalized procedure for estimating the fractions of nonbonded associating molecules and their derivatives in thermodynamic perturbation theory, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 203–208.
- Van der Waals, J.D. (1873) Over de Continuïteit van den Gas- en. Vloeistofoestand, thesis, Univ. Leiden.
- Wertheim, M.S. (1984a) Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics, *Journal of Statistical Physics*, 35, 1-2, 19-34.
- Wertheim, M.S. (1984b) Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations, *Journal of Statistical Physics*, 35 (1-2), 35-47.
- Wertheim, M.S. (1986a) Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites, *Journal of Statistical Physics*, 42 (3-4), 459-476.
- Wertheim, M.S. (1986b) Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization, *Journal of Statistical Physics*, 42 (3-4), 477-492.

CAPITULO III: MODELADO TERMODINAMICO DE LOS SISTEMAS N-ALCANO + 1-ALCOHOL + AGUA

III.1 Introducción

Los sistemas ternarios alcoholes + agua + hidrocarburos constituyen uno de los grupos clave en el procesamiento de combustibles y blends. Metano, metanol, etanol y butanol son ejemplos de combustibles producidos por gasificación, cracking o fermentación de la biomasa. En general, el estudio de las propiedades de blends de combustibles fósiles y biocombustibles requiere conocer el comportamiento de fases de estas mezclas.

Existen además muchas otras aplicaciones que involucran mezclas binarias y ternarias entre alcoholes, hidrocarburos y agua, como por ejemplo los procesos de deshidratación de alcoholes y otros compuestos orgánicos oxigenados utilizando hidrocarburos livianos en condiciones supercríticas (Gros y col., 1996,1997,1998). Las soluciones acuosas de alcoholes son por otra parte, ampliamente utilizadas en la industria petrolera. Los alcoholes se emplean como aditivos en combustibles y como inhibidores de la formación de hidratos. En general, las soluciones acuosas se encuentran con frecuencia en los procesos químicos, como por ejemplo en los fermentativos.

En la literatura se han publicado numerosos trabajos sobre el equilibrio entre fases de mezclas binarias agua + hidrocarburos, agua + alcoholes e hidrocarburos + alcoholes. Sin embargo, sólo unos pocos incluyen el modelado de mezclas ternarias a través de ecuaciones de estado que cuantifiquen explícitamente los efectos de asociación presentes en estas mezclas. Gros y col., (1996, 1997, 1998) fueron de los primeros autores en modelar el sistema ternario agua + etanol + hidrocarburos livianos (propano, propileno y butano), utilizando el modelo GCA-EoS para diseñar un proceso supercrítico de deshidratación de etanol. Kontogeorgis y col., (1999) y Voutsas y col., (1999) por su parte, aplicaron la ecuación de estado CPA (Cubic Plus Association) a mezclas de agua + metanol + alcanos (hexano y propano) y agua + alcohol (metanol, etanol y propanol) + alcano (propano, butano y hexano) respectivamente.

Más recientemente, Li y Englezos, (2004) realizaron una revisión completa de la aplicación de la ecuación SAFT al cálculo del equilibrio líquido-vapor (ELV) de

sistemas que contienen alcoholes, agua, dióxido de carbono e hidrocarburos. Por su parte Folas y col., (2006) evaluaron el efecto de las reglas de mezclado aplicadas en el término asociativo del modelo CPA para tener en cuenta la solvatación en este tipo de sistemas. En todos estos trabajos, las mezclas ternarias se estudiaron sólo bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor.

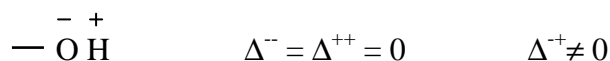
El objetivo de este capítulo es modelar las condiciones de equilibrio líquido-vapor (ELV) y líquido-líquido (ELL) y los coeficientes de actividad a dilución infinita de las mezclas que contengan parafinas lineales, alcoholes (C₁-C₈) y agua, aplicando la ecuación de estado GCA-EoS. Para ello, los parámetros del modelo han sido calculados sobre la base de un extenso banco de datos experimentales.

III.2 Parametrización del Modelo

Como se vió en el Capítulo II, la ecuación GCA-EoS tiene tres contribuciones a la energía residual de Helmholtz: de volumen libre, atractiva y de asociación.

Los parámetros de asociación (energía ϵ_{ii} y volumen κ_{ii}) que cuantifican la auto-asociación del agua y de los alcoholes se calcularon sobre la base de información sobre las fracciones de monómeros en agua y metanol puros, en estado de líquidos saturados, obtenida por Luck (1980) a partir de mediciones espectroscópicas. Una primera estimación de los parámetros de asociación cruzada entre el agua y los alcoholes se calculó aplicando la regla de combinación propuesta por Elliot y Lira (2007). Sin embargo, en una etapa posterior del proceso de parametrización, estos parámetros fueron modificados con el fin de representar con mayor exactitud la distribución del alcohol entre la fase acuosa y la fase hidrocarburo para un sistema ternario en condiciones de equilibrio líquido-líquido.

La auto-asociación en los alcoholes se produce por enlace puente hidrógeno del grupo oxhidrilo OH, representado en esta tesis a través de un modelo 2B según la nomenclatura propuesta por Huang y Radosz (1990), con un solo sitio dador de electrones (en el átomo de O) y un sitio aceptor de electrones (en el átomo de hidrógeno).



El agua, por su parte, en esta tesis se representa a través del modelo riguroso 4C (Huang y Radosz, 1990) con dos sitios electronegativos ubicados en los dos pares de electrones libres del átomo de oxígeno y dos sitios electropositivos, uno en cada uno de los átomos de hidrógeno de la molécula. Este modelo resulta equivalente a considerar que el agua asocia a través de dos grupos oxhidrilo (OH) del tipo 2B, cada uno con un centro electronegativo y uno electropositivo.



Como ya se mencionó, los valores de los parámetros correspondientes a la asociación ε_{ii} y κ_{ii} , de ambos grupos oxhidrilos (OH del alcohol y OH del agua) se ajustaron de manera de reproducir la fracción de sitios no-asociados del agua y del metanol líquidos saturados, derivada de las mediciones espectroscópicas de Luck, (1980)

La fracción de sitios no-asociados en el modelo GCA-EoS sólo depende de la fuerza de asociación (Δ) y de la densidad (ρ_k) del grupo asociativo, tal como se indicara en el Capítulo II.

La ventaja de ajustar los parámetros de asociación a partir de datos de agua y metanol es que se trata de compuestos puros, descritos cada uno de ellos por un solo grupo, por lo que no hay parámetros de interacción binaria.

En el ajuste de los parámetros asociativos se siguió el siguiente procedimiento iterativo: (i) utilizando datos experimentales de la fracción de monómero y de la densidad de líquido saturado, se calcularon valores iniciales de los parámetros asociativos; (ii) se ajustó la presión de vapor de los compuestos puros para obtener la dependencia con la temperatura del parámetro de energía (g) del término atractivo, obteniéndose como parte del cálculo, el valor de la densidad del líquido saturado calculada por la ecuación GCA-EoS, (iii) los nuevos parámetros de asociación se obtuvieron utilizando los datos experimentales de la fracción de monómero y la densidad calculada por GCA-EoS. Los pasos (ii) y (iii) se repitieron hasta lograr la convergencia de la densidad (sólo tres pasos se requirieron para cada uno de los compuestos). Los parámetros de asociación obtenidos para el metanol se aplicaron a todos los alcoholes incluidos en este estudio.

El término de volumen libre es una contribución molecular en el modelo GCA-EoS y tiene un solo parámetro desconocido: el diámetro crítico de esferas duras (d_c). Pereda y col., (2009) pusieron de manifiesto la importancia de este parámetro en el modelado del equilibrio líquido-líquido en general, y particularmente en la dependencia con la temperatura de la solubilidad de compuestos de baja solubilidad. Por esta razón, Pereda y col., (2009) proponen ajustar d_c con datos experimentales de ELL.

Para los compuestos moleculares (caso del agua, metanol y etanol en los sistemas analizados en este capítulo) el valor de d_c se calculó mediante la resolución de la ecuación del modelo en el punto crítico líquido-vapor, e igualando a cero la primera y segunda derivada de la presión con respecto al volumen (condición del punto crítico).

La información experimental necesaria para el cálculo son: temperatura crítica (T_c), presión crítica (P_c) y área superficial de la molécula (q).

De la solución de estas tres ecuaciones se obtienen los valores de d_c , la energía de superficie de la molécula (g) en el punto crítico y el volumen crítico. La Tabla III.1 reproduce los valores obtenidos mediante esta metodología.

Tabla III.1 Diámetro crítico, energía de superficie crítica y volumen crítico de los compuestos moleculares

Compuesto	d_c [cm mol^{-1}]	g_c [$\text{atm.cm}^6\text{mol}^{-2}$]	V_c [cc mol^{-1}]
Agua	2.5763	964720	79.83
Metanol	3.1531	547425	154.3
Etanol	3.5876	438927	216.3

Este procedimiento asegura que, para todos los compuestos tratados molecularmente, el modelo reproduce el punto crítico del componente puro (T_c y P_c). En la actualidad, la mayoría de los modelos de asociación no han logrado reproducir este punto correctamente. La mayoría de los autores que utilizan ecuaciones de estado con asociación, ajustan los parámetros de compuesto puro no sólo a datos de presión de vapor sino también a densidades de líquido y vapor a baja presión y en consecuencia no predicen correctamente los puntos críticos. La capacidad predictiva en condiciones próximas a la crítica es de gran importancia para los procesos que utilizan agua o alcoholes supercríticos, como aquellos relacionados con el tratamiento térmico de la biomasa. Además, el uso de este método da un valor de d_c que permite una representación adecuada del equilibrio líquido-líquido. En el caso de compuestos con más de un grupo funcional, el valor de d_c de la molécula es ajustado de manera que el

modelo reproduzca un punto dado de la curva de presión de vapor del compuesto puro, procedimiento utilizado tradicionalmente en este modelo. Sin embargo, en esta tesis se realizó un esfuerzo importante para que el ajuste de los términos asociativo y residual conduzca a una diferencia mínima entre el d_c que el modelo requiere para reproducir un punto cualquiera de la curva de presión de vapor y el d_c correspondiente a reproducir específicamente el punto crítico. En varios sistemas se demostró que esto es fundamental para lograr la predicción simultánea de ELV y ELL de sistemas binarios y multicomponentes.

Los parámetros de grupo puro y de interacción binaria del término atractivo se ajustan a datos de presión de vapor y a información del equilibrio de fases de mezclas binarias que contengan a esos grupos funcionales. La Tabla III.2 contiene los distintos grupos presentes en las mezclas estudiadas en este capítulo.

Tabla III.2 Grupos funcionales presentes en las mezclas n-alcano+1-alcohol+agua

Compuesto	Grupos Funcionales	Grupos Moleculares
n-Alcanos	CH ₃ , CH ₂	CH ₄ (metano) C ₂ H ₆ (etano)
1-Alcoholes	CH ₂ OH, CH ₃ , CH ₂	CH ₃ OH (metanol) CH ₃ CH ₂ OH (etanol)
Agua		H ₂ O

La ecuación (1) muestra la función objetivo (O.F) utilizada en el ajuste de la energía de superficie y los parámetros binarios del término atractivo. f_i^{VAP} tiene en cuenta las desviaciones respecto a la presión de vapor de compuestos puros, mientras que f_i^{EQUI} abarca los datos de equilibrio entre fases:

$$O.F. = w_1^2 \sum_{i=1}^{NVAP} f_i^{VAP} + \sum_{i=1}^{NEQUI} f_i^{EQUI} \quad (1)$$

donde,

$$f_i^{VAP} = \left(P_{calc}^{vap} / P_{exp}^{vap} - 1 \right)^2 \quad (1.1)$$

$$f_i^{EQUI} = w_2^2 (y_{1,calc} / y_{1,exp} - 1)^2 + (P_{calc} / P_{exp} - 1)^2 \quad \text{ó} \quad (1.2)$$

$$w_2^2 (y_{1,calc} / y_{1,exp} - 1)^2 + (x_{1,calc} / x_{1,exp} - 1)^2 \quad \text{ó} \quad (1.3)$$

$$\left(x_{1,exp} \phi_1^{L(T,P,x)_{exp}} / y_{1,exp} \phi_1^{V(T,P,y)_{exp}} - 1 \right)^2 + w_2^2 \left(x_{2,exp} \phi_2^{L(T,P,x)_{exp}} / y_{2,exp} \phi_2^{V(T,P,y)_{exp}} - 1 \right)^2 \quad \text{ó} \quad (1.4)$$

$$\left(x_{1,exp} \phi_1^{L(T,P,x)_{exp}} / y_{1,exp} \phi_1^{V(T,P,y)_{exp}} - 1 \right)^2 \quad (1.5)$$

En estas ecuaciones w_1 y w_2 son los factores de peso y f_i^{EQUI} puede tomar diferentes formas, de acuerdo con el tipo de cálculo de equilibrio que se esté realizando. La ecuación (1.2) se utiliza para cálculos de presiones de burbuja o flash Tx, en los que se especifican los valores de la temperatura y composición de la fase líquida. La ecuación (1.3) corresponde a cálculos flash T-P a una dada temperatura y presión. Por su parte las ecuaciones (1.4) y (1.5) se utilizan cuando se aplica el criterio de isofugacidad a ambos o a un componente de la mezcla, respectivamente.

Las Tablas III.3 y III.4 reportan, respectivamente, los parámetros atractivos y de asociación obtenidos durante el proceso de parametrización, siguiendo el procedimiento antes descrito. Debido a la importancia del etanol en el campo de los biocombustibles, se utilizó una descripción molecular para este compuesto, por lo que sus propiedades de componente puro están descriptas con alta precisión.

Tabla III.3 Parámetros GCA-EoS de grupo puro y de interacción binaria

Grupo	T* /K	q	$g_{ii}^*/\text{atm cm}^6$ mol ⁻²	g_{ii}'	g_{ii}''
CH ₃ ^a	600.00	0.848	316910.0	-0.9274	0.0
CH ₂ ^a	600.00	0.540	356080.0	-0.8755	0.0
CH ₄ ^a	190.60	1.160	402440.0	-0.2762	0.0221
C ₂ H ₆ ^a	305.32	1.696	452560.0	-0.4630	0.0
H ₂ O	647.13	0.866	964719.8	-1.2379	1.0084
CH ₃ OH	512.60	1.432	547424.9	-0.6195	0.2488
CH ₃ CH ₂ OH	514.00	1.972	438928.6	-0.6945	0.1448
CH ₂ OH	512.60	1.124	531330.3	-0.3201	-0.0168

<i>i</i>	<i>j</i>	k_{ij}^*	k_{ij}'	α_{ij}	α_{ji}
H ₂ O	CH ₃	1.01	0.06	2	0
	CH ₂	1.04	0.06	2	0
	CH ₄	0.9695	-0.0261	0	0
	C ₂ H ₆	0.9247	-0.0039	0	0
	CH ₃ OH	1	0	0	0
	CH ₂ OH	1.03	0	0	0
	CH ₃ CH ₂ OH	1.0381	0.040651	0	0
CH ₃ OH	CH ₃	0.91	-0.05	1	3
	CH ₂	0.98	-0.05	3	6
CH ₂ OH	CH ₃	0.895	-0.09	0	0
	CH ₂	1.02	0.005	0	0
CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃	0.92	-0.05	4	3
	CH ₂	0.99	-0.05	3	0

^a Parámetros obtenidos por Gros y col. (1996)

Tabla III.4 Parámetros de asociación GCA-EoS

Grupo de asociación	ϵ / k [K]	κ [cm ³ mol ⁻¹]
H ₂ O auto-asociación	2350	0.3787
OH auto-asociación	2759	0.8709
H ₂ O/OH asociación cruzada	2833	0.2576

Es importante destacar que los nuevos parámetros de interacción binaria están más cerca del valor ideal ($k_{ij}^*=1$, $k_{ij}'=0$, $\alpha_{ij}=0$, $\alpha_{ji}=0$), comparados con los parámetros originales GCA-EoS obtenidos por Gros y col., (1996). Este hecho señala que se ha mejorado la parametrización de los términos asociativo y repulsivo.

III.3 Resultados y discusiones

En esta sección se informan los resultados obtenidos en el cálculo de las propiedades de componentes puros y de las condiciones de equilibrio de fases de

mezclas conteniendo agua, hidrocarburos y alcoholes. Algunos de los resultados corresponden a la correlación de datos experimentales y muestran el grado de ajuste alcanzado durante la parametrización, mientras que otros son predicciones puras, obtenidas con los parámetros presentados en las Tablas III.3 y III.4. La naturaleza de los resultados (correlación o predicción) se indica claramente en cada tabla y figura.

III.3.1 Fracciones no-asociadas en fase líquida saturada

La Figura III.1 muestra la correlación de la fracción de los sitios no-asociados de agua y metanol (desviaciones relativas promedio ARD% igual a 8,0 y 7,1, respectivamente). La figura también incluye la predicción de esta propiedad para el etanol (ARD% = 14,5).

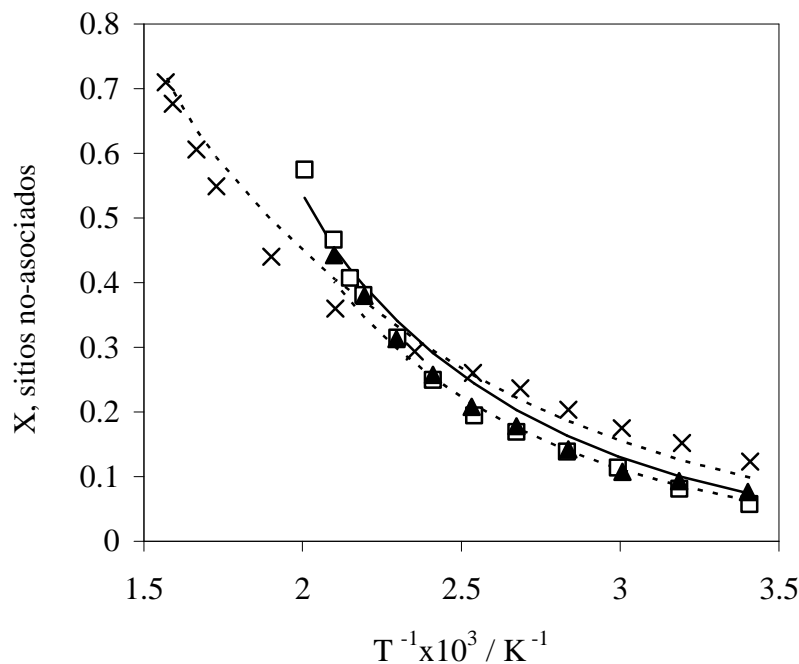


Figura III.1 Fracción de sitios no-asociados de agua y alcoholes en fase líquida saturada. Líneas discontinuas: correlaciones GCA-EoS. Línea continua: predicción GCA-EoS. Datos experimentales: Luck, (1980): (×) agua, (▲) metanol, (□) etanol.

III.3.2 Presión de vapor de compuestos puros

Respecto de la GC-EoS original, el nuevo modelo propuesto en esta tesis para describir la molécula de agua no sólo logra una mejor representación del punto crítico y de la dependencia de la fracción no-asociada con la temperatura, sino que reproduce con

mayor exactitud la presión de vapor del agua, cuyo error relativo promedio en el rango 0.43 a 0.99 de temperatura reducida es de 2.38%. La Figura III.2 muestra la correlación (líneas punteadas) y predicción (líneas continuas) de las presiones de vapor de varios alcoholes lineales, obtenidas con el modelo GCA-EoS.

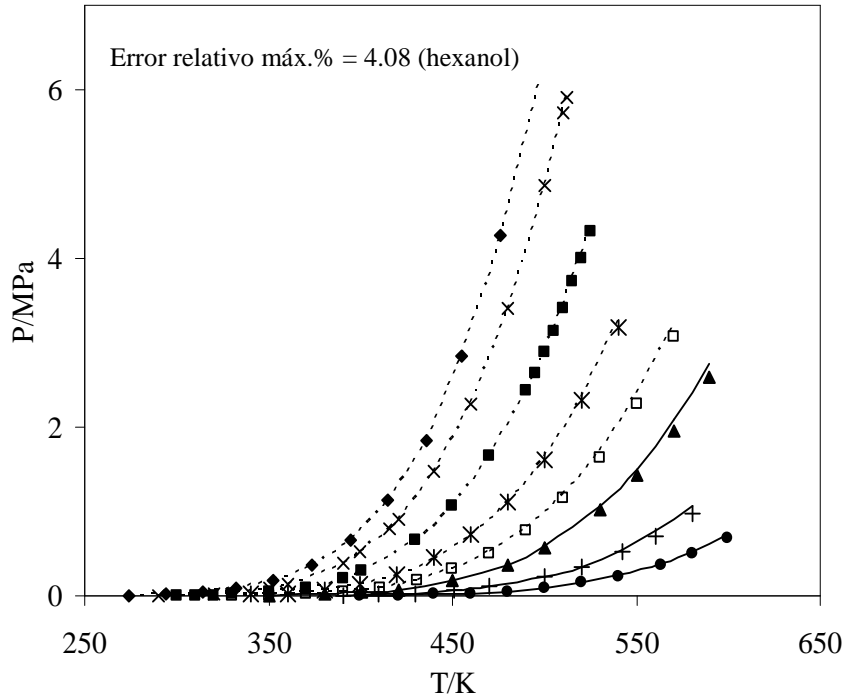


Figura III.2 Presión de vapor de alcoholes. Datos experimentales: DIPPR801 data-base (1988): (◆) metanol, (×) etanol, (■) propanol, (*) butanol, (□) pentanol, (▲) hexanol, (+) octanol, (●) decanol. Líneas discontinuas: correlación GCA-EoS. Líneas continuas: predicción GCA-EoS.

III.3.3 Correlación y predicción del ELV y ELL de sistemas binarios

Las Tablas III.5 y III.6 resumen, respectivamente, los resultados obtenidos en la correlación y en la predicción del equilibrio entre fases de sistemas binarios alcohol + alcano, alcohol + agua y alcano + agua. Las tablas reportan los errores relativos en temperatura, presión y/o composiciones, el rango de temperaturas y presiones cubierto, y el número de puntos (N) y la fuente de los datos experimentales.

Tabla III.5 Correlación GCA-EoS de sistemas binarios

Compuesto		T /K	P /kPa	Δz % ^a	Δy_1 % ^b	N	Fuente
1	2						
Equilibrio líquido-vapor							
Alcoholes + Parafinas							
Metanol	Etano	298	1000–4400	3.4	0.6	9	Ishihara y col., (1998)
Metanol	n-Butano	323, 443	336 – 5430	3.3	1.3	18	Courtial y col., (2009)
Metanol	n-Hexano	348	150 – 240	6.4	4.3	23	Wolff y Hoeppel, (1968)
Etanol	n-Butano	293	85 – 206	3.5	0.2	13	Dahlhoff y col. (2000)
Etanol	n-Hexano	298, 283, 273	2 – 26	1.9	0.78	54	Hongo y col., (1994); Pena y Cheda, (1970)
Etanol	n-Heptano	298, 303, 313, 343	11 – 96	2.3	1.2	49	Hongo y col., (1994); Pena y Cheda, (1970)
Etanol	n-Octano	298, 318	7 – 25	1.9	0.98	37	Hongo y col., (1994); Boublikova y Lu, (1969)
Propanol	n-Heptano	333	22 – 30	5.0	2.5	19	Van Ness y col., (1967)
Butanol	n-Pentano	303	5 – 80	4.2	0.2	13	Danner y Gess, (1990)
Butanol	n-Hexano	298	8 – 20	3.0	0.5	9	Smirnova y col., (1969)
Butanol	n-Heptano	323	14 – 19	1.5	1.0	8	Aristovich y col., (1965)
Pentanol	n-Hexano	298	7 - 20	4.2	0.2	9	Sayegh y Ratcliff (1976)
Pentanol	n-Octano	373	37 – 54	3.2	1.6	13	Treszczanowicz Treszczanowicz, (1979)
Alcoholes + Agua							
Etanol	Agua	523,548,573	4081-12890	5.1	0.77	40	Barr-David y Dodge, (1959) Stabnikov y col., (1972);
Ehanol	Agua	326 – 367	33, 51, 101	3.1	1.8	49	Kirschbaum y Gerstner, (1939); Cui y Li, (1986)
Propanol	Agua	333	21 – 31	6.4	5.1	13	Schreiber y col., (1976)
Butanol	Agua	333	12 – 25	5.3	3.4	12	Schreiber y col., (1976)
Agua	Butanol	366 - 385	101	4.5	1.2	15	Boublik, (1960)
Agua	Pentanol	369 - 411	101	5.8	0.5	23	Cho y col., (1984)
Parafinas + Agua							
Metano	Agua	300 - 377	2000-25000	4.7	-	16	Culberson y McKetta,(1951)
Etano	Agua	278, 293, 343	400 – 4800	2.8	-	12	Mohammadi y col., (2004)
Equilibrio líquido – líquido							
Alcoholes(A) + Parafinas(HC)						N	
AAD (ARD%) ^c							
A en HC HC en A							
0.006							
Metanol	n-Heptano	278 - 313	101	(4.8)	0.03 (28)	7	Orge y col. (1997)
Metanol	n-Hexano	260 - 307	101	0.08 (35)	0.08 (44)	10	Góral y col. (2000)
Alcoholes(A) + Agua(W)						N	
A en W W en A							
Butanol	Agua	273 - 387	101	0.003 (12)	5·10 ⁻² (7)	11	Góral y col. (2006)
Pentanol	Agua	273 - 433	101	0.002 (29)	4·10 ⁻² (7)	11	Góral y col. (2006)
Hexanol	Agua	273 - 443	101	5·10 ⁻⁴ (29)	2·10 ⁻² (5)	9	Góral y col. (2006)
Heptanol	Agua	288 - 323	101	1.4·10 ⁻⁴ (50)	2·10 ⁻² (7)	4	Góral y col. (2006)
Octanol	Agua	293 - 333	101	9·10 ⁻⁵ (65)	2.4·10 ⁻² (10)	4	Góral y col. (2006)

^a z% corresponde a la desviación relativa promedio (ARD) en presión para datos isotérmicos, en composición de fase líquida para datos isobáricos y en solubilidad para equilibrio líquido-líquido (ELL).

^b y% corresponde a la desviación relativa promedio en la composición de la fase vapor o en solubilidad para ELL.

^c AAD, desviación absoluta promedio; ARD%, desviación absoluta promedio porcentual. N, número de datos.

Tabla III.6 Predicciones GCA-EoS de datos binarios

Compuesto		T /K	P /kPa	$\Delta z\%$ ^a	$\Delta y_1\%$ ^b	N	Fuente
1	2						
Equilibrio líquido-vapor							
Alcoholes + parafinas							
Metanol	n-Butano	364, 373, 403	370 - 3090	3.8	2.3	50	Courtial y col., (2009) Dell'Era y col., (2007)
Metanol	n-Pentano	303 - 335	100	4.8	4.4	22	Tenn y Missen, (1963)
Metanol	n-Pentano	373	451 - 846	6.5	5.3	10	Geana y Feroiu, (1998) Wolff y Hoepfel, (1968);
Metanol	n-Hexano	293, 298, 308, 318, 323, 333	13 - 150	3.5	2.5	142	Hongo y col. (1994); Góral y col., (2000); Ferguson, (1932)
Metanol	n-Heptano	298	19.5 - 22.2	4.0	1.0	15	Hongo y col., (1994)
Metanol	n-Heptano	331 - 340	101	5.1	2.5	11	Budantseva y col., (1975)
Metanol	n-Octano	336 - 345	101	4.9	4.3	11	Budantseva y col., (1975)
n-Hexano	Etanol	333, 343, 353	91 - 212	2.8	2.6	56	Lindberg y Tassios, (1971); Wolff y Goetz, (1976)
Etanol	n-Octano	338, 348	16 - 95	4.0	1.4	37	Boublikova y Lu, (1969)
Propanol	n-Pentano	468, 483, 498, 513	1680 - 4729	2.0	0.9	45	Jung y col., (2006)
Propanol	n-Hexano	318	41 - 48	3.4	0.73	5	Brown y col., (1969)
Butanol	n-Hexano	342 - 381	101	0.2	0.67	18	Govindaswamy y col., (1976)
Pentanol	n-Pentano	303	3 - 79	8.7	0.6	13	Ronc y Ratcliff, (1976)
Pentanol	n-Heptano	373	57 - 104	1.8	1.3	10	Treszczanowicz Treszczanowicz, (1979)
Hexanol	n-Hexano	344 - 421	101	0.37	3.5	15	Rao y col., (1968)
Hexanol	n-Heptano	372 - 427	101	0.95	5.7	14	Rao y col., (1968)
Alcoholes + alcoholes							
Propanol	Butanol	373 - 388	101	0.15	0.18	7	Gay, (1927)
Butanol	Pentanol	314 - 328	3	0.26	4.9	9	Lebedinskaya y col., (1974)
Hexanol	Octanol	365 - 375	7	0.24	1.2	4	Rose y Supina, (1961)
Octanol	Decanol	441 - 459	40	0.37	3.4	7	Rose y col., (1958)
Alcoholes + agua							
Metanol	Agua	298, 308, 338, 373, 423	4 - 1355	4.3	2.0	62	McGlashan y Williamson, (1976); Griswold y Wong, (1952); Kooner y col., (1980)
Metanol	Agua	368 - 424	304, 507	4.2	3.2	52	Kojima y Kato, (1969)
Etanol	Agua	423, 473, 598, 623	557-1,9.10 ⁴	4.5	0.8	45	Barr-David y Dodge, (1959)
Etanol	Agua	296 - 355	7, 13	4.0	1.7	25	Kirschbaum y Gerstner, (1939); Lozovoi y col., (1973)
Agua + parafinas							
Agua	Metano	310-377	203 -2533	8.7	-	24	Culberson y McKetta, (1951)
Agua	Metano	603	1925 -9930	53	-	5	Sultanov y col., (1972)
Agua	Metano	311-511	132 -7397	-	14	123	Sage y Lacey, (1955)
Agua	Etano	274-323	41 - 496	4.0	-	34	Mohammadi y col. (2004)
Agua	Etano	298-373	233 - 365	-	2.1	17	Coan y King, (1971)
Agua	Etano	311-511	132 - 6890	-	29	130	Sultanov y col., (1972)
Coefficiente de actividad a dilución infinita γ_∞							
Alcoholes(A) + parafinas(HC)							
				A en HC HC en A			
Etanol	n-pentano	310 - 340, 300 - 354	101	1.1	1.0	17	Dohnal y Vrbka, (1997)
Etanol	n-hexano	283 - 353	101	1.7	1.1	8	Dohnal y Vrbka, (1997); Gmehling y col., (1986)
Etanol	n-heptano	314 - 366, 322 - 354	101	2.1	1.3	9	Dohnal y Vrbka, (1997)

Continuación de la Tabla III.6

Compuesto		T /K	P /kPa	$\Delta z\%$ ^a	$\Delta y_1\%$ ^b	N	Fuente
1	2						
Coefficiente de actividad a dilución infinita γ_∞							
Alcoholes (A) + parafinas (HC)							
				A en HC	HC en A		
Etanol	n-octano	288 - 353	101	0.9	1.8	7	Dohnal y Vrbka, (1997); Gmehling y col., (1986)
Etanol	n-nonano	296 - 355	101	1.9	2.7	17	Dohnal y Vrbka, (1997)
Etanol	n-decano	306 - 357	101	1.5	-	4	Dohnal y Vrbka, (1997)
Equilibrio líquido - líquido							
Alcoholes (A) + parafinas (HC)							
				AAD (ARD%)			
				A en HC	HC en A		
Metanol	n-Octano	298 - 333	101	0.022 (11)	0.046 (45)	8	Higashiuchi y col., (1987)
Agua (W) + parafinas (HC)							
				HC en W	W en HC		
Agua	n-Propano	288 - 370	567-4398	$6 \cdot 10^{-4}$ (240)	$5 \cdot 10^{-3}$ (170)	24	Kobayashi y Katz, (1953), Mokraoui y col., (2007)
Agua	n-Butano	298 - 353	531-1059	$1.6 \cdot 10^{-4}$ (267)	$2.4 \cdot 10^{-2}$ (235)	23	Mokraoui y col., (2007); Reamer y col., (1994)
Agua	n-Pentano	273 - 343	101-508	$2.5 \cdot 10^{-5}$ (226)	$5 \cdot 10^{-4}$ (196)	10	Mokraoui y col., (2007); Nelson y De Ligny, (1968)
Agua	n-Hexano	273 - 423	101-1255	$1.6 \cdot 10^{-5}$ (220)	$1.7 \cdot 10^{-2}$ (191)	13	Mokraoui y col., (2007); Englin y col., (1965); Tsonopoulos y Wilson, (1983)
Agua	n-Octano	311 - 539	10-7410	$5 \cdot 10^{-5}$ (104)	$6 \cdot 10^{-2}$ (185)	6	Heidman y col., (1985)

^a z% corresponde a la desviación relativa promedio (ARD) en presión para datos isotérmicos, en composición de fase líquida para datos isobáricos y en solubilidad para equilibrio líquido-líquido (ELL).

^b y% corresponde a la desviación relativa promedio en la composición de la fase vapor o en solubilidad para ELL.

^c AAD, desviación absoluta promedio; ARD%, desviación absoluta promedio porcentual.

N, número de datos.

A título de ejemplo, las siguientes figuras presentan algunos de los resultados obtenidos. La Figura III.3 muestra la correlación GCA-EoS del ELL y la predicción de ELV de la mezcla binaria metanol + n-heptano.

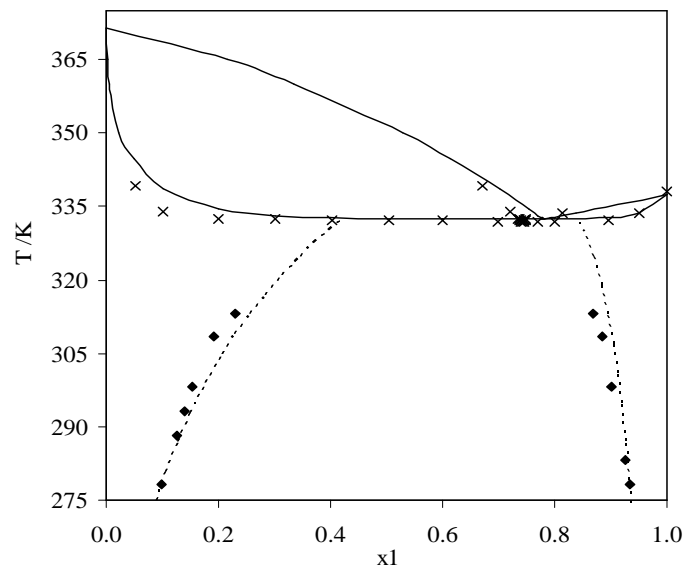


Figura III.3 Equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido del sistema metanol (1) + n-heptano a 1 bar. Líneas discontinuas: correlación GCA-EoS. Línea continua: predicción GCA-EoS. Datos experimentales: (♦) Orge y col., (1997) y (×) Budantseva y col., (1975).

La Figura III.4 ilustra la capacidad predictiva del modelo en el cálculo de coeficientes de actividad a dilución infinita (γ^∞) de diferentes binarios de etanol + parafina. La ecuación GCA-EoS ofrece buenos resultados, tanto en los límites de dilución como también en la correcta dependencia con la temperatura.

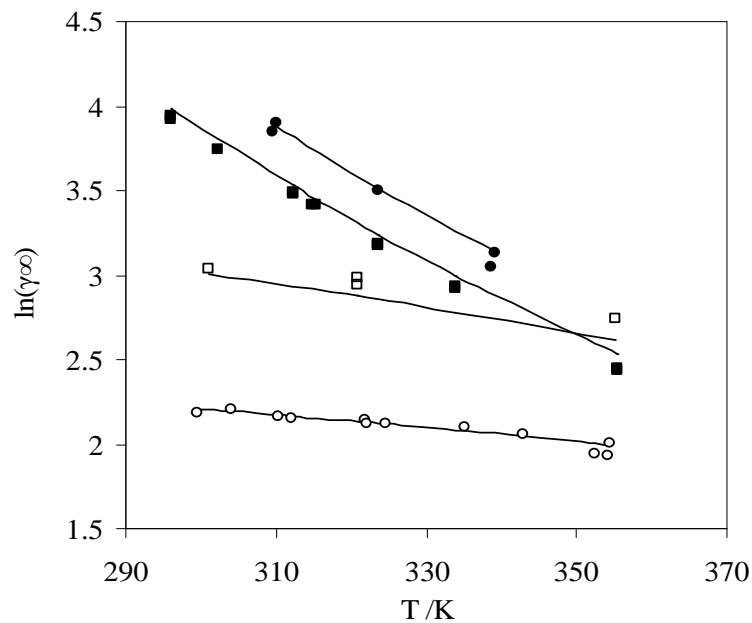


Figura III.4 Coeficiente de actividad a dilución infinita etanol+n-alcano. Datos experimentales Dohnal y Vrbka (1997): (●) γ^∞ etanol en pentano, (■) γ^∞ etanol en nonano, (□) γ^∞ n-pentano en etanol y (○) γ^∞ nonano en etanol. Líneas continuas: predicciones GCA-EoS.

De las parafinas lineales, pentano, hexano y heptano, son los más abundantes en las naftas. La Figura III.5, muestra la capacidad de correlación y predicción del modelo en lo que respecta al equilibrio ELV del sistema binario etanol+hexano en el rango de temperaturas 273 a 333 K.

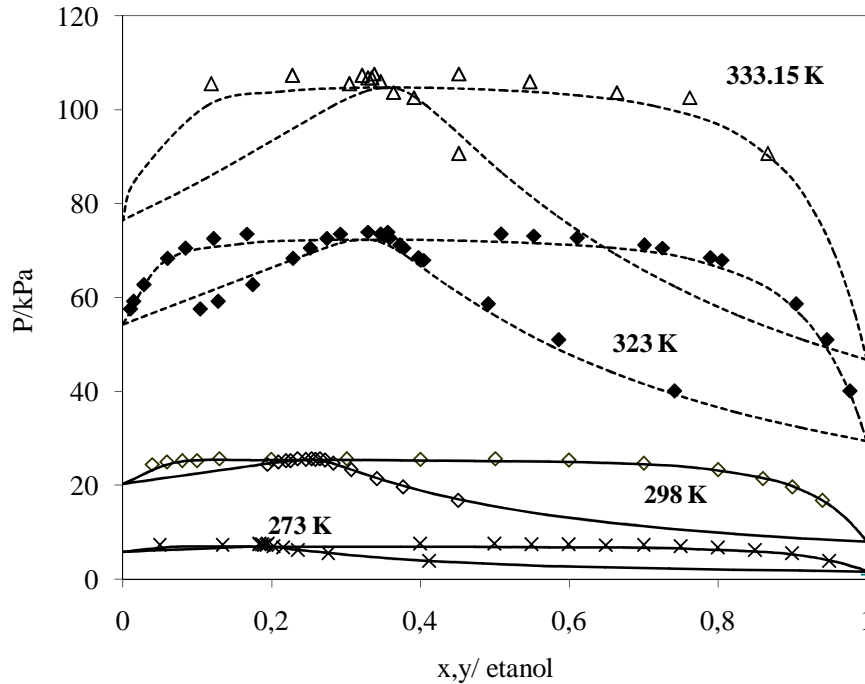


Figura III.5 Equilibrio líquido-vapor del sistema etanol + hexano. Datos experimentales: (Δ) 333K Lindberg y Tassios (1971), (\blacklozenge) 323K Pena y Cheda (1970), (\diamond) 298K Hongo y col. (1994), (\times) 273K Pena y Cheda (1970). Línea continua: correlación GCA-EoS. Líneas discontinuas: predicción GCA-EoS.

La Figura III.6 muestra los resultados de ELV y ELL para el sistema binario agua + pentano. Se puede observar que la contribución grupal del modelo funciona correctamente; teniendo éste capacidad predictiva al extender la cadena de la parafina u el alcohol indistintamente.

Por último, la Figura III.7 representa el sistema binario etanol+agua a altas presiones, demostrando la capacidad del modelo de abarcar un amplio rango de condiciones de presión y temperatura.

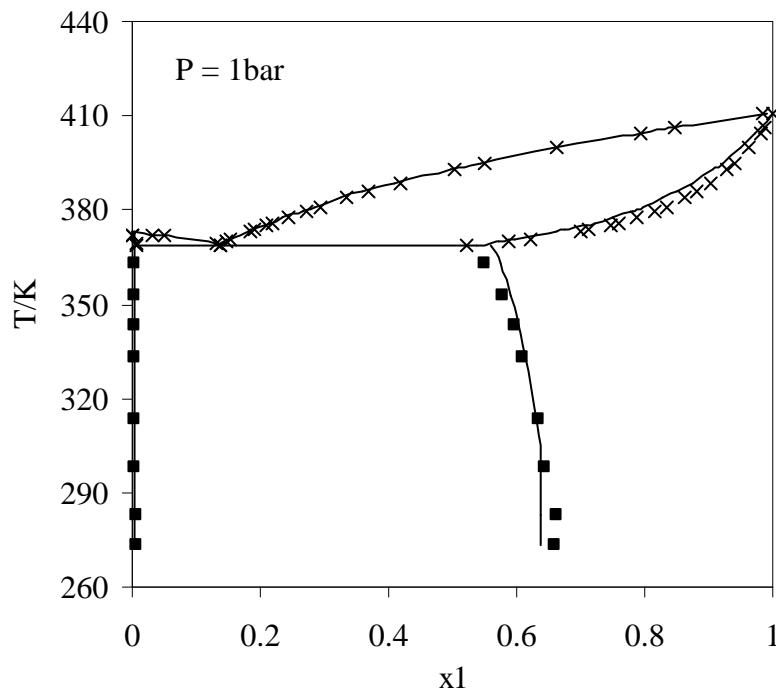


Figura III.6 Equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido del sistema binario pentanol (1) + agua (2) a 1 bar. Datos experimentales: (×) Cho y col., (1984); (■) Góral y col., (2006). Línea continua: correlación GCA-EoS.

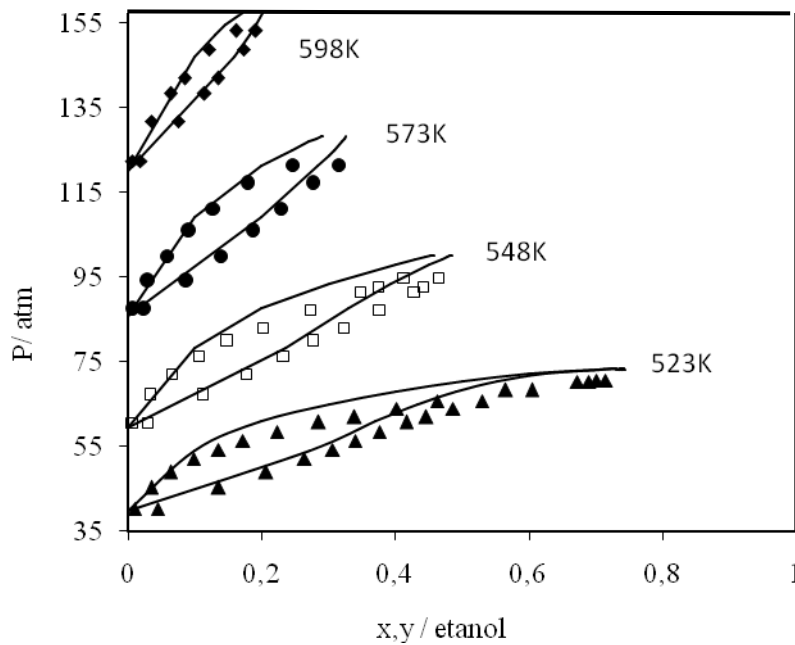


Figura III.7 Equilibrio líquido-vapor del sistema binario etanol (1) + agua (2) a altas presiones y temperaturas. Datos experimentales: Barr-David y Dodge, (1959). (▲) 523K, (□) 548K, (●) 573K, (◆) 598K. Líneas continuas: predicción GCA-EoS.

III.3.4 Sistemas Ternarios

Parte de la información disponible en el banco de datos para sistemas ternarios se incluyó en el proceso de parametrización del modelo, con el fin de asegurar una predicción precisa del coeficiente de partición de los alcoholes entre la fase acuosa y la fase hidrocarburo, en condiciones de equilibrio líquido-líquido. Esta propiedad es de suma importancia en el diseño de procesos de separación. Los datos utilizados en la parametrización fueron datos de equilibrio líquido-líquido de etanol + agua + hexano medidos por Heidman y col., (1985), Gomis y col., (2007) y Vorobeva y Karapetyants, (1966). Los mismos parámetros de asociación y de interacción se utilizaron para todos los alcoholes, lo cual permitió muy buenas predicciones de los datos en otros sistemas ternarios como butanol + heptano + agua obtenidos de Letcher y col., (1986) como se muestra en la Figura III.8.

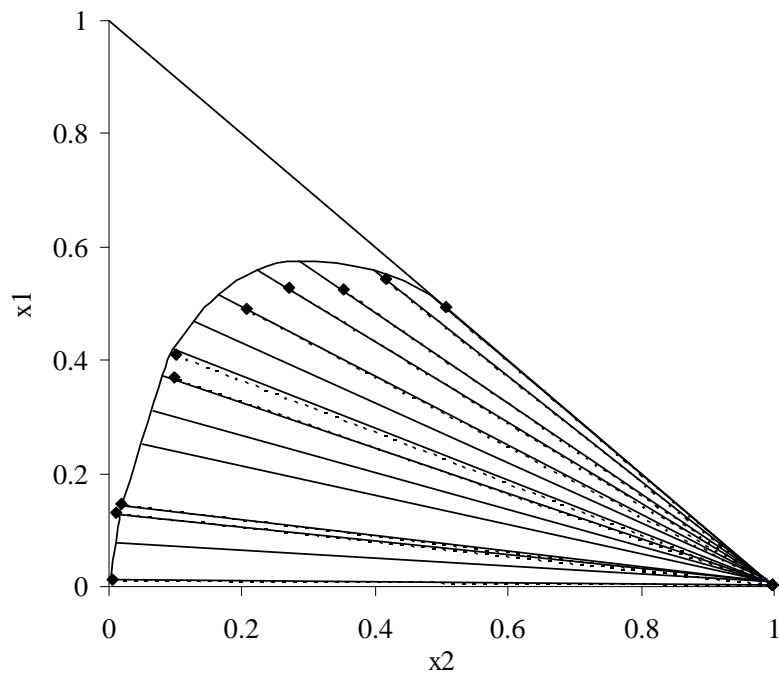


Figura III.8 Sistema ternario butanol (1) + agua (2) + n-heptano (3) a 298.2 K y a presión atmosférica. Datos experimentales: Letcher y col., (1986) (puntos y líneas discontinuas). Líneas continuas: correlaciones GCA-EoS.

A título de ejemplo, la Figura III.9 muestra las predicciones GCA-EoS de los coeficientes de partición del metanol en el ternario metanol + hexano + agua y su comparación con los datos experimentales de Liu y col., (2002). El modelo reproduce con precisión dichos datos. También se obtiene una predicción correcta de la curva binodal.

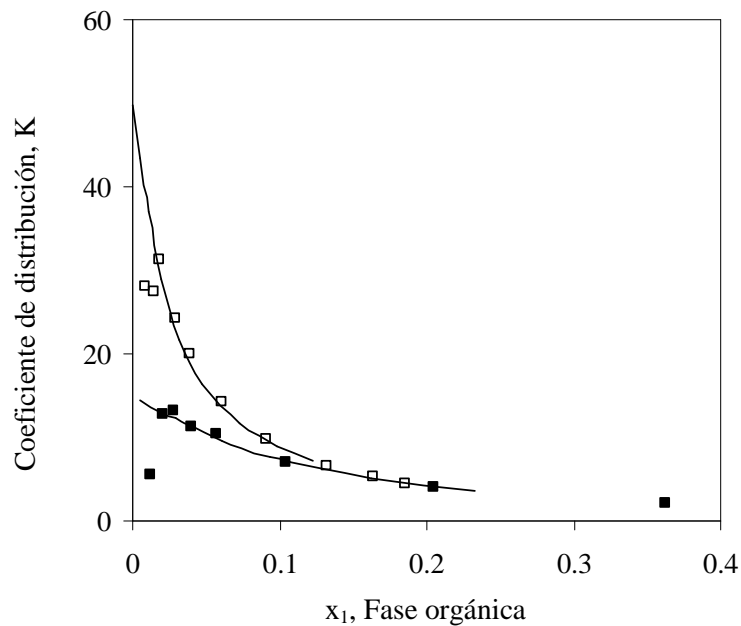


Figura III.9 de metanol en el sistema ternario metanol (1) + n-hexano (2) + agua (3) a (\square) 288.15K y (\blacksquare) 318K y presión atmosférica. Línea continua: predicción GCA-EoS. Datos experimentales: Liu y col., (2002).

Los parámetros reportados en las Tablas III.3 y III.4 de este capítulo permiten predecir los datos experimentales de ELV y ELL con desviaciones relativas promedio bajas para la mayoría de los sistemas estudiados (ver Tablas III.5 y III.6), a excepción de los binarios agua + hidrocarburos (propano y más pesados). Estos sistemas se caracterizan por presentar una solubilidad mutua extremadamente baja y requieren un tratamiento particular.

III.3.5 Correlación y predicción de solubilidades mutuas de los sistemas binarios alcanos lineales + agua

Utilizando los parámetros indicados en la Tabla III.3 para las interacciones $\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CH}_2/\text{H}_2\text{O}$, las desviaciones absolutas medias obtenidas en la predicción de

solubilidades mutuas fueron de $1,60 \cdot 10^{-4}$ para la solubilidad del hidrocarburo en agua y de $1,16 \cdot 10^{-2}$ para la solubilidad de agua en hidrocarburo. Por su parte, en condiciones de ELLV las desviaciones absolutas medias fueron de $1,30 \cdot 10^{-2}$ para la composición del agua en la fase vapor. Estas desviaciones son razonablemente bajas, cuando la ecuación se utiliza para explorar condiciones de equilibrio. No es posible esperar mejores resultados al aplicar modelos a contribución grupal, ya que el entorno de los grupos parafínicos de un alcano disuelto en agua es completamente diferente al de los mismos grupos parafínicos de un alcohol u otro compuesto soluble en agua.

Por este motivo, en la versión original de la ecuación GCA-EoS se definen dos tipos de grupos parafínicos: grupos parafínicos de hidrocarburos y grupos parafínicos de sustancias solubles en agua. Siguiendo este enfoque, en este trabajo de tesis se introdujeron parámetros de interacción binaria específicos H_2O/CH_3^∞ y H_2O/CH_2^∞ que deben de ser utilizados cuando se requieran predicciones de alta precisión de la solubilidad mutua hidrocarburos/agua. La Tabla III.7 muestra los valores específicos de los parámetros específicos, mientras que en la Tabla III.8 se reportan las desviaciones relativas promedio obtenidas para los binarios agua + hidrocarburos, cuando se utiliza este set de parámetros.

Tabla III.7. Parámetros de interacción H_2O/CH_3^∞ y H_2O/CH_2^∞

Grupo i	Grupo j	k^*_{ij}	k'_{ij}	α_{ij}	α_{ji}
H ₂ O	CH ₃ [∞]	0.75	-0.15	0	0.5
	CH ₂ [∞]	0.76	-0.15	0	2.4

Tabla III.8 Modelado GCA-EoS de sistemas H₂O (W) + Alcanos (HC) en condiciones ELLV

Compuesto	N	T/K	P/kPa	ARD%	ARD%	ARD%	Fuente
				HCenW	WenHC	Wenvapor	
Correlación							
Propano	24	288–370	567-4398	17.40	258	135	Kobayashi y Katz, (1953); Mokraoui y col., (2007)
n-Pentano	10	273–343	101-508	14.26	260	-	Mokraoui y col., (2007); Nelson y de Ligny, (1968)
n-Hexano	13	273–423	101-1255	31.00	260	-	Mokraoui y col., (2007); Englin y col., (1965); Tsonopoulos y Wilson,(1983)
n-Octano	6	311-539	10-7410	40	18	-	Heidman y col., (1985)
Predicción							
n-Butano	23	298–424	414-4300	12.50	50	94	Reamer y col., (1994); Mokraoui y col., (2007)

ARD%: Desviación relativa promedio porcentual en composición, N: número de datos.

La Figura III.10 ejemplifica el grado de ajuste alcanzado en la correlación de la solubilidad mutua agua/hidrocarburo (de etano a hexano) con los parámetros de interacción especiales. El modelo reproduce correctamente la dependencia de la solubilidad mutua con la temperatura. El butano quedó fuera del procedimiento de parametrización con el fin de comprobar la capacidad predictiva del modelo.

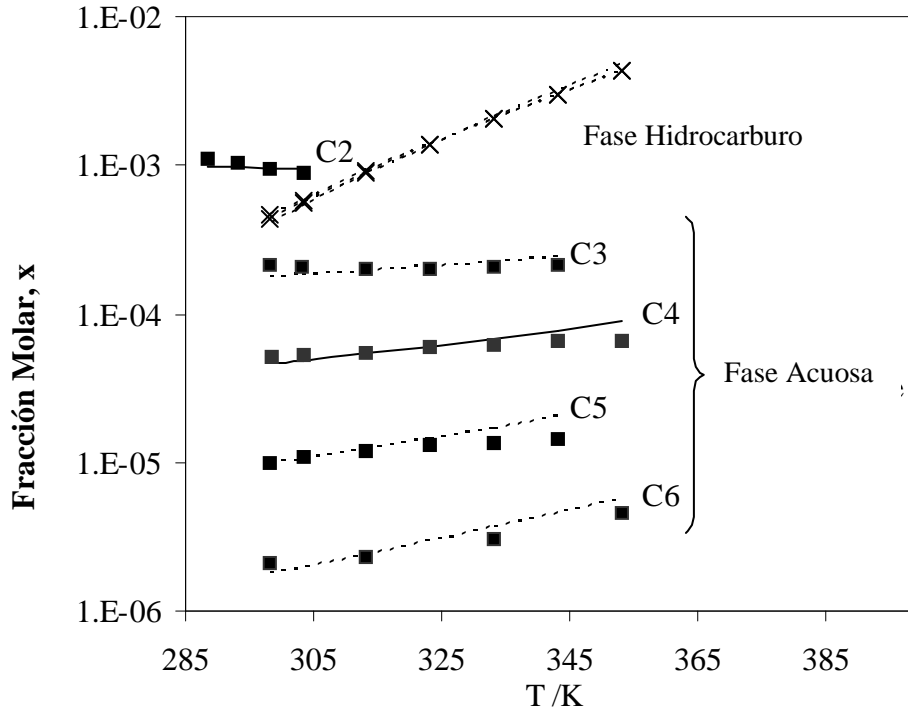


Figura III.10 Solubilidad mutua agua-hidrocarburos. Líneas discontinuas: correlación GCA-EoS. Líneas continuas: predicción GCA-EoS. Datos experimentales: (■) Mokraoui y col., (2007) solubilidad de hidrocarburos en fase acuosa y (×) Tsonopoulos, (1999) solubilidad de agua en fase hidrocarburo con propano, pentano, hexano y octano.

La Figura III.11 muestra la buena precisión alcanzada en la predicción del equilibrio líquido-líquido-vapor (ELLV) del sistema butano + agua. En nuestro conocimiento, no existe otra ecuación de estado capaz de correlacionar los datos ELLV de hidrocarburos + agua con la precisión de GCA-EoS.

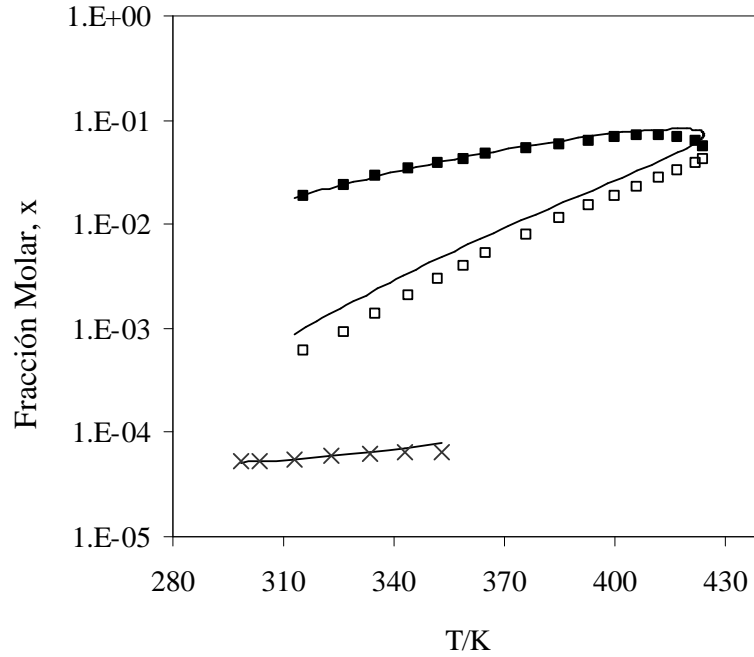


Figura III.11 Equilibrio líquido-líquido-vapor del sistema n-butano + agua. Líneas continuas: predicción GCA-EoS. Datos experimentales: (×) Mokraoui y col., (2007) solubilidad de n-butano en fase acuosa, (■) Reamer y col., (1994) solubilidad de agua en fase hidrocarburo y (□) Reamer y col., (1994) agua en fase vapor.

Es importante destacar que el uso de los parámetros H_2O/CH_3^∞ y H_2O/CH_2^∞ también es válido si se agrega una baja concentración de alcohol al sistema agua + parafina. La precisión del modelo en la predicción del coeficiente de partición de alcohol entre el agua y el hidrocarburo no se ve afectada por el uso de estos parámetros.

El modelo GCA-EoS es capaz de predecir el equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido y los coeficientes de actividad a dilución infinita de las mezclas que contienen agua, alcoholes e hidrocarburos lineales presentados en este capítulo, utilizando un único set de parámetros.

En el caso de los binarios agua + hidrocarburos, el modelo ofrece resultados cualitativamente correctos (lo suficientemente adecuados para fines de exploración). Sin embargo, fue posible ajustar un set de parámetros específicos para las interacciones H_2O/CH_2^∞ y H_2O/CH_3^∞ , a fin de representar la solubilidad mutua agua/hidrocarburo experimental con gran exactitud.

III.4 Referencias

- Andreatta, A.; Foco, G.; Pereda, S.; Bottini, S.B. (2007) *Proceedings I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids – PROSCIBA*, Argentina.
- Aristovich, V.Y.; Morachevsky, A.G.; Sabylin, I.I. (1965) *Zh. Prikl. Khim.*, 38, 2694–2700.
- Barr-David, F.; Dodge, B.F. (1959) Vapor equilibrium at high pressures, *J. Chem. Eng. Data*, 4, 107–121.
- Boublik, T. (1960) *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 25, 285–287.
- Boublikova, L.; Lu, B.C.Y. (1969) Isothermal vapor-liquid equilibria for the ethanol n-octane system, *J. Appl. Chem.*, 19, 89 (DECHEMA, Chemistry Data Series).
- Brown, I.; Fock, W.; Smith, F. (1969) The Thermodynamic Properties of Solutions of Normal and Branched Alcohols in Benzene and n-Hexane, *J. Chem. Thermodyn.*, 1, 273–291.
- Budantseva, L.S., Lesteva, T.M.; Nemtsov, M.S. (1975) Liquid-vapor equilibriums in systems methanol, *Zh. Fiz. Khim.*, 49, 1844–1846.
- Chapman, W.G.; Gubbins, K.E.; Jackson, G.; Radosz, M. (1989) SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids, *Fluid Phase Equilib.*, 52, 31–38.
- Coan, C.R.; King, A.D. (1971) Solubility of water in compressed carbon dioxide, nitrous oxide, and ethane. Evidence for the hydration of carbon dioxide and nitrous oxide in the gas phase, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1857–1862.
- Cho, T.-H.; Ochi, K.; Kojima, K. (1984) *Kagaku Kogaku Ronbunshu, Landolt-Börnstein New Series IV/13A*, 10, 181–183.
- Courtial, X.; Soo, C.-B.; Coquelet, C.; Paricaud, P.; Ramjugernath, D.; Richon, D. (2009) Vapor–liquid equilibrium in the n-butane + methanol system, measurement and modeling from 323.2 to 443.2 K, *Fluid Phase Equilib.*, 277, 152–161.
- Cui, Z.; Li, J. (1986) *Shiyu Huagong*, 15, 528 (DECHEMA, Chemistry Data Series).
- Culberson, O.L.; McKetta Jr., (1951) Phase equilibria in hydrocarbon-water systems. III—The solubility of methane in water at pressures to 10,000 PSIA, *J. Petrol Trans. A.I.M.E.*, 192, 223–226.
- Dahlhoff, G.; Pfennig, A.; Hammer, H., Van Oorschot, M. (2000) Vapor–liquid equilibria in quaternary mixtures of dimethyl ether + n-butane + ethanol + water, *J. Chem. Eng. Data*, 45, 887–892.

- Danner, R.P.; Gess, M.A. (1990) A data base standard for the evaluation of vapor-liquid-equilibrium models, *Fluid Phase Equilib.*, 56, 285–301.
- Dell’Era, C.; Zaytseva, A.; Uusi-Kyyny, P.; Pokki, J.-P.; Pakkanen, Aittamaa M. J. (2007) Vapour–liquid equilibrium for the systems butane + methanol, +2-propanol, +1-butanol, +2-butanol, +2-methyl-2-propanol at 364.5K, *Fluid Phase Equilib.*, 254, 49-59.
- DIPPR801-Database (1998) *Thermophysical Properties Database*.
- Dohnal, V.; Vrbka, P. (1997) Limiting activity coefficients in the 1-alkanol + *n*-alkane systems: survey, critical evaluation and recommended values, interpretation in terms of association models., *Fluid Phase Equilib.*, 133, 73–87.
- Elliot, R.; Lira, C.T. (2007) Introductory Chemical Engineering Thermodynamics, 12th Printing, *Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences*.
- Englin, B.A. y col. (1965) *Khim. Tekhnol. Topl. Masel*, 9, 42–43 (DECHEMA, Chemistry Data Series).
- Ferguson, J.B. (1932) The system methyl alcohol–*n*-hexane at 45 degrees, *J. Phys. Chem.*, 36, 1123–1128.
- Ferreira, O.; Brignole, E.A.; Macedo, E.A. (2004) Modelling of phase equilibria for associating mixtures using an equation of state, *J.Chem.Thermodyn.*, 36, 1105-1117.
- Folas, G.K.; Kontogeorgis, G.M.; Michelsen, M.L.; Stenby, E.H. (2006) Application of the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of state to complex mixtures with aromatic hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1527–1538.
- Gay, L. (1927) Distillation and rectification of complex mixtures II, *Chim. Ind.*, 18, 187–203.
- Geana, D.; Feroiu, V. (1998) Prediction of vapor–liquid equilibria at low and high pressures from UNIFAC activity coefficients at infinite dilution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1173–1180.
- Gmehling, J.; Tiegs, D.; Medina, A.; Soares, M.; Bastos, J.; Alessi, P.; Kikic, I.; Schiller, M. (1986) Activity coefficients at infinite dilution, *Dechema Chem.DataSer.* 9.
- Gomis, V.; Font, A.; Pedraza, R.; Saquete, M.D. (2007) Isobaric vapor–liquid and vapor–liquid–liquid equilibrium data for the water–ethanol–hexane system, *Fluid Phase Equilib.*, 259, 66–70.

- Góral, K.M.; Oracz, P.; Warycha, S. (2000) Vapor–liquid equilibria: XIV. The ternary system cyclohexane–methanol–hexane at 293.15K, *Fluid Phase Equilib.*, 169,85-99.
- Góral, M.; Wisniewska-Gocłowska, B.; Maczynski, A. (2006) Recommended Liquid–Liquid Equilibrium Data. Part 4. 1-Alkanol–Water Systems, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35, 1391–1414.
- Govindaswamy, S.; Andiappan, A.N.; Lakshmanan, S.M. (1976) Vapor-liquid equilibrium data at atmospheric pressure for the ternary and subbinary systems containing n-hexane-benzene-1-butanol, *J. Chem. Eng. Data*, 21, 366–369.
- Griswold, J.; Wong, S.Y. (1952) Phase equilibria of the acetone-methanol-water system from 100°C into the critical region, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 48, 18–34.
- Gros, H.P.; Bottini, S.B.; Brignole, E.A. (1996) A group contribution equation of state for associating mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, 116, 537–544.
- Gros, H.P.; Bottini, S.; Brignole, E.A. (1997) High pressure phase equilibrium modeling of mixtures containing associating compounds and gases, *Fluid Phase Equilib.*, 139, 75–87.
- Gros, H.; Díaz, S.; Brignole, E.A. (1998) Near-critical separation of aqueous azeotropic mixtures: process synthesis and optimization, *J. Supercrit. Fluids*, 12, 69-84.
- Heidman, J.L.; Tsonopoulos, C.; Brady, C.J.; Wilson, G.M. (1985) High-temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. Part II: Ethylbenzene, ethylcyclohexane, and n-octane, *AIChE J.*, 31, 376–383.
- Higashiuchi, H.; Sakuragi, Y.; Iwai, Y.; Nagatani, M. (1987) Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria of binary and ternary systems containing methanol and hydrocarbons, *Fluid Phase Equilib.*, 36, 35–47.
- Hongo, M.; Tsuji, T.; Fukuchi, K.; Arai, Y. (1994) Vapor-liquid equilibria of methanol + hexane, methanol + heptane, ethanol + hexane, ethanol + heptane, and ethanol + octane at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 39, 688–691.
- Huang, S.; Radosz M. (1990) Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules, *Ind. Eng. Chem. Research*, 29, 2284-2294
- Ishihara, K.; Tanaka, H.; Kato, M. (1998) Phase equilibrium properties of ethane+methanol system at 298.15 K, *Fluid Phase Equilib.*, 144, 131–136.
- Jung, S.; Shin, M.S.; Kim, H. (2006) Vapor-liquid equilibria for the n-pentane + 1-propanol and n-pentane + 2-methyl-1-propanol systems near the critical region., *J. Chem. Eng. Data*, 51, 656–659.
- Kirschbaum, E.; Gerstner, F. (1939) *Z. Vdi-Beih. Verfahrenstechnik*, 1, 10–15.

- Kojima, K.; Kato, M. (1969) Measurements of Isobaric Boiling Point. Curves at High and Low Pressures, *Kagaku Kogaku*, 33, 769–775.
- Kobayashi, R.; Katz, D. (1953) Vapor-liquid equilibria for binary hydrocarbon-water systems, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 440-446.
- Kooner, Z.S.; Phutela, R.C.; Fenby, D.V. (1980) Determination of the equilibrium constants in water-methanol deuterium exchange reaction from vapor pressure measurements, *Aust. J. Chem.*, 33, 9–13.
- Kontogeorgis, G.M.; Voutsas, E.; Yakoumis, I.; Tassios, D.P. (1996) An equation of state for associating fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4310-4318.
- Kontogeorgis, G.M.; Yakoumis, I.V.; Meijer, H.; Hendriks, E.; Moorwood, T. (1999) Multicomponent phase equilibrium calculations for water–methanol–alkane mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, 158–160, 201–209.
- Lebedinskaya, N.A.; Filippov, N.A.; Zayats, V.I; Serafimov, L.A. (1974) *Neftepererabotka Neftekhimia*, 2, 39.
- Letcher, M.; Wootton, S.; Shuttleworth, B.; Heyword, C. (1986) Phase equilibria for (*n*-heptane + water + an alcohol) at 298.2 K, *J. Chem. Thermodyn.*, 18, 1037–1042.
- Li, X.-S.; Englezos, P. (2004) Vapor–liquid equilibrium of systems containing alcohols, water, carbon dioxide and hydrocarbons using SAFT, *Fluid Phase Equilib.*, 224, 111–118.
- Lindberg, G.W.; Tassios, D. (1971) Effect of organic and inorganic salts on relative volatility of nonaqueous systems, *J. Chem. Eng. Data*, 16, 52–55.
- Liu, J.; Qin, Z.; Wang, J. (2002) Liquid–liquid equilibria for methanol + water + hexane ternary mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, 47, 1243–1245.
- Lozovoi, A.S.; Zyangareev, Z.M., Brednev, V.N. (1973) *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Pishch. Tekhnol.*, 2, 142 (DECHEMA, Chemistry Data Series).
- Luck, W.A.P. (1980) A Model of hydrogen-bonded liquids. *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, 19, 28–41.
- McGlashan, M.L.; Williamson, A.G. (1976) Isothermal liquid vapor equilibria for system methanol water, *J. Chem. Eng. Data*, 21, 196–199.
- Michelsen, M.L.; Hendriks, E.M. (2001) Physical properties from association models, *Fluid Phase Equilib.*, 180, 165–174.
- Mohammadi, A.H.; Chapoy, A.; Tohidi, B., Richon, D. (2004) Measurements and thermodynamic modeling of vapor–liquid equilibria in ethane–water systems from 274.26 to 343.08 K, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 5418–5424.

- Mokraoui, S.; Coquelet, C.; Valtz, A.; Hegel, P.E; Richon, D. (2007) New solubility data of hydrocarbons in water and modeling concerning vapor-liquid-liquid binary systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 9257–9262.
- Nelson, H.D.; De Ligny, C.L. (1968) The Determination of the solubilities of some n-alkanes in water at different temperatures, by means of gas chromatography, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87, 528–623.
- Orge, B.; Iglesias, M.; Rodriguez, A.; Canosa, J.M.; Tojo, J. (1997) Mixing properties of (methanol, ethanol, or 1-propanol) with (n-pentane, n-hexane, n-heptane and n-octane) at 298.15 K, *Fluid Phase Equilib.*, 133, 213–227.
- Pena, M.D.; Cheda, D.R. (1970) Equilibrio liquido-vapor. II. El sistema etanol + n-heptano a 40 y 60 C. *An. Quim.*, 66, 737–745. (DECHEMA, Chemistry Data Series).
- Pereda, S.; Awan, J.A.; Mohammadi, A.H.; Valtz, A.; Coquelet, C.; Brignole, E.A.; Richon, D. (2009) Solubility of hydrocarbons in water: Experimental measurements and modeling using a group contribution with association equation of state (GCA-EoS), *Fluid Phase Equilib.*, 275, 52–59.
- Rao, P.R.; Chiranjivi, C.; Dasarao, C.J. (1968) Vapor-liquid equilibria systems: hexane-hexylalcohol and heptane-hexylalcohol, *Appl. Chem. (Lond.)*, 18, 166 (DECHEMA, Chemistry Data Series).
- Reamer, H.H.; Olds, R.H.; Sage, B.H; Pip, Q.; Lacey, N. (1994) *Ind. Eng. Chem.*, 36, 381–383.
- Ronc, M.; Ratcliff, G.R. (1976) Measurement of vapor-liquid equilibria using a semi-continuous total pressure static equilibrium still, *Can. J. Chem. Eng.*, 54, 326–332.
- Rose, A.; Papahronis, B.T.; Williams, E.T. (1958) Experimental measurements of vapor-liquid equilibriums for octanol-decanol and decanol-dodecanol binaries, *Chem. Eng. Data Ser.*, 3, 216–219.
- Rose, A.; Supina, W.R. (1961) Vapor pressure and vapor-Liquid equilibrium data for methyl esters of the common saturated normal fatty acids, *J. Chem. Eng. Data*, 6, 173–179.
- Sage, B.H.; Lacey, W.N. (1955) Monograph on API Research Project 37, *American Petroleum Institute, New York, NY, USA*.
- Sánchez, F.A.; Mohammadi, A.H.; Andreatta, A.; Pereda, S.; Brignole, E.A.; Richon, D. (2009) Phase behavior modeling of alkyl amine + hydrocarbon and alkyl amine + alcohol systems using a group contribution associating equation of state, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 7705–7712.

- Sánchez, F.A.; Soria, T.M.; Mohammadi, A.H.; Pereda, S.; Richon, D.; Brignole, E.A. (2010) 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, 7085–7092.
- Sayegh, S.G.; Ratcliff, G.A. (1976) Excess Gibbs energies of binary systems of isopentanol and n-pentanol with hexane isomers at 25.deg.C: measurement and prediction by analytical group solution model, *J. Chem. Eng. Data*, 21, 71–74.
- Schreiber, E.; Schuettau, E.; Rant, D.; Schubert, H. (1976) *Z. Phys. Chem.*, 247, 23.
- Smirnova, N.A. y col., (1969) *Zh. Fiz. Khim.*, 43, 1883 (DECHEMA, Chemistry Data Series).
- Stabnikov, V.N.; Protsyuk, T.B.; Yushenko, M. (1972) *Vyssh. Uchebn. Zaved. Pishch. Tekhnol.*, 3, 149–151.
- Sultanov, R.G.; Skripka, V.G.; Namiot, A.Y. (1972) Phase equilibrium and critical effect of water–methane system under increased temperature and pressure, *Zh. Fiz. Khim.*, 46, 2160 (DECHEMA, Chemistry Data Series).
- Tan, S.P.; Adidharma, H.; Radosz, M. (2004) Generalized procedure for estimating the fractions of nonbonded associating molecules and their derivatives in thermodynamic perturbation theory, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 203–208.
- Tenn, F.G.; Missen, R.W. (1963) A study of the condensation of binary vapors of miscible liquids, *Can. J. Chem. Eng.*, 41, 12-14.
- Treszczanowicz, T; Treszczanowicz, A.J. (1979) Vapor-liquid equilibriums of nonelectrolyte mixtures. Part III. Vapor-liquid phase equilibriums of binary systems formed by 1-pentanol and alkanes. *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.*, 27, 689-695.
- Tsonopoulos, C. (1999) Thermodynamic analysis of the mutual solubility of normal alkanes and water, *Fluid Phase Equilib.*, 156, 13–21.
- Tsonopoulos, C.; Wilson, G.M. (1983) High-temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. Part I: Benzene, cyclohexane and n-hexane, *AIChE J.*, 29, 990–999.
- Van Ness, H.C.; Soczek, C.A.; Peloquin, G.L.; Machado, R.L. (1967) Thermodynamic excess properties of three alcohol-hydrocarbon systems, *J. Chem. Eng. Data*, 12, 217–224.
- Vorobeva, A.I.; Karapetyants, M.K. (1966) *Zh. Fiz. Khim.*, 40, 3018 (DECHEMA, Chemistry Data Series).

- Voutsas, E.C.; Yakoumis, I.V.; Tassios, D.P. (1999) Prediction of phase equilibria in water/alcohol/alkane systems, *Fluid Phase Equilib.*, 158–160, 151–163.
- Wertheim, M.S. (1984a) Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics, *Journal of Statistical Physics*, 35, 1-2, 19-34.
- Wertheim, M.S. (1986a) Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites, *Journal of Statistical Physics*, 42, (3-4), 459-476.
- Wolff, H.; Goetz, R. (1976) Die Assoziation Verschieden Deuterierter A- thanole. *Z. Phys. Chem.*, 100, 25–36.
- Wolff, H.; Hoeppe, H.E. (1968) Die Wasserstoffbrückenassoziation von Methanol in *n*-hexane nach Dampfdrucken. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 72, 710-721.
- Zabaloy, M.S.; Mabe, G.D.B.; Bottini, S.B.; Brignole, E.A. (1993) Vapor-liquid equilibria in ternary mixtures of water-alcohol-non polar gases, *Fluid Phase Equilib.*, 83, 159-166.

CAPITULO IV: MODELADO TERMODINAMICO DE SISTEMAS AGUA + 1-ALCOHOL + ALCANO DE CADENA RAMIFICADA

IV.1 Introducción

En el presente capítulo, se extiende la ecuación de estado GCA-EoS a mezclas que contengan hidrocarburos y alcoholes con cadenas ramificadas. El análisis de estos sistemas es de suma importancia debido a la presencia de hidrocarburos ramificados en los combustibles y biocombustibles. El iso-octano, por ejemplo, es un componente clave de los combustibles fósiles. El objetivo final, como ya se mencionara, es la predicción del comportamiento de fases de blends de combustibles y biocombustibles.

No hay muchos trabajos de la literatura que hayan encarado el tratamiento de este tipo de mezclas. Yakoumis y col., (1997) utilizan la ecuación de estado CPA para estudiar mezclas alcohol + hidrocarburo, entre las cuales analizan el sistema binario 1-pentanol + 3-metilpentano bajo condiciones de ELV a 298K, obteniendo buenos resultados. Voutas y col., (1999) por su parte correlacionan el ELV del sistema etanol + isobutano a 308 y 318K, aplicando también la ecuación CPA. Por otro lado, Grenner y col., (2008) aplican un modelo simplificado de la teoría de la cadena perturbada (sPC-SAFT) y la teoría del enlace de hidrógeno no-aleatorio (NRHB) a una amplia base de datos propuesta por Danner y Guess, (1990), que contiene datos de ELV a baja presión. Esta base abarca compuestos de diferente polaridad, e incluye algunos ejemplos de compuestos orgánicos ramificados.

IV.2 Parametrización de la ecuación GCA-EoS

Se mantienen los criterios ya mencionados; es decir, el modelo debe utilizar un único set de parámetros para representar equilibrios líquido-vapor (ELV), equilibrio líquido-líquido (ELL) y coeficientes de actividad a dilución infinita. Esta es una condición obligatoria cuando se utiliza un modelo para explorar nuevos procesos y/o condiciones operativas o cuando no hay conocimiento previo del tipo de equilibrio que puede existir.

La presencia de ramificaciones en las cadenas hidrocarbonadas hace necesario adicionar tres nuevos grupos funcionales a los incluidos en la Tabla III.2 del capítulo anterior. Los nuevos grupos están indicados en la Tabla IV.1

Tabla IV.1 Grupos funcionales en cadenas ramificadas

CH^(*)	Carbono unido a tres radicales
CH₃(B)	Radical unido a un carbono cuaternario
CH₂(B)	Radical unido a un carbono cuaternario

^(*) reemplazado en esta tesis por el grupo CH₃CH

Uno de estos grupos es definido en la ecuación GC-EoS original (Skjold-Jørgensen, 1988) como CH. En este trabajo de tesis se decidió reemplazar este grupo por un nuevo grupo definido como CH₃CH. La necesidad de definir este nuevo grupo surgió al modelar mezclas de iso-parafinas con agua. La solubilidad del iso-butano en agua es casi un orden de magnitud mayor a la del n-butano (Mokraoui y col., (2007)). El iso-butano puede ser descrito por la siguiente combinación de grupos parafínicos: "3CH₃ + 1CH" o "2CH₃ + 1 CH₃CH". Se encontró que no es posible describir una diferencia tan grande en la solubilidad, con sólo cambiar los parámetros de interacción binaria que involucran al grupo CH, ya que la pequeña superficie de este grupo hace que los valores de estos parámetros tengan muy poco efecto en las predicciones. Por el contrario, la definición del grupo CH₃CH permite ajustar los datos de solubilidad con valores de parámetros de interacción binaria similar a los de los grupos CH₃ y CH₂.

Por su parte, para representar cadenas ramificadas con carbonos cuaternarios, la ecuación GC-EoS original (Skjold-Jørgensen, 1988) distingue los grupos conectados a carbonos cuaternarios como CH₃(B) y CH₂(B). A estos grupos se les asigna la misma energía de superficie que a los grupos CH₃ y CH₂. Sin embargo, el volumen en torno a un carbono cuaternario es descrito por una menor superficie expuesta a la interacción con los grupos adyacentes.

En este trabajo de tesis se encontró que este enfoque se traduce en una predicción pobre de las presiones de vapor de los hidrocarburos ramificados cuando se utiliza junto con los valores d_c obtenidos a partir de las condiciones del punto crítico (d_c^c) (ecuación (23) del Capítulo II).

Las predicciones son mejores si se ajusta el valor de d_c al punto normal de ebullición del compuesto puro (d_c^b). Sin embargo, esto conduce a un valor de d_c muy diferente al de d_c^c , lo que afectará la calidad de las predicciones del equilibrio líquido-líquido.

Las primeras columnas de la Tabla IV.2 muestran las desviaciones promedio porcentuales en las presiones de vapor, obtenidas cuando se utilizan los parámetros de la ecuación GC-EoS original junto con los valores de diámetro crítico d_c^c y d_c^b . Como se observa, el ajuste del punto normal de ebullición permite reducir los errores en el cálculo de las presiones de vapor desde alrededor de un 10%-30% a un 1%-7%. Sin embargo, esto implica incrementar el valor de los diámetros d_c entre 0.033 y 0.129.

Por este motivo se decidió ajustar nuevos valores de los parámetros de energía de los grupos $CH_3(B)$ y $CH_2(B)$ a fin de mejorar las predicciones de la presión de vapor, pero manteniendo un valor de d_c más cercano al de d_c^c . En este procedimiento se utilizaron para estos grupos los valores estándar de área q definidos por Bondi, (1964) (esto es, iguales a los de los grupos CH_3 y CH_2).

La última columna de la Tabla IV.2 muestra la desviación relativa promedio porcentual en las presiones de vapor obtenidas con los nuevos parámetros energéticos (reportados en la Tabla IV.4). Se cubrió un rango de temperatura reducida de 0.55-0.98. Como puede observarse, los errores porcentuales son muy bajos y los valores de d_c^b son ahora mucho más cercanos a los d_c^c .

Tabla IV.2 Resultados en presión de vapor de alcanos ramificados ($d_c/cm.mol^{-1}$).

Compuesto	$d_c^c(T_c, P_c)$	Con parámetros de energía originales GC-EoS ^b			Con los nuevos parámetros de energía GCA-EoS		
		$\Delta P\% (d_c^c)$	$d_c^b (T_b)$	$\Delta P\% (d_c^b)$	$\Delta P\% (d_c^c)$	$d_c^b (T_b)$	$P\% (d_c^b)$
iso-butano	4.367	14.6	4.404	2.40	6.70	4.351	1.90
iso-pentano	4.661	15.7	4.705	1.00	1.90	4.658	1.20
3-metilpentano	4.935	15.5	4.988	3.20	3.40	4.947	3.40
3-metilheptano	5.477	20.7	5.551	3.00 ^a	10.8	5.516	3.10
2,3-dimetilbutano	4.905	21.5	4.986	4.50 ^a	6.2	4.901	4.20
2,2-dimetilbutano	4.894	9.10	4.927	5.54 ^a	30.9	4.823	3.30
3,3-dimetilpentano	5.132	16.9	5.184	6.80 ^a	14.4	5.101	2.40
3,3-dimetilhexano	5.402	20.3	5.473	6.10 ^a	2.60	5.402	2.70
2,2,3,3-trimetilbutano	5.279	18.3	5.373	12.0	3.40	5.266	0.80
2,2,4-trimetilpentano	5.398	30.6	5.527	5.40	4.40	5.415	2.98
2,2,5-trimetilhexano	5.665	30.5	5.790	4.40	7.30	5.693	4.60

^a Las correlaciones y predicciones son hasta una temperatura reducida de 0,95.

^b Skjold-Jørgensen, (1988)

La Figura IV.1 muestra las correlaciones y predicciones de las presiones de vapor de alcanos ramificados comúnmente presentes en los combustibles fósiles.

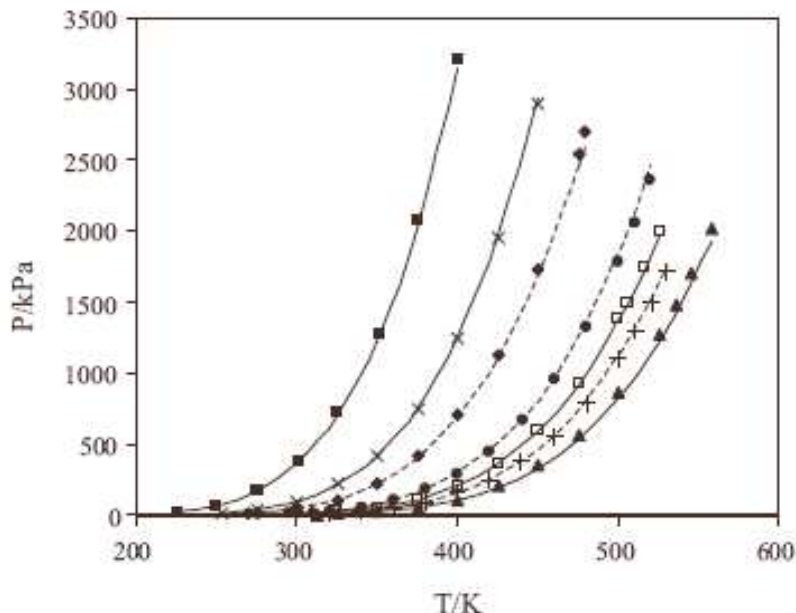


Figura IV.1 Presión de vapor de alcanos ramificados. Datos experimentales: banco de datos DIPPR801, (1998): (■) iso-butano, (×) iso-pentano, (◆) 2,2-dimetilbutano, (●) 3,3-dimetilpentano, (□) iso-octano, (+) 3,3-dimetilhexano y (▲) 2,2,5-trimetilhexano. Líneas continuas: correlaciones GCA-EoS. Líneas discontinuas: predicciones GCA-EoS.

Para predecir la presión de vapor de los alcoholes ramificados, además de los nuevos parámetros de grupo puro CH_3CH , $\text{CH}_3(\text{B})$ y $\text{CH}_2(\text{B})$, son necesarios los parámetros de interacción binaria entre dichos grupos y el grupo alcohol. La optimización de dichos parámetros (reportados en la Tabla IV.5) se realizó en base a datos de presiones de vapor y de equilibrio de fases. La Tabla IV.3 muestra las desviaciones obtenidas en la correlación de las presiones de vapor de alcoholes ramificados, junto con los valores de d_c y el rango de temperaturas reducidas cubierto.

Tabla IV.3 Presiones de vapor de alcoholes ramificados: desviaciones GCA-EoS

Compuesto	T_r Rango	$\Delta P\%$	$d_c/ \text{cm mol}^{-1}$
2-metil-1-propanol	0.60 - 0.95	4.40	4.398
2-metil-1-butanol	0.58 - 0.95	2.93	4.729
3-metil-1-butanol	0.55 - 0.95	3.28	4.706
3-metil-1-pentanol	0.57 - 0.98	2.50	5.006
2-metil-1-hexanol	0.57 - 0.91	4.38	5.363

Las Tablas IV.4 y IV.5 reportan, respectivamente, los parámetros de grupo puro revisados en este capítulo y los parámetros de interacción binaria correspondientes.

En el Capítulo III se discutió la necesidad de aplicar parámetros de interacción específicos para los grupos CH_3^∞ y CH_2^∞ cuando se busca representar con exactitud la solubilidad de compuestos altamente insolubles en agua. Siguiendo la misma filosofía, los parámetros de interacción binaria de la Tabla IV.5 indicados como $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}^\infty$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3^\infty(\text{B})$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2^\infty(\text{B})$ deben ser utilizados en cualquier aplicación del modelo que requiera predicciones de solubilidad mutua de alta precisión entre el agua y los alcanos ramificados. De lo contrario, deben utilizarse los grupos regulares CH_3CH , $\text{CH}_3(\text{B})$ y $\text{CH}_2(\text{B})$.

Tabla IV.4 Parámetros de energía de grupo puro para el término atractivo.

Grupo	T_i^*/K	q_i	g_{ii}^*	g'_{ii}	g''_{ii}
$\text{CH}_3(\text{B})$	600	0.848	282714.7	-0.6393	0.00
$\text{CH}_2(\text{B})$	600	0.540	294523.5	-0.8233	0.07
CH_3CH	600	1.076	303749.0	-0.876	0.00

Tabla IV.5 Parámetros de interacción binaria del término atractivo.

Grupo i	Grupo j	k_{ij}^*	k'_{ij}	α_{ij}	α_{ji}
H_2O	CH_3CH	1.00	0.05	0	1
	$\text{CH}_3(\text{B})$	1.00	0.0	0.5	0.6
	$\text{CH}_2(\text{B})$	1.00	-0.08	0	3.5
	$\text{CH}_3\text{CH}^\infty$	0.89	-0.15	0	0.3
	$\text{CH}_3(\text{B})^\infty$	0.79	-0.15	0	1.6
	$\text{CH}_2(\text{B})^\infty$	0.75	-0.15	0	0
CH_3OH	CH_3CH	1.12	0.09	0	7
	$\text{CH}_3(\text{B})/\text{CH}_2(\text{B})$	1.028	0.01	0	0.7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3CH	0.9994	-0.0626	2	7
	$\text{CH}_3(\text{B})$	0.9855	-0.055	1	1
	$\text{CH}_2(\text{B})$	0.9855	-0.055	0.5	1
CH_2OH	CH_3CH	0.9424	-0.10	0	0
	$\text{CH}_3(\text{B})/\text{CH}_2(\text{B})$	0.968	-0.0424	0	0

IV.3 Resultados y discusiones

La Tabla IV.6 resume todos los sistemas binarios con alcanos ramificados que se correlacionaron y predijeron en este capítulo. La tabla muestra el rango de temperaturas

y presiones cubierto, el número de datos (N) y la fuente experimental y las desviaciones de los cálculos GCA-EoS.

Tabla IV.6 Correlación y predicción GCA-EoS de sistemas binarios con cadena ramificada, en ELV y ELL.

Compuesto		T /K	P /kPa	ΔZ % ^a	Δy_1 % ^b	N	Fuente																																																								
1	2																																																														
Equilibrio líquido-vapor																																																															
Alcoholes + Alcanos																																																															
Metanol	iso-butano	313, 365	191-1822	4.85	1.94	47	Laavi y col., (2008); Ouni y col., (2005)																																																								
	2-metilbutano	298 - 299	101	5.40	9.50	5	Rihko-Struckmann y col., (2000)																																																								
	2,3-dimetilbutano	319 - 324	101	3.31	6.10	3	Kirby y Van Winkle, (1970)																																																								
	2,2,4-trimetilpentano	298	16 - 22	2.10	1.26	7	Yasuda y col., (1975)																																																								
	2,2,4-trimetilpentano	333 - 340	101	9.50	2.60	4	Budantseva y col., (1975)																																																								
Etanol	iso-butano	308, 318, 363	338 - 1671	3.1	2.4	29	Zabaloy y col., (1994)																																																								
	2-metilpentano	326 - 349	101	3.33	1.98	24	Aucejo y col., (1999)																																																								
	2,2,4-trimetilpentano	344 - 361	101	8.30	4.05	6	Wen y Tu, (2007)																																																								
	2,2,4-trimetilpentano	298, 313, 323, 333, 349	9 - 120	2.40	4.04	64	Kretschmer y col., (1944); Ratcliff y Chao, (1969); Kudryavtseva y col., (1971); Oha y col., (2009)																																																								
1-propanol	Iso-butano	318, 340, 363	419 - 1652	0.93	0.47	20	Zabaloy y col., (1994)																																																								
	2,2,4-trimetilpentano	328, 348	18 - 73	2.8	1.72	41	Berro y col., (1987)																																																								
1-butanol	2-metilpentano	283, 298, 313	2 - 51	1.34	4.64	35	Garriga y col., (1994)																																																								
	2,3-dimetilbutano	283, 313	4 - 55	0.32	5.81	22	Garriga y col., (1994)																																																								
1-Pentanol	2,3-dimetilbutano	298	10 - 30	0.80	3.41	9	Sayegh y Ratcliff, (1976)																																																								
	3-metilpentano	298	8 - 25	1.97	4.35	9	Sayegh y Ratcliff, (1976)																																																								
	2,2-dimetilbutano	298	14 - 30	2.22	9.45	7	Sayegh y Ratcliff, (1976)																																																								
	2,2,4-trimetilpentano	313	6 - 13	0.84	6.24	11	Góral y col., (2003)																																																								
1-hexanol	2,2,4-trimetilpentano	313	5 - 13	0.574	9.1	12	Heintz y col., (1986)																																																								
Equilibrio líquido- líquido																																																															
Alcoholes (A) + Alcanos (HC)																																																															
AAD (ARD%)^c																																																															
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="2"></th> <th colspan="2"></th> <th colspan="2" style="text-align: center;">A en HC</th> <th colspan="2" style="text-align: center;">HC en A</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="5">Metanol</td> <td>2,3-dimetilbutano</td> <td>278 - 293</td> <td>101</td> <td>-</td> <td>6,7.10⁻² (25)</td> <td>4</td> <td>Kiser y col., (1961)</td> </tr> <tr> <td>3-metilpentano</td> <td>278 - 298</td> <td>101</td> <td>-</td> <td>2,2.10⁻² (10)</td> <td>5</td> <td>Kiser y col., (1961)</td> </tr> <tr> <td>3-metilheptano</td> <td>278 - 313</td> <td>101</td> <td>-</td> <td>5,6.10⁻³ (6)</td> <td>8</td> <td>Kiser y col., (1961)</td> </tr> <tr> <td>2,2,4-trimetilpentano</td> <td>278 - 328</td> <td>101, 2.10⁴</td> <td>9.44</td> <td>3,8.10⁻² (15)</td> <td>51</td> <td>Kiser y col., (1961); Becker; y Delters, (1990)</td> </tr> <tr> <td>2,2,5-trimetilhexano</td> <td>278 - 313</td> <td>101</td> <td>-</td> <td>1,9.10⁻² (27)</td> <td>8</td> <td>Kiser y col., (1961)</td> </tr> </tbody> </table>												A en HC		HC en A		Metanol	2,3-dimetilbutano	278 - 293	101	-	6,7.10 ⁻² (25)	4	Kiser y col., (1961)	3-metilpentano	278 - 298	101	-	2,2.10 ⁻² (10)	5	Kiser y col., (1961)	3-metilheptano	278 - 313	101	-	5,6.10 ⁻³ (6)	8	Kiser y col., (1961)	2,2,4-trimetilpentano	278 - 328	101, 2.10 ⁴	9.44	3,8.10 ⁻² (15)	51	Kiser y col., (1961); Becker; y Delters, (1990)	2,2,5-trimetilhexano	278 - 313	101	-	1,9.10 ⁻² (27)	8	Kiser y col., (1961)												
				A en HC		HC en A																																																									
Metanol	2,3-dimetilbutano	278 - 293	101	-	6,7.10 ⁻² (25)	4	Kiser y col., (1961)																																																								
	3-metilpentano	278 - 298	101	-	2,2.10 ⁻² (10)	5	Kiser y col., (1961)																																																								
	3-metilheptano	278 - 313	101	-	5,6.10 ⁻³ (6)	8	Kiser y col., (1961)																																																								
	2,2,4-trimetilpentano	278 - 328	101, 2.10 ⁴	9.44	3,8.10 ⁻² (15)	51	Kiser y col., (1961); Becker; y Delters, (1990)																																																								
	2,2,5-trimetilhexano	278 - 313	101	-	1,9.10 ⁻² (27)	8	Kiser y col., (1961)																																																								
Alcoholes (A) + Agua (W)																																																															
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="2"></th> <th colspan="2"></th> <th colspan="2" style="text-align: center;">A en W</th> <th colspan="2" style="text-align: center;">W en A</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2-metil-1-propanol</td> <td>Agua</td> <td>267 - 406</td> <td>101</td> <td>5,66.10⁻³ (24)</td> <td>(24)</td> <td>30</td> <td>Góral y col., (2006)</td> </tr> <tr> <td>2-metil-1-butanol</td> <td>Agua</td> <td>273 - 364</td> <td>101</td> <td>1,45.10⁻³ (27)</td> <td>(5.5)</td> <td>12</td> <td>Góral y col., (2006)</td> </tr> <tr> <td>3-metil-1-butanol</td> <td>Agua</td> <td>273 - 363</td> <td>101</td> <td>1,61.10⁻³ (26)</td> <td>(5.0)</td> <td>10</td> <td>Góral y col., (2006)</td> </tr> <tr> <td>2-metil-1-pentanol</td> <td>Agua</td> <td>293 - 364</td> <td>101</td> <td>7,28.10⁻⁴ (50)</td> <td>(1.7)</td> <td>10</td> <td>Góral y col., (2006)</td> </tr> <tr> <td>3,3,5-trimetil-1-hexanol</td> <td>Agua</td> <td>273 - 353</td> <td>101</td> <td>3,92.10⁻³ (32)</td> <td>(6.74)</td> <td>9</td> <td>Góral y col., (2006)</td> </tr> <tr> <td>3,5,5-trimetil-1-hexanol</td> <td>Agua</td> <td>273 - 363</td> <td>101</td> <td>1,86.10⁻³ (25)</td> <td>(8.61)</td> <td>10</td> <td>Góral y col., (2006)</td> </tr> </tbody> </table>												A en W		W en A		2-metil-1-propanol	Agua	267 - 406	101	5,66.10 ⁻³ (24)	(24)	30	Góral y col., (2006)	2-metil-1-butanol	Agua	273 - 364	101	1,45.10 ⁻³ (27)	(5.5)	12	Góral y col., (2006)	3-metil-1-butanol	Agua	273 - 363	101	1,61.10 ⁻³ (26)	(5.0)	10	Góral y col., (2006)	2-metil-1-pentanol	Agua	293 - 364	101	7,28.10 ⁻⁴ (50)	(1.7)	10	Góral y col., (2006)	3,3,5-trimetil-1-hexanol	Agua	273 - 353	101	3,92.10 ⁻³ (32)	(6.74)	9	Góral y col., (2006)	3,5,5-trimetil-1-hexanol	Agua	273 - 363	101	1,86.10 ⁻³ (25)	(8.61)	10	Góral y col., (2006)
				A en W		W en A																																																									
2-metil-1-propanol	Agua	267 - 406	101	5,66.10 ⁻³ (24)	(24)	30	Góral y col., (2006)																																																								
2-metil-1-butanol	Agua	273 - 364	101	1,45.10 ⁻³ (27)	(5.5)	12	Góral y col., (2006)																																																								
3-metil-1-butanol	Agua	273 - 363	101	1,61.10 ⁻³ (26)	(5.0)	10	Góral y col., (2006)																																																								
2-metil-1-pentanol	Agua	293 - 364	101	7,28.10 ⁻⁴ (50)	(1.7)	10	Góral y col., (2006)																																																								
3,3,5-trimetil-1-hexanol	Agua	273 - 353	101	3,92.10 ⁻³ (32)	(6.74)	9	Góral y col., (2006)																																																								
3,5,5-trimetil-1-hexanol	Agua	273 - 363	101	1,86.10 ⁻³ (25)	(8.61)	10	Góral y col., (2006)																																																								

Continuación Tabla VI.6

				Agua (W) + Alcanos (HC)		
				HC en W	W en HC	
Agua	iso-butano	298 - 363	101	$4,3 \cdot 10^{-5}$ (43)	-	8 Mokraoui y col., (2007)
Agua	2-metilbutano	273 - 333	101	$2 \cdot 10^{-6}$ (11)	$1,5 \cdot 10^{-4}$ (12)	5 Maczynski y col., (2004)
Agua	2-metilpentano	273 - 423	101	$1 \cdot 10^{-6}$ (19)	-	8 Maczynski y col., (2004)
Agua	2,3-dimetilbutano	273 - 423	101	$2 \cdot 10^{-6}$ (19)	$5 \cdot 10^{-5}$ (15)	7 Maczynski y col., (2004)
Agua	3,3-dimetilpentano	298 - 423	101	$1,03 \cdot 10^{-6}$ (26)	-	7 Maczynski y col., (2004)
Agua	2,2,4-trimetilpentano	273 - 298	101	$8,60 \cdot 10^{-8}$ (27)	$9,2 \cdot 10^{-5}$ (21)	3 Maczynski y col., (2004)
Agua	2,2,5-trimetilhexano	273 - 298	101	-	$9,7 \cdot 10^{-5}$ (19)	2 Maczynski y col., (2004)

^a z% corresponden a la desviación media relativa (ARD) en la presión de los datos isotérmicos, en la composición de la fase líquida de datos isobáricos y la solubilidad de equilibrio líquido-líquido (LLE). ^b y% corresponden a la ARD en la composición de la fase de vapor o en la solubilidad de LLE. ^c predicción sistema binario. ^d AAD = desviación media absoluta; % ARD = desviación relativa media por ciento. N: número de datos.

IV.3.1 Sistemas binarios: alcanos ramificados + agua

La Figura IV.2 muestra la solubilidad mutua entre el agua y varios alcanos ramificados. El modelo es capaz de correlacionar las grandes diferencias en solubilidad de los diferentes tipos de alcanos en agua, mientras que la predicción de la composición del agua en la fase hidrocarburo es casi constante. En el Capítulo III se mostraron resultados similares para la ecuación de GCA-EoS aplicada a los sistemas de agua + alcanos lineales. La predicción de este tipo de comportamiento es importante para evaluar la tolerancia al agua de las mezclas de combustible y el impacto ambiental del derrame de gasolina.

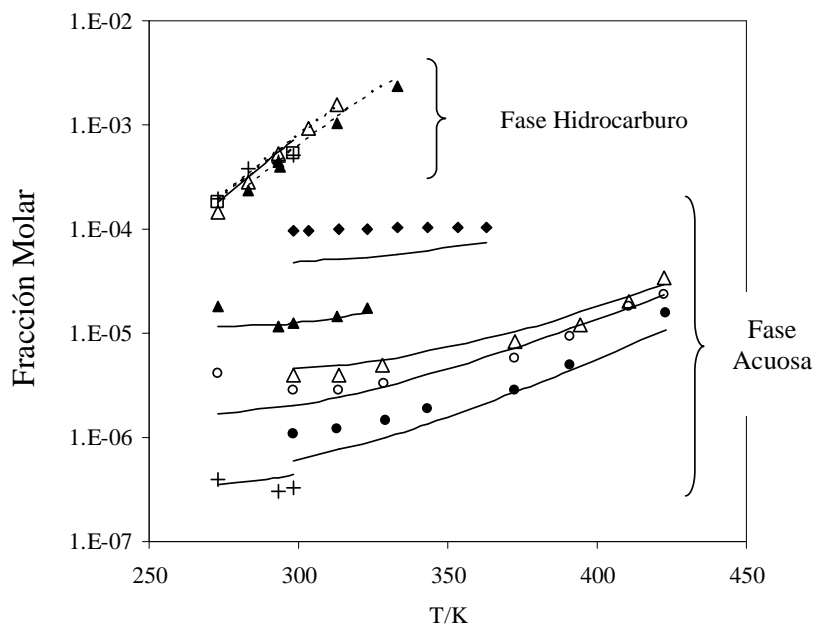


Figura IV.2 Solubilidad mutua agua + alcanos. Datos experimentales: Mokraoui y col., (2007); Maczynski y col., (2004). (◆) iso-butano, (○) 2-metilpentano, (▲) 2-metilbutano, (△) 2,3-dimetilbutano, (●) 3,3-dimetilpentano, (+) iso-octano y (□) 2,2,5-trimetilhexano. Líneas continuas: correlación GCA-EoS. Líneas discontinuas: predicción GCA-EoS.

IV.3.2 Sistemas binarios: alcanos ramificados + alcoholes

En este caso, los datos de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido se encuentran disponibles para correlacionar los parámetros del modelo. La Tabla IV.6 muestra los desvíos promedio de la ecuación GCA-EoS para cada sistema incluido en el banco de datos. La Figura IV.3 muestra los resultados de las correlaciones del equilibrio líquido-vapor para el sistema binario etanol + iso-octano en el rango de temperaturas 298-349.15 K.

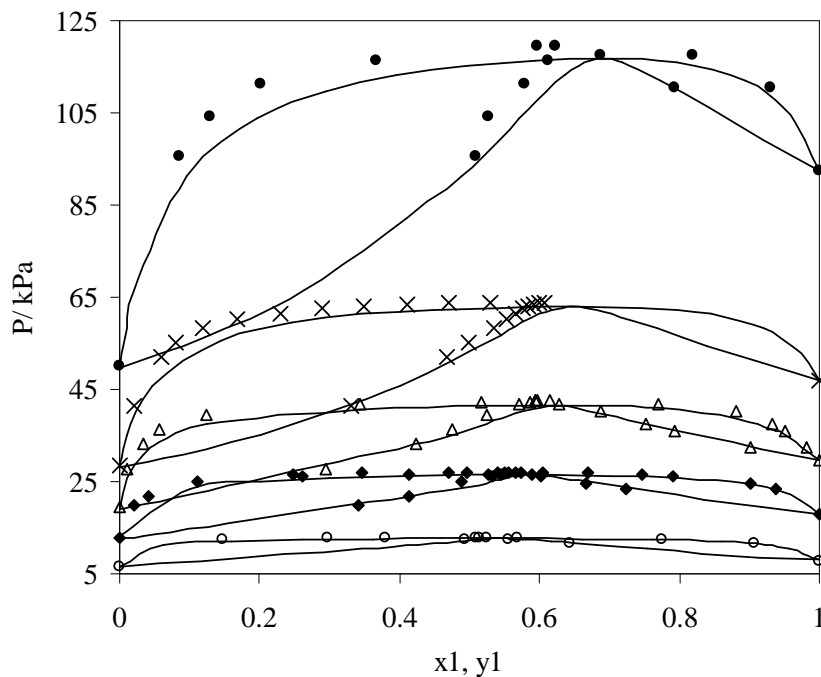


Figura IV.3 Equilibrio líquido-vapor del sistema etanol (1) + iso-octano (2). Datos experimentales: Kretschmer y col., (1948); Ratcliff y Chao, (1969); Kudryavtseva y col., (1971); Oha y col., (2009): (○) 298,15 K, (◆) 313,15 K, (Δ) 323,15 K, (x) y 333,15K (●) 349,15K. Líneas continúa: correlación GCA-EoS.

El iso-octano es un componente importante de la gasolina. Las predicciones de ELV de mezclas etanol + iso-octano permiten estudiar las pérdidas de gasolina por evaporación, debido a la adición de bioetanol. El modelo correlaciona con precisión la mayor parte de los datos, a excepción de la isoterma de 349.15K, para la cual se obtienen mayores desviaciones. Los datos experimentales muestran que la composición de etanol en el azeótropo aumenta con la temperatura, a excepción de la isoterma a 349.15K, y el modelo no predice la inflexión en la composición azeotrópica.

La Figura IV.4 muestra el equilibrio líquido-líquido de los sistemas metanol + alcanos ramificados. La Figura IV.4a presenta la solubilidad de varios alcanos en

metanol a presión atmosférica, mientras que la Figura V.4b ilustra el efecto de la presión sobre la solubilidad mutua del sistema binario metanol + iso-octano. En el primer caso se obtiene una buena correlación para todos los compuestos, con excepción del 3-metil-heptano. Por otro lado, el modelo es capaz de correlacionar el cambio de la solubilidad mutua metanol + iso-octano con cambios en la presión en el rango de 50-40 MPa.

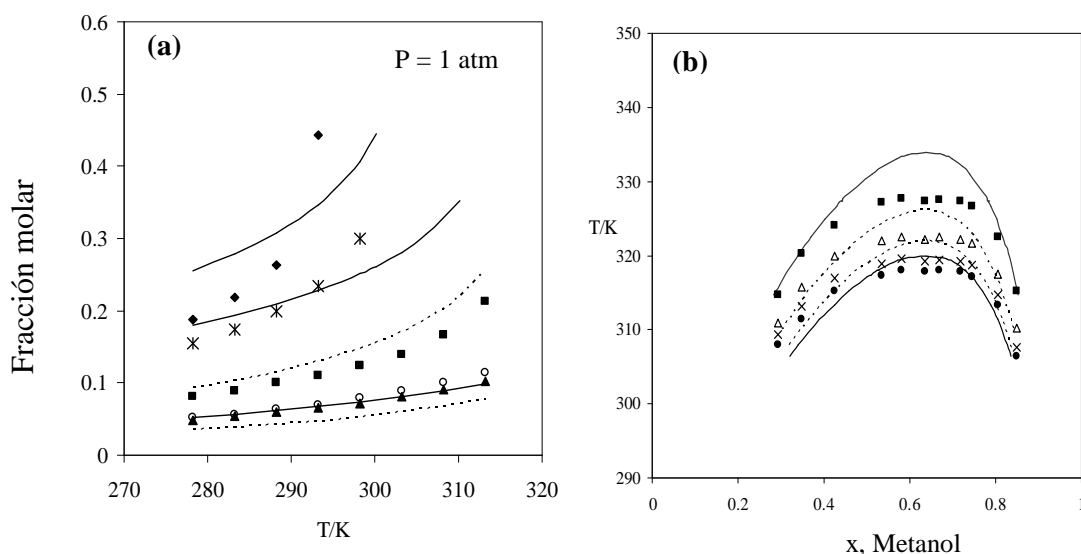


Figura IV.4 (a) Solubilidad de alcanos ramificados en metanol. Datos experimentales: Kiser y col., (1964) (◆) 2,3-dimetilbutano, (*) 3-metilpentano, (■) iso-octano, (○) 3- metilheptano y (▲) 2,2,5-trimetilhexano. **(b)** Solubilidad mutua de metanol + iso-octano. Datos experimentales: Becker y Delters, (1990) (●) 5 MPa, (x) 10MPa, (Δ) 20MPa y (■) 40MPa. Líneas continuas: correlación GCA-EoS. Líneas discontinuas: predicción GCA-EoS.

IV.3.3 Sistemas binarios: alcoholes ramificados + agua

El último conjunto de sistemas binarios estudiados en este capítulo son las mezclas de agua y alcoholes ramificados. Al igual que los binarios agua + alcanos ramificados, la solubilidad de los alcoholes ramificados en la fase acuosa disminuye significativamente a medida que aumenta su peso molecular.

Es interesante destacar que los dos alcoholes más pesados estudiados (3,3,5-trimetil-1-hexanol y 3,5,5-trimetil-1-hexanol) son isómeros configuracionales. Para un método a contribución de grupos estos compuestos son indistinguibles. En consecuencia, los términos a contribución grupal atractivo y de asociación de GCA-EoS son idénticos. Sin embargo, la contribución repulsiva es la responsable de distinguir entre isómeros

configuracionales, a través del valor de d_c de cada uno de los alcoholes, las diferencias en la solubilidad de ambos compuestos en el agua (Figura IV.5).

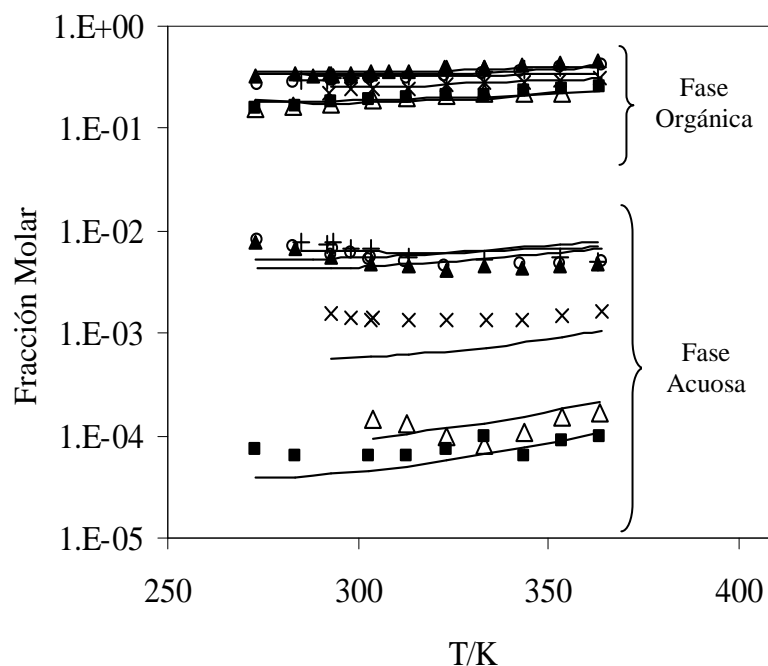


Figura IV.5 Equilibrio líquido-líquido para el sistema agua + alcoholes ramificados. Datos experimentales: Góral y col., (2006), (+) 2,2-dimetil-propanol, (o) 2-metil-1-butanol, (▲) 3-metil-1-butanol, (x) 2-metil-1-pentanol, (Δ) 3,3,5-trimetil-1-hexanol y (■) 3,5,5-trimetil-1-hexanol. Líneas continuas: correlación GCA-EoS.

IV.3.4 Sistemas ternarios: alcanos ramificados + alcohol + agua

Los datos experimentales disponibles en la literatura son abundantes para el caso particular de las mezclas etanol + iso-octano + agua (Wagner y Sander, (1995); Peschke y Sandler, (1995); Huber y col., (1972); Nowakowska y col., (1956)). En nuestro conocimiento, no hay datos similares disponibles en la literatura para otros alcanos ramificados. El ternario etanol + iso-octano + agua es un sistema clave para estudiar el comportamiento de fases de los blends gasolina / bioetanol con agua. La representación con precisión de la fase acuosa es importante desde el punto de vista ambiental, mientras que la solubilidad del agua en la fase orgánica es importante para cuantificar su efecto sobre las propiedades físico-químicas del blend. El coeficiente de partición del etanol entre las fases orgánica y acuosa es otra propiedad importante y difícil de evaluar.

En el Capítulo III se encontró que, para las mezclas de alcanos lineales con agua y alcoholes, la ecuación GCA-EoS no fue capaz de predecir los coeficientes de partición y la curva binodal en la región del plait point con los parámetros optimizados a partir de datos binarios. La misma limitación se encontró para el caso del iso-octano. Por esta razón, los datos experimentales del ternario a 278K (Wagner y Sander, (1995)) y 313K (Wagner y Sander, (1995)) fueron incluidos en la optimización de los parámetros. La Figura IV.6 muestra el diagrama ternario del sistema iso-octano + etanol + agua a 278 K con la correlación GCA-EoS.

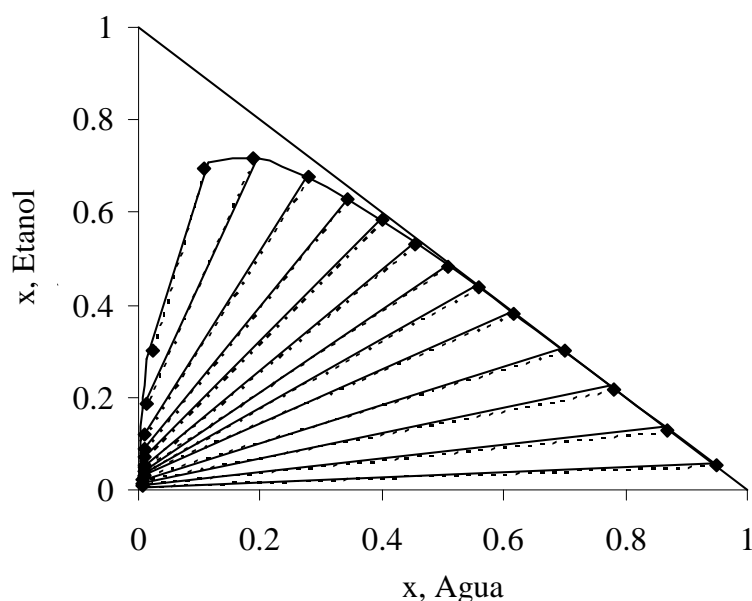


Figura IV.6 Sistema ternario agua (1) + etanol (2) + 2,2,4-trimetilpentano (3) a presión atmosférica y 278.15K. Datos experimentales: Wagner y Sander, (1995) (♦ y líneas discontinuas de unión). Líneas continuas: correlación GCA-EoS.

Por otro lado, la Figura IV.7 muestra los coeficientes de partición del agua y del etanol predichos por el modelo GCA-EoS a 273 y 298 K, junto con los datos experimentales correspondientes. Para la isoterma a 298K los datos experimentales son abundantes pero dispersos. Las predicciones del modelo siguen los datos experimentales medidos por Huber y col., (1972) y Nowakowska y col., (1956). Los datos reportados por Peschke y Sandler, (1995) no concuerdan con ambos autores y entonces no fueron incluidos en la figura. El hecho de que los dos coeficientes de partición siguen los datos experimentales cerca del valor límite (plait point), significa que el modelo predice

correctamente no sólo el coeficiente de partición, sino también la curva de binodal en la región del plait point.

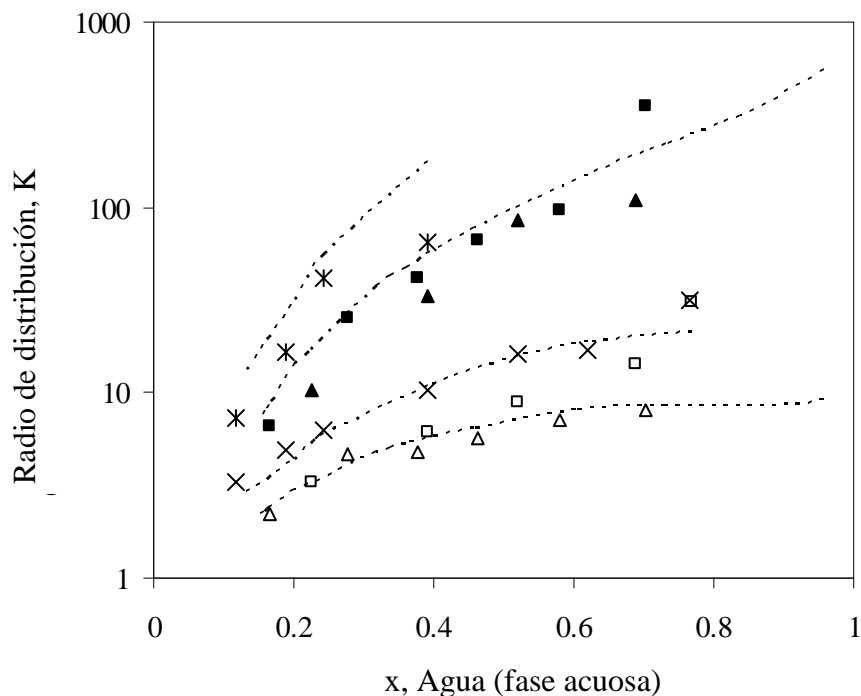


Figura IV.7 ELL sistema ternario etanol + agua + 2,2,4-trimetilpentano. Coeficientes de distribución de etanol y agua a 273K (*,x) y a 298K (□,■,Δ,▲) ambos a presión atmosférica. Símbolos □,Δ,x: Coeficiente de distribución del etanol. Símbolos ■,▲,*: Coeficiente de distribución del agua. Datos experimentales: (□, ■) (Nowakowska y col., (1956)), (Δ, ▲) (Huber y col., (1972)) a 298K y (*, x) (Nowakowska y col., (1956)) a 273K. Líneas discontinuas: predicción GCA-EoS.

IV.4 Referencias

- Andreatta, A.; Foco, G.; Pereda, S.; Bottini, S.B. (2007) *Proceedings I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids – PROSCIBA 2007, Argentina, April.*
- Andreatta, A.E.; Bottini, S.B.; Florusse, L.J.; Peters, C.J. (2007) Phase equilibria of dimethyl sulfoxide (DMSO) + carbon dioxide, and DMSO + carbon dioxide + water mixtures, *J. Supercrit. Fluids*, 42, 60–68.
- Andreatta, A.E.; Casás, L.M.; Hegel, P.; Bottini, S.B.; Brignole, E.A. (2008) Phase Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate, Glycerol, and Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 5157-5164.

- Andreatta, A.E.; Lugo, R.; De Hemptinne, J.-C.; Brignole, E.A.; Bottini, S.B. (2010) Phase equilibria modeling of biodiesel related mixtures using the GCA-EoS model, *Fluid Phase Equilib.*, 296, 75–81.
- Aucejo, A.; Loras, S.; Munoz, R.; Ordonez, L. (1999) Isobaric vapor–liquid equilibrium for binary mixtures of 2-methylpentane+ethanol and +2-methyl-2-propanol, *Fluid Phase Equilib.*, 156, 173–183.
- Becker, P.J.; Delters, U.K. (1990) Liquid-liquid phase equilibria in the methanol + 2,2,4-trimethylpentane and methanol + methylcyclopentane systems at pressures from 5 to 120 Mpa, *J. Chem. Eng. Data*, 35, 449–453.
- Berro, C.; Neau, E.; Rogalski, M. (1987) Vapour-liquid equilibrium of the systems 1-propanol-2,2,4-trimethylpentane and 2-propanol-n-hexane, *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures*, Ser. A, 2, 90.
- Bondi, A.J. (1964) van der Waals Volumes and Radii, *Phys. Chem.*, 68, 441–451.
- Bottini, S.B.; Fornari, T.; Brignole, E.A. (1999) Phase equilibrium modelling of triglycerides with near critical solvents, *Fluid Phase Equilib.*, 158–160, 211–218.
- Budantseva, L.S.; Lesteva, T.M.; Nemtsov, M.S. (1975) Liquid-vapor equilibria in systems comprising methanol and C5 Hydrocarbons of different classes, *Zh. Fiz. Khim.*, 49, 1844 (Dechema Data Series).
- Carnahan, N.F.; Starling, K.E. (1969) Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres, *J. Chem. Phys.*, 51, 635–636.
- Chapman, W.G.; Gubbins, K.E.; Jackson, G.; Radosz, M. (1989) SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids, *Fluid Phase Equilib.* 52, 31–38.
- Danner, R.P.; Gess, M.A. (1990) A data base standard for the evaluation of vapor-liquid-equilibrium models, *Fluid Phase Equilib.*, 56, 285–301.
- DIPPR801-Database (1998) *Thermophysical Properties Database*.
- Espinosa, S.; Fornari, T.; Bottini, S.B.; Brignole, E.A. (2002) Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model, *J. Supercrit. Fluids*, 23, 91–102.
- Fredenslund, A.; Jones, R.L.; Prausnitz, J.M. (1975) Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.*, 21, 1086–1099.
- Garriga, R.; Perez, P.; Valero, J.; Gracia, M. (1994) Vapour pressures at several temperatures and excess functions of *n*-butanol with 2,2-dimethylbutane and with 2,3-dimethylbutane at 298.15 K, *Fluid Phase Equilib.*, 102, 85–95.

- Garriga, R.; Sanchez, F.; Perez, P.; Valero, J.; Gracia, M. (1994) Vapour pressures at several temperatures and excess functions at 298.15 K of *n*-butanol + 2-methylpentane, and + 3-methylpentane, *Fluid Phase Equilib.*, 101, 227–236.
- Góral, M.; Oracz, P.; Skrzecz, A.; Bok, A.; Maczynski, A. (2003) Recommended Vapor–Liquid Equilibrium Data. Part 2: Binary Alkanol–Alkane Systems, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 32, (4), 1429–1472.
- Góral, M.; Wisniewska-Gocłowska, B.; Maczynska, A. (2006) Recommended Liquid–Liquid Equilibrium Data. Part 4. 1-Alkanol–Water Systems, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35, (3), 1391–1414.
- Grenner, A.; Tsivintzelis, I.; Economou, I.G.; Panayiotou, C.; Kontogeorgis, G.M. (2008) Evaluation of the Nonrandom Hydrogen Bonding (NRHB) Theory and the Simplified Perturbed-Chain–Statistical Associating Fluid Theory (sPC-SAFT). 1. Vapor–Liquid Equilibria, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 5636–5650.
- Gros, H.P.; Bottini, S.B.; Brignole, E.A. (1996) A group contribution equation of state for associating mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, 116, 537–544.
- Hegel, P.; Andreatta, A.; Pereda, S.; Bottini, S.; Brignole, E.A. (2008) High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents, *Fluid Phase Equilib.*, 266, 31–37.
- Heintz, A.; Dolch, E.; Lichtenthaler, R.N. (1986) New experimental VLE-data for alkanol/alkane mixtures and their description by an extended real association (ERAS) model, *Fluid Phase Equilib.*, 27, 61–79.
- Huber, G.W.; Iborra, S.; Corma, A. (2006) Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chem. Rev.*, 106, 4044–4098.
- Huber, J.F.K.; Meijers, C.A.M.; Hulsman, J.A.R.J. (1972) Prediction of partition coefficients in liquid-liquid systems and its experimental verification for steroids by static and chromatographic measurements, *Anal. Chem.*, 44, 111–116.
- Kirby, C.E.; Van Winkle, M. (1970) Vapor-liquid equilibria: 2,3-dimethylbutane-methanol and 2,3-dimethylbutane-methanol-chloroform systems, *J. Chem. Eng. Data*, 15, 177–182.
- Kiser, R.W.; Johnson, G.D.; Sheltar, M.D. (1961) Solubilities of Various Hydrocarbons in Methanol, *J. Chem. Eng. Data*, 6, 338–341.
- Kontogeorgis, G.M.; Voutsas, E.; Yakoumis, I.; Tassios, D.P. (1996) An equation of state for associating fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4310–4318.

- Kretschmer, C.; Nowakowska, J.; Wiebe, R. (1948) Densities and. LVE of the system ethanol-isooctane between 0 and. 50°C, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1785–1790.
- Kudryavtseva, L.S.; Viit, Kh.Kh.; Eizen, O.G. (1971) *Zh. Fiz. Khim.*, 45, 1061 (Dechema Data Series).
- Laavi, H.; Uusi-Kyyn P.; Pokki, J.-P.; Pakkanen, M.; Alopaeus, V.J. (2008) Vapor–Liquid Equilibrium for the Systems 2-Methylpropane + Methanol, + 2-Propanol, + 2-Butanol, and + 2-Methyl-2-propanol at 364.5 K, *Chem. Eng. Data*, 53, 913–918.
- Maczynski, A.; Wisniewska-Gocłowska, B.; Góral, M. (2004) Recommended Liquid–Liquid Equilibrium Data. Part 1. Binary Alkane–Water Systems, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 33, 549–577.
- Mansoori, G.A.; Leland Jr., T.W. (1972) Statistical thermodynamics of mixtures. A new version for the theory of conformal solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 2, (68), 320–344.
- Michelsen, M.L.; Hendriks, E.M. (2001) Physical properties from association models, *Fluid Phase Equilib.*, 180, 165–174.
- Mokraoui, S.; Coquelet, C.; Valtz, A.; Hegel, P.E.; Richon, D. (2007) New Solubility Data of Hydrocarbons in Water and Modeling Concerning Vapor–Liquid–Liquid Binary Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 9257–9262.
- Nowakowska, J.; Kretschmer, C.B.; Wiebe, R. (1956) Ethyl Alcohol-Water with 2,2,4-Trimethylpentane and with 1-Octene at 0° and 25° C, *J. Chem. Eng. Data*, 1, 42–45.
- Oha, J.-H.; Hwangb, I.-C.; Parkb, S.-J. (2009) Isothermal vapor–liquid equilibrium at 333.15 K and excess molar volumes and refractive indices at 298.15 K for the mixtures of *di*-methyl carbonate, ethanol and 2,2,4-trimethylpentane, *Fluid Phase Equilib.*, 276, 142–149.
- Ouni, T.; Zaytseva, A.; Uusi-Kyyny, P.; J.-P. Pokki, Aittamaa, J. (2005) Vapour–liquid equilibrium for the 2-methylpropane + methanol, +ethanol, +2-propanol, +2-butanol and +2-methyl-2-propanol systems at 313.15 K, *Fluid Phase Equilib.*, 232, 90–99.
- Pereda, S.; Rovetto, L.; Bottini, S.; Brignole, E.A. (2006) Phase-equilibrium modeling in the hydrogenation of vegetable oils and derivatives, *JACOS*, 83, 461–467.
- Peschke, N.; Sandler, S.I. (1995) Liquid-Liquid Equilibria of Fuel Oxygenate + Water + Hydrocarbon Mixtures. 1, *J. Chem. Eng. Data*, 40, 315–320.
- Ratcliff, G.A.; Chao, K.-C. Can. (1969) Prediction of thermodynamic properties of polar mixtures by a group solution model, *J. Chem. Eng.*, 47, 148-153. (Dechema Data Series).

- Rihko-Struckmann, L.K.; Linnekoski, J.A.; Krause, A.O.I.; Pavlov, O.S. (2000) Vapor–Liquid and Chemical Reaction Equilibria in the Synthesis of 2-Methoxy-2-methylbutane (TAME), *J. Chem. Eng. Data*, 45, 1030–1035.
- Sánchez, F.A.; Mohammadi, A.H.; Andreatta, A.; Pereda, S.; Brignole, E.A.; Richon, D. (2009) Phase Behavior Modeling of Alkyl Amine + Hydrocarbon and Alkyl Amine + Alcohol Systems Using a Group Contribution Associating Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 7705–7712.
- Sánchez, F.A.; Soria, T.M.; Pereda, S.; Mohammadi, A.H.; Richon, D.; Brignole, E.A. (2010) 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, *Ing. Eng. Chem. Res.*, 49, 7085–7092.
- Sayegh, S.G.; Ratcliff, G.A. (1976) Excess Gibbs energies of binary systems of isopentanol and n-pentanol with hexane isomers at 25.deg.C: measurement and prediction by analytical group solution model, *J. Chem. Eng. Data*, 21, 71–74.
- Skjold-Jørgensen, S. (1988) 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, 110–118.
- Soria, T.M.; Sánchez, F.A.; Pereda, S.; Bottini, S.B. (2010) Modeling alcohol + water + hydrocarbon mixtures with the group contribution with association equation of state GCA-EoS, *Fluid Phase Equilib.*, 296, 116–124.
- Tan, S.P.; Adidharma, H.; Radosz, M. (2004) Generalized Procedure for Estimating the Fractions of Nonbonded Associating Molecules and Their Derivatives in Thermodynamic Perturbation Theory, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 203–208.
- Voutsas, E.C.; Yakoumis, I.V.; Tassios, D.P. (1999) Prediction of phase equilibria in water/alcohol/alkane systems, *Fluid Phase Equilib.*, 158–160, 151–163.
- Wagner, G.; Sander, S.I. (1995) Liquid-liquid equilibria of fuel oxygenate + water + hydrocarbon mixtures. 3. Effect of temperature, *J. Chem. Eng. Data*, 40, 1119–1123.
- Wen, C.-C.; Tu, C.-H. (2007) Vapor–liquid equilibria for binary and ternary mixtures of ethanol, 2-butanone, and 2,2,4-trimethylpentane at 101.3 kPa, *Fluid Phase Equilib.*, 258, 131–139.
- Wertheim, M. (1984) Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics, *J. Stat. Phys.*, 35, 19–47.

- Wertheim, M. (1986) Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites, *J. Stat. Phys.*, 42, 459–492.
- Yakoumis, I.V.; Kontogeorgis, G.M.; Voutsas, E.C.; Tassios, D.P. (1997) Vapor-liquid equilibria for alcohol/hydrocarbon systems using the CPA Equation of State, *Fluid Phase Equilib.*, 130, 31–47.
- Yasuda, M.; Kawade, H.; Katayama, T. (1975) Vapor-liquid *and* liquid-liquid equilibria for binary *and* ternary systems containing methanol, *Kakaku Kogaku Ronbunshu*, 1, 172-176 (Dechema Data Series).
- Zabaloy, M.; Gros, H.; Bottini, S.; Brignole, E.A. (1994) Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Binaries Isobutane-Ethanol, Isobutane-1-Propanol, and Propane-Ethanol, *J. Chem. Eng. Data*, 39, 214–218.
- Zabaloy, M.S.; Mabe, G.D.B.; Bottini, S.B.; Brignole, E.A. (1993) Vapor liquid equilibria in ternary mixtures of water-alcohol-non polar gases, *Fluid Phase Equilib.*, 83, 159–166.

CAPITULO V: MODELADO TERMODINAMICO DE SISTEMAS HIDROCARBURO AROMATICO + 1-ALCOHOL + AGUA

V.1 Introducción

Los hidrocarburos aromáticos están presentes en distinta concentración en los combustibles fósiles y su presencia tiene un marcado efecto en la estabilidad de las mezclas de estos combustibles con los biocombustibles, por lo que resulta importante analizar el comportamiento de estas mezclas.

Los hidrocarburos aromáticos son representados en la ecuación a contribución grupal original (Skjold-Jorgensen, 1988) por los grupos funcionales indicados en la Tabla V.1.

Tabla V.1 Grupos funcionales característicos de los hidrocarburos aromáticos

ACH	Carbono del anillo aromático
AC	Carbono aromático sustituido
ACCH ₃	Carbono aromático unido a un radical metilo (ej. tolueno)
ACCH ₂	Carbono aromático unido a un radical alquilo (ej. etilbenceno)

Las mezclas de hidrocarburos aromáticos con compuestos asociativos tales como agua y alcoholes, presentan solvatación entre los anillos aromáticos y los centros electropositivos de los grupos oxhidrilos. La existencia de este fenómeno ha sido demostrada por datos espectroscópicos (Suzuki y col., 1992; Brinkley y Gupta, 2001). Para poder representar adecuadamente las propiedades de estas mezclas, se hace entonces necesario utilizar modelos termodinámicos que tengan en cuenta la asociación molecular.

En trabajos previos de la literatura se han aplicado distintos modelos asociativos a la representación de este tipo de mezclas. Así por ejemplo, Folas y col., (2006) y Oliveira y col., (2007) aplicaron el modelo CPA (*cubic plus association*) al cálculo del equilibrio líquido-líquido de mezclas binarias agua + hidrocarburos aromáticos. Con este modelo se logra correlacionar muy bien la solubilidad del agua en la fase hidrocarburo, pero no se obtiene una descripción adecuada de la dependencia de la solubilidad de los hidrocarburos en la fase acuosa, con la temperatura. Resultados similares se observan en el trabajo de Tsivintzelis y col., (2008), en el que se aplican los modelos sPC-SAFT

(*simplified perturbed chain*) y NRHB (*nonrandom hydrogen bonding*). Por su parte Folas y col., (2006) y Grenner y col., (2007) estudiaron condiciones de equilibrio entre fases de mezclas binarias alcohol + hidrocarburo aromático utilizando, respectivamente, las ecuaciones CPA y sPC-SAFT. En ambos trabajos se desprecia la solvatación entre el anillo aromático y los grupos oxidrilo, a pesar de la evidencia experimental sobre su existencia, demostrada por Brinkley y Gupta, (2001) mediante espectroscopía FTIR.

V.2 Parametrización de la ecuación GCA-EoS

La extensión de la ecuación de estado a contribución grupal GCA-EoS al tratamiento de mezclas de hidrocarburos aromáticos con compuestos asociativos, ha sido realizada por el Ing. Francisco Sánchez en el marco de la Tesis Doctoral que está desarrollando en el grupo de Termodinámica de Procesos de PLAPIQUI bajo la dirección de los Dres. Esteban Brignole y Selva Pereda. Una publicación reciente (Sánchez y col., 2011) muestra los resultados alcanzados. Esta tarea de parametrización fue realizada sobre la base de los parámetros obtenidos previamente para los sistemas agua+alcoholes+hidrocarburos realizada en el marco de la presente tesis.

Las Tablas V.2 y V.3 contienen, respectivamente, los parámetros de grupo puro y de interacción binaria determinadas por Sánchez y col. (2011), mientras que en la Tabla V.4 se informan los parámetros del término asociativo (volumen y energía de asociación) que representan la solvatación del anillo aromático, con el agua y con los alcoholes.

Tabla V.2 Parámetros de grupo puro (Sánchez y col., 2011)

i	q_i	T_i[*] [K]	g_i[*] [atm.cm ⁶ mol ⁻²]	g_i['] [atm.cm ⁶ mol ⁻²]	g_i^{''} [atm.cm ⁶ mol ⁻²]
ACH/AC	0.400/0.285	600	723210	-0.606	0
ACCH ₃ /ACCH ₂	0.968/0.660	600	506290	-0.8013	0

Tabla V.3 Parámetros de interacción binaria

Grupo		k_{ij}^*	k_{ij}'	α_{ij}	α_{ji}
i	j				
CH ₃ /CH ₂ /CH ₃ CH	ACH	1.041	0.0944	0.3915	0.3915
	ACCH ₃ /ACCH ₂ /ACCH	0.9752	0	0	0
H ₂ O	ACH [∞]	0.91	-0.056	2	4
	ACCH ₃ [∞]	1.04	0	0	0
	ACCH ₂ [∞]	1.15	0	0	0
	ACH	0.95	-0.0869	6	0
CH ₃ OH	ACCH ₃	1	-0.072	3	9
	ACH	0.9523	-0.05	0.1	0.2
C ₂ H ₅ OH	ACCH ₃ / ACCH ₂	1.01	0	1	0
	ACH	0.9572	-0.05	0.1	0.1
CH ₂ OH	ACCH ₃ / ACCH ₂	1	0	1	0
	ACH	0.96	0	0	0
	ACCH ₃ /ACCH ₂ /ACCH	1.04	0	2	0

Tabla V.4 Parámetros de asociación cruzada

Grupo		ϵ_{ij} / k [K]	κ_{ij} [cm ³ mol ⁻¹]
i	j		
H ₂ O	AR	1760	0.230
OH	AR	1740	0.300

AR: anillo aromático

Al igual que con los alcanos, los parámetros de interacción reportados en la Tabla V.3 para los grupos funcionales ACH[∞], ACCH₃[∞] y ACCH₂[∞], deben aplicarse para representar las bajas solubilidades mutuas de las mezclas agua + hidrocarburos aromáticos.

V.3 Correlaciones y predicciones de la ecuación GCA-EoS

Las figuras que siguen muestran algunos de los resultados obtenidos por Sánchez y col., (2011) en la correlación y predicción de las condiciones de equilibrio entre fases de mezclas de hidrocarburos aromáticos con agua y con alcoholes, que resultan de interés para el estudio de propiedades de blends alcohol + nafta.

Las Figuras V.1 y V.2 muestran la capacidad de la ecuación GCA-EoS para representar la solubilidad mutua de mezclas binarias entre distintos hidrocarburos aromáticos y agua.

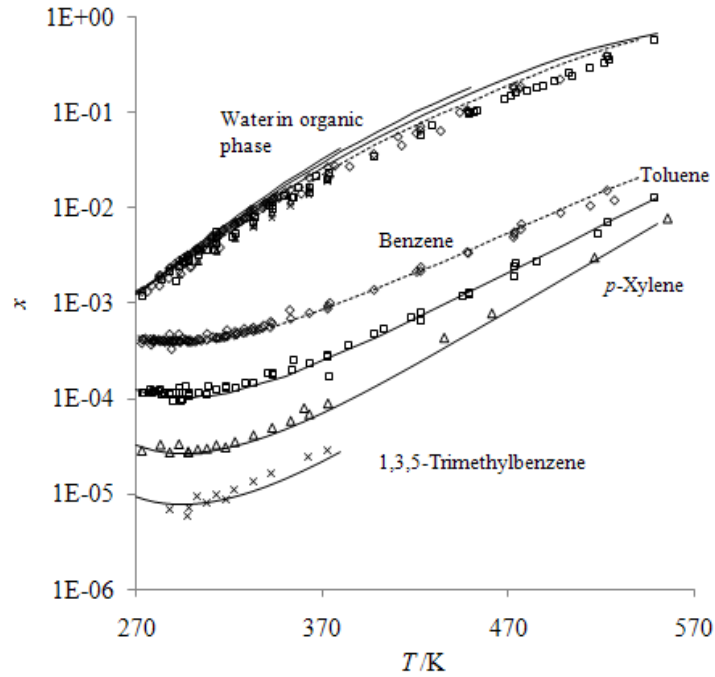


Figura V.1 Solubilidades mutuas de benceno e hidrocarburos metil-aromáticos con agua (Sánchez y col., 2011). Datos experimentales: Góral y col., 2004 (\diamond) benceno, Jou y Mather, 2003 (\square) tolueno, (\triangle) *p*-xileno y Valtz y col., 2007 y Pryor y Jentoft, 1961 (\times) 1,3,5-trimetilbenceno. Líneas discontinuas: correlación GCA-EoS. Líneas continuas: predicciones GCA-EoS.

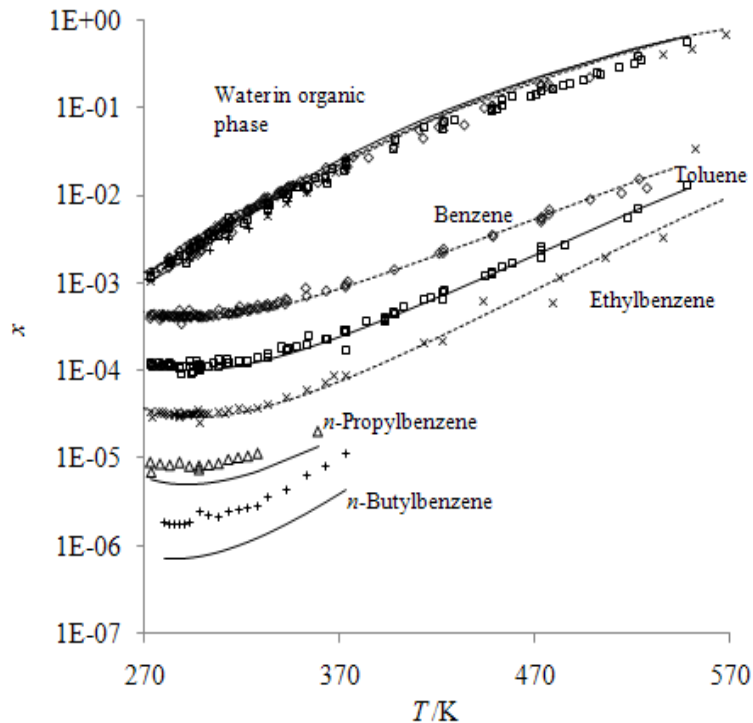


Figura V.2 Solubilidades mutuas de hidrocarburos alquil-aromáticos + agua (Sánchez y col., 2011). Datos experimentales: (-) Góral y col., 2004; (\diamond) Jou y Mather, 2003; (\times) Valtz y col., 2007; (\diamond) benceno, (\square) tolueno, (\times) etilbenceno, (\triangle) *n*-propilbenceno y *n*-butilbenceno Heidman y col. 1985. Líneas discontinuas: correlación GCA-EoS. Líneas continuas: predicción GCA-EoS.

La Figura V.3 muestra la correlación y predicción del equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias de metanol (3a) y etanol (3b) con hidrocarburos aromáticos. Por otro parte, la Figura V.4 muestra la predicción del equilibrio del sistema binario tolueno +1-butanol. El modelo predice con precisión el comportamiento de las fases y la ubicación de los azeótropos.

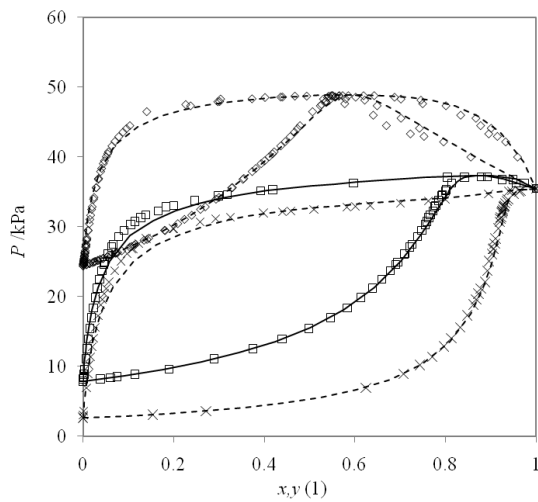


Figura V.3a Equilibrio líquido-vapor a 313 K del sistema binario metanol (1) + (◊) benceno, (◐) tolueno y (×) *p*-xileno. Símbolos: datos experimentales (Oracz y Kolasinska, 1987). Líneas discontinuas: correlación GCA-EoS. Líneas continuas: predicción GCA-EoS (Sánchez y col., 2011)

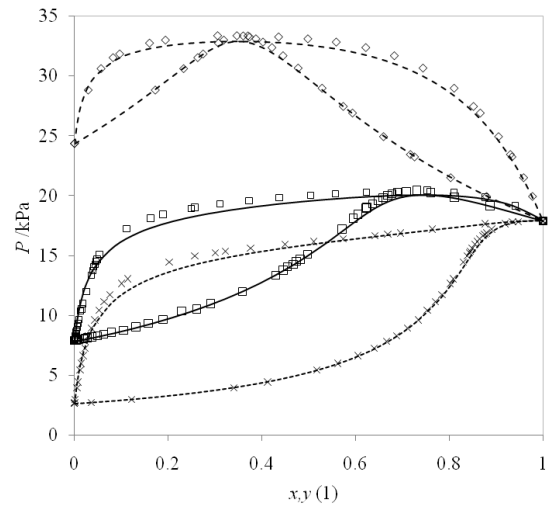


Figura V.3b Equilibrio líquido-vapor a 313 K del sistema binario etanol (1) + (◊) benceno, (◐) tolueno y (×) *p*-xileno. Símbolos: datos experimentales (Oracz y Kolasinska, 1987). Líneas discontinuas: correlación GCA-EoS. Líneas continuas: predicción GCA-EoS (Sánchez y col., 2011)

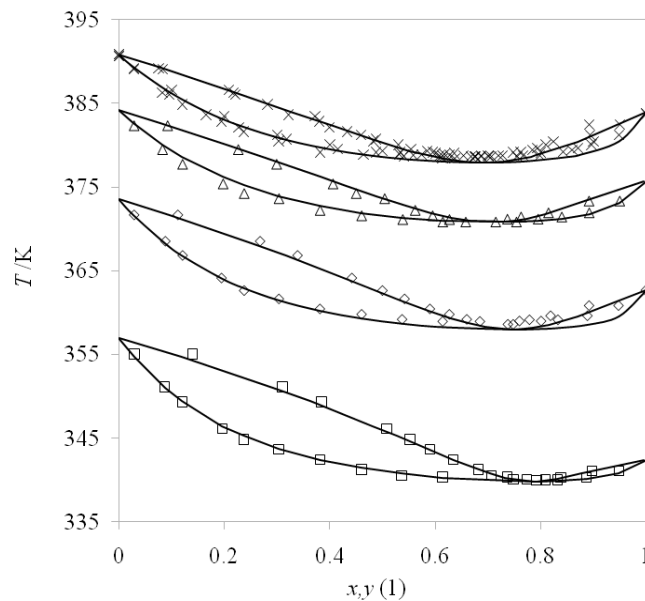


Figura V.4 Equilibrio líquido-vapor del sistema binario tolueno (1) + 1-butanol (2). Símbolos: datos experimentales: Gorbunov, 1968; Gropsianu 1957; Mann y Shemilt, 1963, a (◐) 27 kPa, (◊) 53 kPa, (△) 80 kPa y (×) 100 kPa. Líneas continuas: predicción GCA-EoS.

Las Figuras V.5a y V.5b muestran resultados del cálculo del equilibrio líquido-líquido de los sistemas ternarios agua + etanol + benceno y agua + etanol + tolueno, representados por los coeficientes de partición del etanol y del agua a las temperaturas de 298K, 328K y 337K.

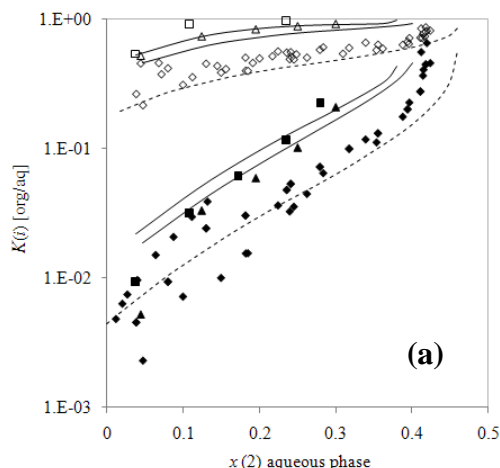


Figura V.5a: Coeficientes de partición, K_i del sistema agua (1) + etanol (2) + benceno (3) a (\diamond) 298, (Δ) 328 y (\square) 337K. Símbolos llenos: K_1 ; símbolos vacíos: K_2 . Datos experimentales: Taylor, 1897; Washburn 1931; Vateressian, 1936; Bancroft, 1942; Chang, 1953. Líneas discontinua y continua: correlación y predicción respectivamente.

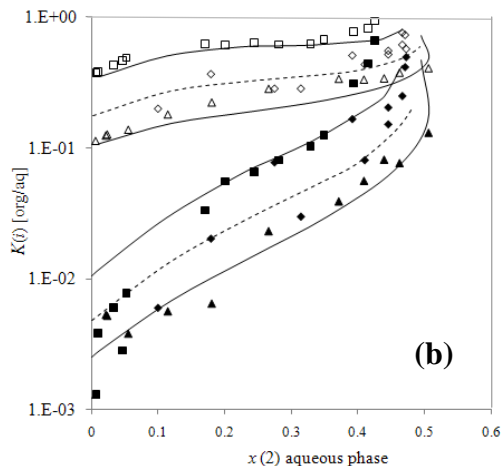


Figura V.5b: Coeficientes de partición, K_i del sistema agua (1) + etanol (2) + tolueno (3) a (\square) 278, (\circ) 298 y (\square) 323K. Símbolos llenos: K_1 ; símbolos vacíos: K_2 . Datos experimentales: Ricna, 1989; Mondain-Monvall, 1940 y Letcher, 1992. Líneas discontinua y continua: correlación y predicción respectivamente.

Finalmente, en la Figura V.6 se pueden observar las predicciones GCA-EoS de la curva binodal (6a) y de los coeficientes de partición (6b) del sistema agua + 1-butanol + tolueno a 298K. Este sistema resulta también de interés, por la potencial aplicación del butanol como biocombustible.

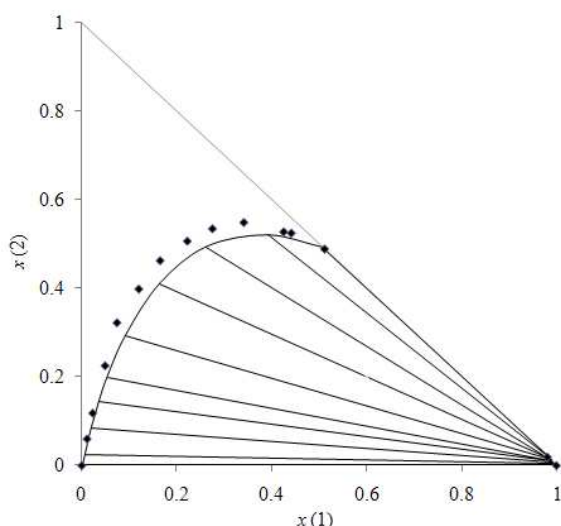


Figura V.6a: Equilibrio líquido-líquido del sistema ternario agua (1) + 1-butanol (2) + tolueno (3) a 298K. Símbolos: curva binodal experimental (Letcher, 1992). Líneas continuas: predicción GCA-EoS.

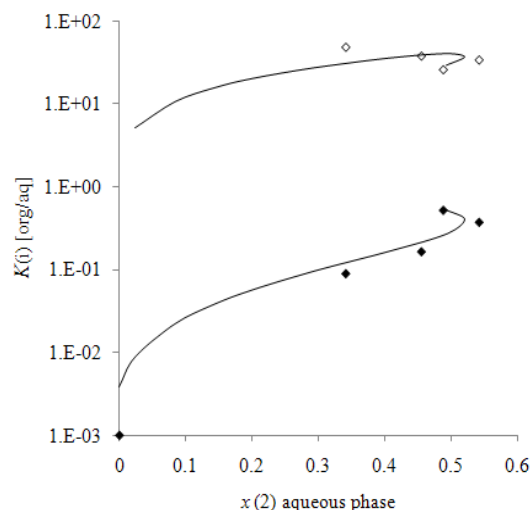


Figura V.6b: Coeficientes de partición de agua (♦) y butanol (□) en el sistema ternario agua (1) + 1-butanol (2) + tolueno (3). Puntos: datos experimentales: Letcher, (1992). Líneas continuas: predicción GCA-EoS.

V.4 Referencias

- Bancroft, W.D.; Hubbard, S.D. A new method for determining dineric distribution (1942) *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 347-353.
- Brinkley, R.L.; Gupta R.B. (2001) Hydrogen bonding with aromatic rings, *AIChE J.*, 47, 948-953.
- Chang, Y.-C.; Moulton, R.W. (1953) Quaternary liquid system with two immiscible liquid pairs, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2350-2361.
- Folas, G.K., Kontogeorgis, G.M.; Michelsen, M.L.; Stenby E.H. (2006) Application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to complex mixtures with aromatic hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1527-1538.
- Góral, M.; Wiśniewska-Goćłowska, B.; MaćZyński, A. (2004) Recommended liquid-liquid equilibrium data. Part 3. Alkylbenzene-water systems, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 33, 1159-1188.
- Gorbunov, A.N.; Susarev, M.P.; Balashova, I.M. (1968) Liquid-Vapor Equilibrium in the System Isobutyl Acetate-n-Butyl Alcohol-Toluene, *Zh. Prikl. Khim.*, 41, 312-318. (DECHEMA, Chemistry Data Series).
- Grenner, A.; Kontogeorgis, G.M.; von Solms, N.; Michelsen, M.L. (2007) Modeling phase equilibria of alkanols with the simplified PC-SAFT equation of state and generalized pure compound parameters, *Fluid Phase Equilib.*, 258, 83-94.

- Gropsianu, Z.; Kyri, J.; Gropsianu, R. (1957) *Studii si Cercetari Stiintifici. Ser. Stiinte Chim.*, 4, 73 (DECHEMA, Chemistry Data Series).
- Heidman, J.L.; Tsonopoulos, C.; Brady, C.J.; Wilson, G.M. (1985) High-temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. Part II: Ethylbenzene, ethylcyclohexane, and n-octane, *AIChE J.*, 31, 376-384.
- Jou, F.-Y.; Mather, A.E. (2003) Liquid-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Water + Benzene, Water + Toluene, and Water + p-Xylene from 273 K to 458 K, *J. Chem. Eng. Data*, 48, 750-752.
- Letcher, T.M.; Siswana, P.M. (1992) Liquid-liquid equilibria for mixtures of an alkanol + water + a methyl substituted benzene at 25°C, *Fluid Phase Equilib.*, 74,203-217.
- Mann, R.S.; Shemilt, L.W. (1963) Vapor-Liquid Equilibria at Atmospheric Pressure. I. 1-Butanol-Toluene System, *J. Chem. Eng. Data*, 8, 189-190.
- Mondain-Monval, P.I.; Quiquerez, J. (1940) *Bull. Soc. Chim. Fr. Mem.*, 7, 240-253.
- Oliveira, M.B.; Coutinho J.A.P.; Queimada, A.J. (2007) Mutual solubilities of hydrocarbons and water with the CPA EoS, *Fluid Phase Equilib.*, 258, 58-66.
- Oracz, P.; Kolasinska, G. (1987) Vapour-liquid equilibria-III. Total vapour pressure measurements for binary mixtures of methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol with benzene, toluene and p-xylene at 313.15K, *Fluid Phase Equilib.*, 35,253-278.
- Pryor, W.A.; Jentoft, R.E. (1961) Solubility of m- and p-Xylene in Water and in Aqueous Ammonia from 0° to 300° C, *J. Chem. Eng. Data.*, 6, 36-37.
- Ricna, K.; Matous, J.; Novak, J.P.; Kubicek, V. (1989) Liquid-liquid equilibrium in the water-ethanol-toluene system. Correlation of equilibrium data, *Collect. Czech. Chem. Com.*, 54, 586-601.
- Sanchez F.A., Pereda S., Brignole E.A. (2011) A SAFT group-contribution model. Extension to mixtures containing aromatic hydrocarbons and associating compounds, *Fluids Phase Equilib.*, 306, 112-123.
- Skjold-Jørgensen, S. (1988) 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, 110-118.
- Soria, T.M.; Sánchez, F.A.; Pereda, S.; Bottini, S.B. (2010) Modeling alcohol + water + hydrocarbon mixtures with the group contribution with association equation of state GCA-EoS, *Fluid Phase Equilib.*, 296, 116-124.
- Suzuki, S.; Green, P.G.; Bumgarner, R.E.; Dasgupta, S.; Goddard Iii, W.A.; Blake, G.A. (1992) Benzene forms hydrogen bonds with water, *Science*, 257, 942-945.

Taylor, S.F. (1897) Mass law studies, II, *J. Phys. Chem.*, 1, 461 - 473.

Tsivintzelis, I.; Grenner, A.; Economou, I.G.; Kontogeorgis, G.M. (2008) Evaluation of the Nonrandom Hydrogen Bonding (NRHB) Theory and the Simplified Perturbed-Chain-Statistical Associating Fluid Theory (sPC-SAFT). 2. Liquid-Liquid Equilibria and Prediction of Monomer Fraction in Hydrogen Bonding Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 5651-5659.

Valtz, A.; Coquelet, C.; Richon, D. (2007) Solubility data for toluene in various aqueous alkanolamine solutions, *J. Chem. Thermodyn.*, 39, 426-432.

Vateressian, K.A.; Fenske, M.R.; (1936) Liquid-liquid extraction, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 928-933.

Washburn, E.R.; Hnizda V.; Vold, R. (1931) A study of solutions of ethyl alcohol in benzene, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 3237-3244.

CAPITULO VI: MODELADO TERMODINAMICO DE SISTEMAS CICLOALCANOS, CICLOALCOHOLES Y AGUA

VI.1 Introducción

En este capítulo el modelo GCA-EoS se extiende a sistemas que contienen hidrocarburos cíclicos + alcoholes + agua, siendo esta información de gran importancia para la predicción del equilibrio entre fases de blends de combustible + biocombustibles, teniendo en cuenta la presencia de hidrocarburos nafténicos en los combustibles fósiles. Además, se incluye el estudio de alcoholes cíclicos.

En la literatura no se han publicado muchos trabajos sobre el equilibrio entre fases de mezclas binarias agua + cicloalcanos, agua + cicloalcoholes y alcoholes + cicloalcanos. Yakoumis y col., (1998) obtuvieron buenos resultados en el cálculo de las solubilidades mutuas entre ciclohexano, etilciclohexano y n-butilciclohexano con agua aplicando la ecuación de estado CPA (*Cubic Plus Association*). Utilizando este mismo modelo, Folas y col., (2005) correlacionaron satisfactoriamente los equilibrios líquido-vapor (ELV), líquido-líquido (ELL) y sólido-líquido (ESL) del sistema metanol + ciclohexano, mientras que Kontogeorgis y col., (2006) correlacionaron el ELV de los sistemas ciclohexano + etanol y ciclohexano + propanol.

Gramajo de Doz y col., (2005) realizaron mediciones experimentales de ELL a 283K y 313K del sistema de agua + etanol + reformado sintético, incluyendo en este último una mezcla de benceno, hexano, iso-octano y ciclohexano. Los datos fueron analizados con los modelos UNIFAC y UNIQUAC. En un trabajo posterior, Gramajo de Doz y col., (2010) analizaron el sistema ternario metanol + iso-octano + ciclohexano a 303K con los modelos NRTL, UNIQUAC y UNIFAC y utilizaron estos dos últimos modelos para predecir las composiciones de equilibrio del sistema cuaternario metanol + iso-octano + benceno + ciclohexano a 303K.

VI.2 Parametrización del modelo

Para la parametrización de estos sistemas se mantuvieron los mismos criterios que en capítulos anteriores; esto es, el objetivo es poder representar distintos tipos de equilibrio utilizando un único conjunto de parámetros.

En la ecuación a contribución grupal original (Skjold-Jorgensen, 1988) las cicloparafinas se representan a través de los grupos funcionales cyCH_2 y cyCH . La tabla de parámetros original no incluye ningún grupo funcional para representar a los alcoholes cíclicos. En esta versión del modelo los grupos funcionales cyCH_2 y cyCH tienen la misma energía por unidad de área ($g^* = 466550$; $g' = -0.6062$; $g'' = 0$) y cada uno tiene su propia área superficial ($q_{\text{cyCH}_2} = 0.54$ y $q_{\text{cyCH}} = 0.228$).

Como una primera aproximación, se utilizaron estos parámetros originales para analizar la capacidad predictiva de la ecuación GCA-EoS en el cálculo de las presiones de vapor de cicloparafinas puras y en la representación del equilibrio líquido-vapor (ELV) de sus mezclas con alcanos lineales. Como se trata de soluciones que contienen sólo grupos parafínicos, en este último caso los parámetros de interacción binaria resultan ideales y los parámetros de asociación son nulos. A excepción de la presión de vapor del ciclohexano y del metilciclohexano, que se representaron con buena exactitud, los resultados no fueron satisfactorios para los restantes sistemas analizados. Seguramente los buenos resultados obtenidos con el ciclohexano y el metilciclohexano se deban a que estos compuestos fueron utilizados en el trabajo original de Skjold-Jorgensen, (1988) para ajustar los parámetros energéticos de los grupos cyCH_2 y cyCH .







Utilizando el programa de cómputo GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) desarrollado por el grupo Gordon de la Universidad de Iowa (<http://www.msg.ameslab.gov/games>), se obtuvieron los ángulos de enlace carbono-carbono de las estructuras de los cicloalcanos de 4 a 8 átomos de carbono, correspondientes al mínimo de energía configuracional. La Tabla VI.1 muestra los resultados. La tabla contiene, a modo de comparación, el ángulo ideal del enlace tetraédrico (109.5°) correspondiente a la estructura de los alcanos lineales. Las diferencias observadas en el valor de los ángulos de enlace de los distintos cicloalcanos, permite suponer que el parámetro de área superficial q de los grupos funcionales cyCH_2 que los forman tendrá un valor distinto en cada cicloalcano.

Se procedió entonces a determinar el valor del área superficial del grupo cyCH_2 para cada estructura cíclica. Para ello se ajustaron datos de presión de vapor de ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano y ciclo-octano. En estos cálculos se mantuvo el valor originalmente propuesto por Skjold-Jorgensen, (1988) para la energía de superficie del grupo cyCH_2 . La Tabla VI.1 contiene los valores de q obtenidos durante

este proceso de parametrización. Resulta interesante observar que los ángulos de enlace del ciclohexano (111°) tienen un valor similar al de los alcanos lineales (109.5°), lo que validaría el uso de una misma área superficial para los grupos cyCH_2 y CH_2 .

Utilizando los valores de q del grupo cyCH_2 de cada cicloalcano, se puede calcular el área superficial de sus moléculas, tal como se muestra en la última columna de la Tabla VI.1

Tabla VI.1 Ángulo de enlace y parámetro de área del grupo $(\text{cyCH}_2)_{\text{cyCN}}$ en los cicloalcanos, q y área de van der Waals de la molécula

Ciclo-alcano	Estructura	Ángulos C-C-C	q	A_{vdW} Molécula
n-alcano		(NC-2) $\times 109.5^\circ \pm 0.05^\circ$	$q_{\text{Bondi}} = 0.540$	$\text{NC} \times 0.54$
ciclobutano		$4 \times 88^\circ \pm 0.3^\circ$	$q_{88} = 0.589^*$	$4 \times q_{88} = 2.356$
ciclopentano	 <i>conformación desarrollada</i>	$5 \times 104^\circ \pm 2^\circ$	$q_{104} = 0.560^*$	$5 \times q_{104} = 2.80$
ciclohexano	 <i>Barco</i> <i>Silla</i>	$6 \times 111^\circ \pm 0.2^\circ$	$q_{\text{CH}_2} = 0.540$	$6 \times q_{\text{CH}_2} = 3.24$
cicloheptano		$5 \times 114^\circ \pm 0.3^\circ$ y $2 \times 117.6^\circ$	$A_{\text{vdW}}/7 =$ $q_{\text{pred.}} = 0.532$	Interpolado 3.721
ciclooctano		$8 \times 115^\circ \pm 0.3^\circ$	$q_{115} = 0.524^*$	$8 \times q_{115} = 4.192$

Si se grafican las áreas superficiales versus el número de átomos de carbono de cada cicloalcano, se obtiene una línea recta (ver Figura VI.1) de fórmula:

$$A = 0.4593 \times \text{CN} + 0.506 \quad (1)$$

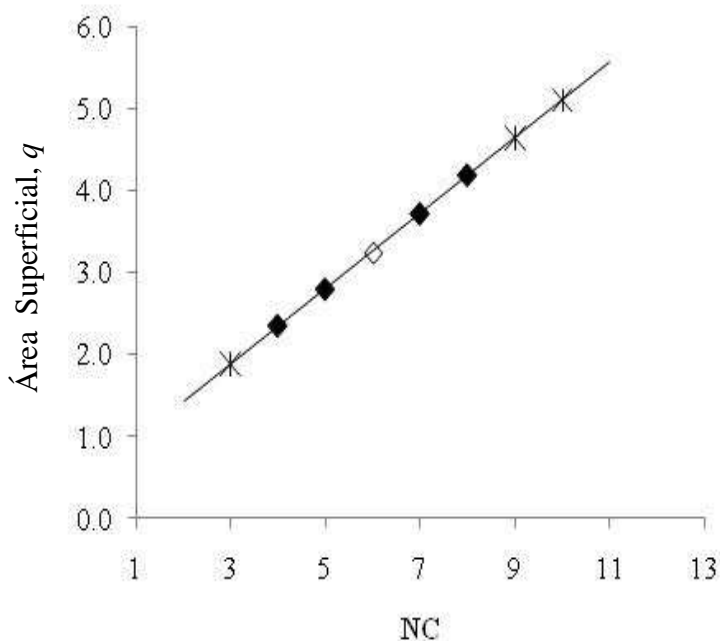


Figura VI.1 Área superficial de las cicloparafinas

Estos resultados permiten derivar la siguiente ecuación para predecir el valor del área superficial q del grupo cyCH_2 , aplicable a los distintos cicloalcanos:

$$q(\text{cyCH}_2)_{\text{cyCN}} = 0.4593 + 0.506/\text{CN} \quad (2)$$

donde CN es el número de átomos de carbono del ciclo

Para representar a los cicloalcanos alquil-sustituídos, se definieron los grupos funcionales CH_3cyCH y CH_2cyCH , que se aplican combinados con los grupos cyCH_2 . Así por ejemplo, la molécula del metil-ciclopentano estaría representada por 4 grupos cyCH_2 + un grupo CH_3cyCH y la molécula de etil-ciclohexano por 5 grupos cyCH_2 + un grupo CH_2cyCH + un grupo CH_3 .

Para determinar los parámetros de grupo puro de estos nuevos grupos funcionales CH_3cyCH y CH_2cyCH , se tomaron como base los resultados obtenidos para las cicloparafinas no-sustituídas. Como vimos, el uso de una misma área superficial para los grupos $(\text{cyCH}_2)_{\text{cyC6}}$ y CH_2 puede justificarse a través de los valores similares de los ángulos de enlace carbono-carbono en las estructuras del ciclohexano y los alcanos normales (ver Tabla VI.1). Por otra parte, el programa GAMESS permitió

corroborar que los ángulos de enlace carbono-carbono en la estructura cíclica no se ven afectados por la presencia de cadenas parafínicas unidas al ciclo.

Sobre la base de estos argumentos, se aplicó el siguiente procedimiento para calcular los valores de q de los grupos funcionales CH_3cyCH y CH_2cyCH :

- i) Se calcularon las áreas superficiales de los grupos CH_3cyCH y CH_2cyCH en las moléculas de ciclohexanos alquil-sustituídos, estableciendo su equivalencia con los valores de q de los grupos parafínicos que los constituyen:

$$q(\text{CH}_3\text{cyCH})_{\text{cyC}_6} = q_{\text{CH}_3} + q_{\text{CH}} = 0.848 + 0.228 = 1.076$$

$$q(\text{CH}_2\text{cyCH})_{\text{cyC}_6} = q_{\text{CH}_2} + q_{\text{CH}} = 0.540 + 0.228 = 0.768$$

- ii) Para las restantes estructuras cíclicas se estableció la igualdad entre las relaciones de los q en los grupos cíclicos sustituidos y aquellas derivadas para los grupos cyCH_2 (ecuación (2)). Así por ejemplo para los ciclopentanos:

$$q(\text{CH}_3\text{cyCH})_{\text{cyC}_5} - q(\text{CH}_3\text{cyCH})_{\text{cyC}_6} = q(\text{cyCH}_2)_{\text{cyC}_5} - q(\text{cyCH}_2)_{\text{cyC}_6} = 0.506 \left(\frac{1}{5} - \frac{1}{6} \right) = 0.02$$

La siguiente hipótesis adoptada fue considerar que las energías de superficie g de ambos grupos funcionales CH_3cyCH y CH_2cyCH son iguales entre sí y que adoptan un único valor para todos los cicloalcanos alquil-sustituídos (hipótesis equivalente a la adoptada en el caso de los cicloalcanos). Los valores de g de estos grupos funcionales se obtuvieron ajustando datos de presiones de vapor de metilciclohexano y 1,4-dimetilciclohexano, a través del siguiente procedimiento:

- iii) Se ajustaron las presiones de vapor de estos ciclohexanos, adoptando para los mismos una descripción molecular. De esta forma se obtuvieron valores de la energía de superficie $g_m(T)$ de las respectivas moléculas, en el rango de temperaturas correspondiente a los datos de presión de vapor.
- iv) Igualando, para cada compuesto, la energía de Helmholtz atractiva de la estructura molecular con aquella correspondiente a una descripción grupal del mismo, y adoptando valores ideales para los parámetros de interacción de los grupos funcionales que los forman (cyCH_2 y CH_3cyCH), se derivaron las ecuaciones que relacionan la energía de la estructura molecular $g_m(T)$ con las energías de superficie de los grupos funcionales cyCH_2 y CH_3cyCH . De estas

ecuaciones se obtuvieron los valores de $g(T)$ del grupo CH_3cyCH en el rango de temperaturas de trabajo.

- v) Adoptando un valor de $T^* = 600\text{K}$ para el grupo CH_3cyCH , se obtuvo el valor de g^* de dicho grupo, igualándolo al valor de g_m a la temperatura crítica del compuesto puro.
- vi) Por regresión con cuadrados mínimos se calcularon los valores de g' y g'' del grupo CH_3cyCH , de manera de reproducir los valores de $g(T)$ de dicho grupo obtenidos en el paso vi)

Como resultado de este procedimiento, se determinaron los parámetros de energía g^* , g' y g'' de los grupos CH_3cyCH y CH_2cyCH , aplicables a todos los cicloalcanos alquil-sustituídos y los valores de q de estos grupos, sólo aplicables a los ciclohexanos sustituidos.

La Tabla VI.2 contiene los valores obtenidos durante el proceso de parametrización antes descrito, incluyendo las cicloparafinas alquil-sustituídas y no-sustituídas.

Respecto de los alcoholes cíclicos, se definió un nuevo grupo funcional cyCHOH , a fin de representar al grupo oxhidrilo unido a un carbono cíclico. La primera tarea a encarar fue determinar el parámetro de área superficial de dicho grupo. En base a los resultados obtenidos para los alcanos cíclicos, nuevamente se adoptó la hipótesis de que el área superficial de este grupo depende de la estructura del ciclo. El procedimiento seguido fue el siguiente:

- i) Determinar la contribución del subgrupo OH. El valor de q de este subgrupo se obtuvo restando las áreas superficiales de los grupos CH_2OH y CH_2 determinadas por Skjold-Jorgensen (1988):

$$q_{\text{OH}} = q_{\text{CH}_2\text{OH}} - q_{\text{CH}_2} = 1.124 - 0.540 = 0.584$$

- ii) Determinar la contribución del subgrupo $(\text{cyCH})_{\text{cyCN}}$ en cada estructura cíclica, a través de la siguiente igualdad:

$$q_{(\text{cyCH}_2)_{\text{cyCN}}} - q_{(\text{cyCH})_{\text{cyCN}}} = q_{\text{CH}_2} - q_{\text{CH}} = 0.540 - 0.228 = 0.312$$

- iii) Obtener el valor del área superficial del grupo $(\text{cyCHOH})_{\text{cyCN}}$, sumando 0.584 al valor obtenido en el paso ii) para cada grupo cyCH

Aquí también se planteó la hipótesis de que el parámetro de energía de superficie del grupo $(\text{cyCHOH})_{\text{cyCN}}$ es la misma en los distintos alcoholes cíclicos. Para determinar su valor se siguió un procedimiento similar al adoptado para los cicloalcanos alquil-sustituídos, utilizando datos experimentales de presiones de vapor de ciclohexanol. En este caso, los valores de $g(T)$ del grupo $(\text{cyCHOH})_{\text{cyCN}}$ debieron determinarse simultáneamente con el valor del parámetro de interacción k entre dicho grupo y el grupo cyCH_2 , ya que ambos están presentes en la molécula de ciclohexanol.

Por último, se asumió que los parámetros de autoasociación de grupo OH, ε y κ , son los mismos que para los alcoholes lineales.

Las Tablas VI.2 y VI.3 reportan los valores de los parámetros de grupo puro y de interacción binaria, determinados en este capítulo para los compuestos cíclicos. La Tabla VI.3 incluye, además, el tipo y fuente de datos experimentales utilizados en el proceso de parametrización.

Debe observarse que la tabla reporta parámetros de interacción específicos para los grupos definidos como cyCH_2° , $\text{CH}_3\text{cyCH}^\circ$ y $\text{CH}_2\text{cyCH}^\circ$. Al igual que en el caso de las parafinas, estos parámetros deben ser utilizados en cualquier aplicación del modelo que requiera predicciones de alta precisión de las bajas solubilidades mutuas entre el agua y los cicloalcanos.

Tabla VI.2 Parámetros de grupo puro de los grupos cíclicos

Grupo	T_i^*/K	q_i	g_{ii}^*	g'_{ii}	g''_{ii}
$(\text{cyCH}_2)_{\text{cyC4}}$	600.0	0.589	466550	-0.6062	0
$(\text{cyCH}_2)_{\text{cyC5}}$	600.0	0.56			
$(\text{cyCH}_2)_{\text{cyC6}}$	600.0	0.54			
$(\text{cyCH}_2)_{\text{cyC7}}$	600.0	0.532			
$(\text{cyCH}_2)_{\text{cyC8}}$	600.0	0.524			
$(\text{CH}_3\text{cyCH})_{\text{cyC5}}$	600.0	1.096	365430	-0.7670	0
$(\text{CH}_3\text{cyCH})_{\text{cyC6}}$	600.0	1.076			
$(\text{CH}_2\text{cyCH})_{\text{cyC5}}$	600.0	0.788			
$(\text{CH}_2\text{cyCH})_{\text{cyC6}}$	600.0	0.768			
$(\text{cyCHOH})_{\text{cyC5}}$	512.6	0.8332	738325	-0.6405	0.1565
$(\text{cyCHOH})_{\text{cyC6}}$	512.6	0.812			
$(\text{cyCHOH})_{\text{cyC7}}$	512.6	0.804			
$(\text{cyCHOH})_{\text{cyC8}}$	512.6	0.796			

cy: ciclo

Tabla VI.3 Parámetros de interacción binaria GCA-EoS para el término atractivo

Grupo i	Grupo j	k^*_{ij}	k'_{ij}	α_{ij}	α_{ji}	Tipo de información experimental. Fuente
H ₂ O	CH ₃ cyCH	1.00	0.0	1	1.2	ELL agua-metilcycalcanos (Marche y col. 2004, 2006)
	cyCH ₂	1.008	0.0	2	0	ELL agua-metilcycalcanos (Marche y col. 2004, 2006)
	cyCHOH	1.00	0.0	0	0	ELL agua-cycalcohol (Stephenson y Stuart, 1986)
	CH ₃ cyCH [∞]	0.82	-0.15	0	1.2	ELL agua-metil, dimetilcycalcano (Dohanyosova y col., 2004; Marche y col., 2004, 2006)
	CH ₂ cyCH [∞]	1.00	-0.11	4	4.5	ELL agua-alquil-cycalcanos (Dohanyosova y col., 2004; Marche y col., 2004, 2006; Heidman y col., 1985)
	cyCH ₂ [∞]	0.74	-0.17	0	1.8	ELL agua-cycalcanos (Maczynski y col., 2004; Dohanyosova y col., 2004)
CH ₃ OH	CH ₃ cyCH	0.985	-0.035	0	10.5	ELL CH ₃ OH-metilcycalcanos (Kiser y col., 1961)
	cyCH ₂	0.983	0.025	0	15	ELL CH ₃ OH-cycalcanos (Kiser y col., 1961; Jones y Amstell, 1930; Eckfeldt y Lucasse, 1943)
C ₂ H ₅ OH	CH ₃ cyCH	0.97	-0.03793	0	0	ELV C ₂ H ₅ OH-metilcyhexano (Isii, 1935; Kretschmer y Wiebe, 1949)
	cyCH ₂	0.9308	-0.06337	2	0	ELV C ₂ H ₅ OH-cyhexano, ELL C ₂ H ₅ OH-cyhexano-agua (Nagai y Isii, 1935; Scatchard y Satkifwicz 1964; Huang y col., 2009; Antosik y col., 2004)
CH ₂ OH	CH ₃ cyCH	0.9549	-0.0783	0	0	ELV alcoholes-metilcyhexano (Raju y Rao, 1969)
	cyCH ₂	0.94	-0.0042	0	0	ELV alcoholes-cyhexano (Ocon y col., 1973; Strubl y col., 1970; Smirnova y col., 1969; Svoboda y col., 1971; Chevalley, 1960)
cyCHOH	cyCH ₂	0.88	-0.0604	0	0	P ^{vap} cyhexanol (DIPPR801-Database, 1998); ELV cicloalcoholes-cycalcanos (Jones y col., 1972; Benson y col, 1974; Anand y col., 1975)
	CH ₃ cyCH	0.9407	-0.1145	0	0	P ^{vap} metilcyhexanoles (DIPPR801-Database, 1998)

cy = ciclo

Resulta importante enfatizar que, al representar a los distintos grupos cyCH₂, CH₃cyCH y cyCHOH con un mismo valor de la energía por unidad de superficie g (ver Tabla VI.2), se amplía la capacidad predictiva de la ecuación GCA-EoS, ya que los coeficientes de interacción de cada uno de estos grupos con otros grupos funcionales tendrán el mismo valor.

VI.3 Resultados y discusiones

VI.3.1 Presiones de vapor de compuestos cíclicos

La Tabla VI.4 compara los resultados del cálculo de presiones de vapor de cicloalcanos puros, obtenidos utilizando los parámetros reportados por Skjold-Jorgensen (1988) y aquellos determinados en este capítulo. Se cubrió un rango de temperaturas reducidas entre 0.5 y 0.95. Como puede observarse, si se aplica la ecuación de estado con los parámetros originales resulta necesario ajustar el diámetro crítico al punto normal de ebullición del compuesto puro (d_c^b) a fin de mejorar las predicciones. Esto implica introducir cambios importantes en el valor de d_c calculado con las condiciones del punto crítico (d_c^c), con la posibilidad de perder capacidad predictiva del equilibrio líquido-líquido. Por su parte, la utilización de los nuevos parámetros determinados en este capítulo permite obtener buenos resultados, aún con el uso del diámetro crítico d_c^c determinado a partir de las condiciones del punto crítico del compuesto puro. La Figura VI.2 muestra las presiones de vapor y su correlación o predicción de algunos cicloalcanos, sustituidos y no-sustituidos.

Tabla VI.4 Presión de vapor de cicloalcanos: Desviaciones GCA-EoS ($d_c/\text{cm mol}^{-1}$)

Compuesto	d_c^c (T_c, P_c)	Parámetros originales			Parámetros Tabla VI.2		
		$\Delta P\%$ (d_c^c)	d_c^b (T_b)	$\Delta P\%$ (d_c^b)	$\Delta P\%$ (d_c^c)	d_c^b (T_b)	$\Delta P\%$ (d_c^b)
cypropano*	3.7661	791	3.3542	3.11	6.22	3.7582	6.3
cybutano	4.0949	221	3.8296	0.22	3.76	4.0889	4.56
cypentano	4.3857	72.45	4.2638	1.60	3.84	4.3830	3.70
cyhexano	4.6556	3.230	4.6646	3.22	3.23	4.6646	3.22
cyheptano*	4.8993	21.63	4.9652	3.23	2.45	4.9089	3.10
cyoctano	5.1322	38.54	5.2609	3.64	3.75	5.1414	4.20
cynonano*	5.3424	64.20	5.5710	14.47	16.24	5.3805	9.87
cydecano*	5.5031	71.80	5.8439	3.50	28.92	5.5933	5.81
metilcypentano	4.7104	58.0	4.6020	1.49	6.90	4.7272	4.30
metilcyhexano	4.9628	3.10	4.9741	3.28	7.82	4.9882	3.20
t-1,4-dimetilcyhexano	5.2973	16.6	5.2628	5.15	4.67	5.2938	3.74
t-1,2-dimetilcyhexano*	5.3233	44	5.2308	9.0	28.4	5.2620	4.5
t-1,3-dimetilcyhexano*	5.3288	53	5.2227	6.3	36.3	5.2538	4.4
t-1,2-dimetilcypentano*	4.9240	5	4.9180	2.7	21.0	4.9873	2.75
t-1,3-dimetilcypentano*	4.9240	4	4.9190	2.7	21.3	4.9884	2.66

* predicciones. cy = ciclo

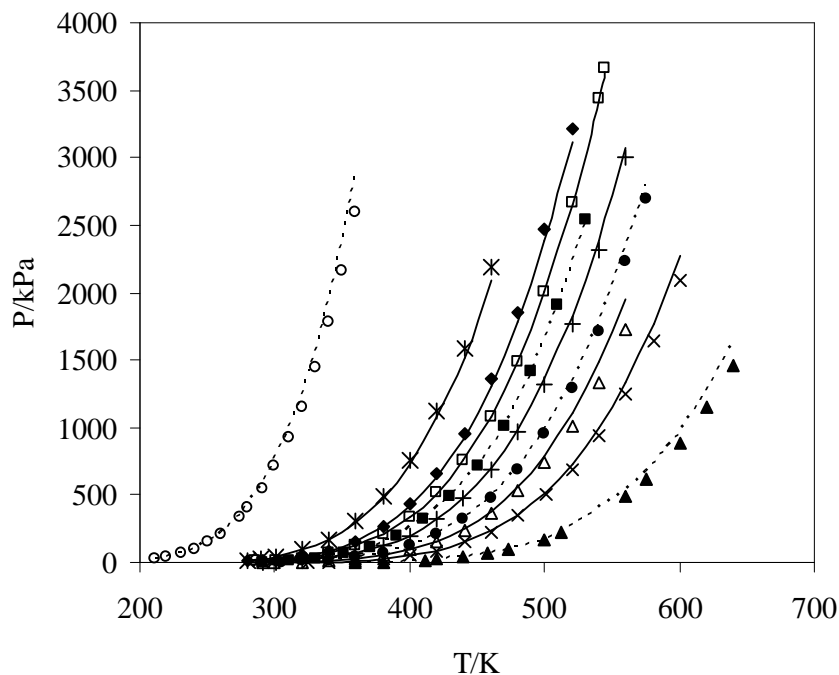


Figura VI.2 Presión de vapor cicloalcanos. Datos experimentales: banco de datos DIPPR, (1998): (*) cypentano, (◆) metilcypentano, (□) cyhexano, (■) t-1,2-dimetilcypentano, (+) metilcyhexano, (●) cyheptano, (Δ) t-1,4-dimetilcyhexano, (×) cyoctano, (○) cypropano, (▲) cydecano. Líneas continuas: correlación GCA-EoS. Líneas punteadas: predicción GCA-EoS.

La Tabla VI.5 resume las desviaciones relativas promedio porcentuales de la presión de vapor obtenidas para los cicloalcoholes. En cada caso se indica el rango de temperaturas cubierto y el valor de d_c de cada alcohol. Algunos de los resultados están graficados en la Figura VI.3.

Tabla VI. 5 Presión de vapor cicloalcoholes: Desviaciones GCA-EoS

Compuesto	T_r Rango	ΔP %	$d_c / \text{cm mol}^{-1}$
cypentanol*	0.53 - 0.93	3.81	4.571
cyhexanol	0.50 - 0.84	4.93	4.795
cyheptanol*	0.55 - 0.88	3.63	5.043
cyoctanol*	0.50 - 0.85	3.79	5.403
t-2-metilcyhexanol	0.57 - 0.88	5.60	5.158
t-3-metilcyhexanol	0.54 - 0.90	4.30	5.099
t-4-metilcyhexanol	0.60 - 0.90	5.60	5.124

* Predicciones. cy = ciclo

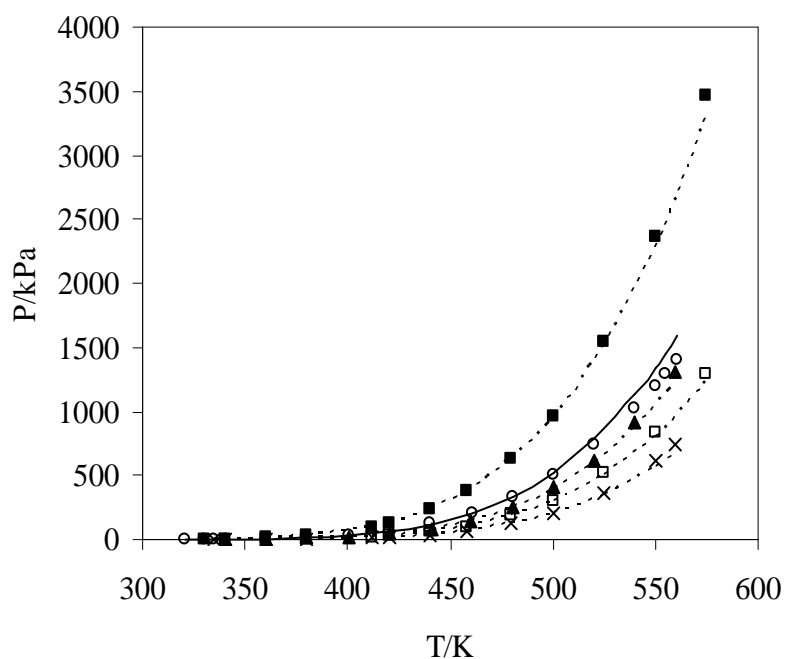


Figura VI.3 Presión de vapor de cialcoholes. Datos experimentales: banco de datos DIPPR, (1998): (■) cypentanol, (○) cyhexanol, (▲) t-4-metilcyhexanol, (□) cyheptanol, (×) cyoctanol. Líneas continuas: correlación GCA-EoS. Líneas discontinuas: predicción GCA-EoS.

VI.3.2 Equilibrio entre fases de mezclas binarias

Las Tablas VI.6 y VI.7 resumen, respectivamente, los resultados obtenidos en la correlación y predicción del equilibrio entre fases de todos los sistemas binarios con compuestos cíclicos que se estudiaron en este capítulo. Las tablas muestran el rango de temperaturas y presiones cubierto, el número (N) y fuente de datos experimentales y las desviaciones de los cálculos con la ecuación GCA-EoS.

Tabla VI.6 Correlación de sistemas binarios en ELV y ELL

Compuesto		T /K	P /kPa	Δz % ^a	ΔyI % ^b	N	Fuente
1	2						
Equilibrio líquido-vapor							
Alcoholes + Cicloalcanos							
Etanol	cyhexano	273, 340	3-101	4.10	2.80	19	Nagai y Isii, (1935), Scatchard y Satkifwicz, (1964)
	metilcyhexano	273, 328	2-51	3.15	4.50	27	Isii, (1935); Kretschmer y Wiebe, (1949)
1-propanol	cyhexano	347-370	101	2.10	4.32	41	Ocon y col., (1973)
	cyhexano	328, 338	18-73	0.97	2.10	31	Strubly col., (1970)
	metilcyhexano	360-366	101	1.97	4.02	11	Raju y Rao, (1969)
1-butanol	cyhexano	308	6-21	3.80	1.30	13	Smimova y col., (1969)
1-hexanol	cyhexano	290-363	9	3.31	3.23	17	Svoboda y col., (1971)
1-decanol	cyhexano	298	1.5-13	4.95	0.21	11	Smimova y col., (1969)
cyhexanol	cyhexano	308,318,328	14-43	3.60	0.08	32	Chevalley, (1960)
Equilibrio líquido-líquido							
Alcoholes (A) + Cicloalcanos (HC)							
AAD(ARD%)^c							
A en HC HC en A							
metanol	cypentano	273-290	101	3.10 ² (12)	1.3.10 ¹ (33)	14	Kiser y col., (1961)
	cyhexano	288-313	101	4.10 ² (29)	1,1.10 ² (6)	12	Kiser y col., (1961); Jones y Amstell, (1930); Eckfeldt y Lucasse, (1943)
	metilcypentano	277-304	101	4.40 ² (16.5)	8.10 ³ (3.8)	17	Kiser y col., (1961)
	metilcyhexano	278-313	101	-	1,6.10 ² (11)	8	Kiser y col., (1961)
Cicloalcoholes (A) + Agua (W)							
A en W W en A							
cypentanol	Agua	273-364	101	3,7.10 ³ (16)	2,8.10 ² (5)	18	Stephenson y Stuart, (1986)
cyhexanol	Agua	273-364	101	3,7.10 ³ (13)	1,4.10 ² (3)	20	Stephenson y Stuart, (1986)
3-metilcyhexanol	Agua	273-364	101	4,5.10 ⁴ (22)	1,7.10 ² (5.5)	20	Stephenson y Stuart, (1986)
4-metilcyhexanol	Agua	273-364	101	3,5.10 ⁴ (16)	3,9.10 ² (10)	20	Stephenson y Stuart, (1986)
Agua (W) + Cicloalcanos (HC)							
HC en W W en HC							
Agua	cypentano	278-471	101	2,7.10 ⁴ (24)	3,5.10 ⁴ (45)	15	Maczynski y col., (2004)
Agua	cyhexano	278-482	101	4,2.10 ⁵ (23)	5,2.10 ³ (22)	24	Maczynski y col., (2004)
Agua	cyheptano	298-303	101	1,2.10 ⁶ (21)	9,6.10 ⁶ (2,1)	2	Maczynski y col., (2004)
Agua	cy-octano	274-313	101	2,3.10 ⁷ (25)	-	9	Dohanyosova y col., (2004)
Agua	metilcyhexano	299-446	101	2,1.10 ⁶ (12)	6,7.10 ³ (28)	19	Marche y col., (2006)
Agua	1,2-c-dmcyhexano	274-444	101	8,6.10-7(22)	4.10-3(23)	19	Dohanyosova y col., (2004); Marche y col., (2004)
Agua	1,2-t-dmcyhexano	274-443	101	4.10-7(24)	-	13	Dohanyosova y col., (2004); Marche y col., (2004)
Agua	Etilcyhexano	274-560	10-9930	1,1.10 ⁴ (23)	7,2.10 ² (25)	30	Dohanyosova y col., (2004); Marche y col., (2006); Heidman y col., (1985)

^a Δz % desviación relativa promedio (ARD) en presión para datos isotérmicos, en composición de fase líquida para datos isobáricos y en solubilidad para ELL.

^b Δy % ARD en composición en fase vapor o en solubilidad para ELL.

^c AAD = desviación absoluta promedio, ARD% = desviación relativa promedio porcentual,

*sistemas binarios predichos. cy = ciclos, dm = dimetil, c = cis, t = trans.

Tabla VI. 7 Predicción de sistemas binarios en ELV y ELL

Compuesto		T /K	P/kPa	Δz % ^a	Δy_1 % ^b	N	Fuente
1	2						
Equilibrio líquido-vapor							
Alcoholes + Cicloalcanos							
metanol	cyhexano	293, 318, 328	10-104	4.50	5.01	42	Oracz y col., (1996); Madhavan y Murti, (1966)
	cyhexano	327-332	101	6.50	1.70	17	Madhavan y Murti, (1966)
	metilcypentano	333-324	99	4.80	5.30	5	Vilim, (1961)
etanol	cyhexano	314 -343	40, 101	4.44	4.34	40	Morachevsky y Zharov, (1963); Yuan, (1963)
	cyhexano	298, 308, 323	9.5-57	1.80	2.62	33	Morachevsky y Zharov, (1963)
	cypentano	323, 373	96-530	3.22	1.43	14	Verazzi y col., (1998)
	metilcyhexano	283, 293, 308	4-20	1.85	5.10	46	Isii, (1935); Kretschmer y Wiebe, (1949)
	metilcypentano	333-350	101	1.73	3.40	13	Sinory Weber, (1960)
cyhexanol	cyhexano	298	2-13	4.60	0.63	23	Jones y col., (1972)
	cypentano	298	10-43	6.10	0.44	19	Benson y col., (1974)
cypentanol	cypentano	298	12-42	4.70	0.40	14	Jones y col., (1972)
	cyhexano	298	3-13	3.20	1.46	20	Benson y col., (1974)
cyheptanol	cyheptano	298	0.70 - 3	2.06	0.082	18	Anand y col., (1975)
Equilibrio líquido-líquido							
Cicloalcoholes (A) + Agua (W)							
AAD (ARD%)^c							
A en W W en A							
cyheptanol	Agua	273-364	101	3,4.10 ⁴ (12)	1,5.10 ² (4.2)	20	Stephenson y Stuart, (1986)
cyoctanol	Agua	283-364	101	-	1,5.10 ² (5.5)	18	Stephenson y Stuart, (1986)
Agua (W) + Cicloalcanos (HC)							
HC en W W en HC							
Agua	etilcypentano	283 - 303	101	-	4,6.10 ⁵ (6.1)	3	Englin y col., (1965)
Agua	butilcypentano	283 - 303	101	-	9,8.10 ⁵ (14.2)	3	Englin y col., (1965)

^a Δz % corresponde a la desviación relativa promedio (ARD) en presión para datos isotérmicos, en composición de fase líquida para datos isobáricos y en solubilidad para ELL.

^b Δy % corresponde a ARD en composición en fase vapor o en solubilidad para ELL.

^c AAD = desviación absoluta promedio, ARD% = desviación relativa promedio porcentual,

*sistemas binarios predichos. cy = ciclos.

La Figura VI.4 muestra los resultados del equilibrio líquido-vapor del sistema binario etanol + ciclohexano en el rango de temperaturas 273 a 338 K. Dentro de la familia de los cicloalcanos, el ciclohexano es uno de los componentes más importantes en una gasolina. Se puede observar en la Figura VI.4 que el modelo correlaciona y predice con gran precisión los datos experimentales. Éstos muestran que la composición del etanol en el azeótropo aumenta con la temperatura.

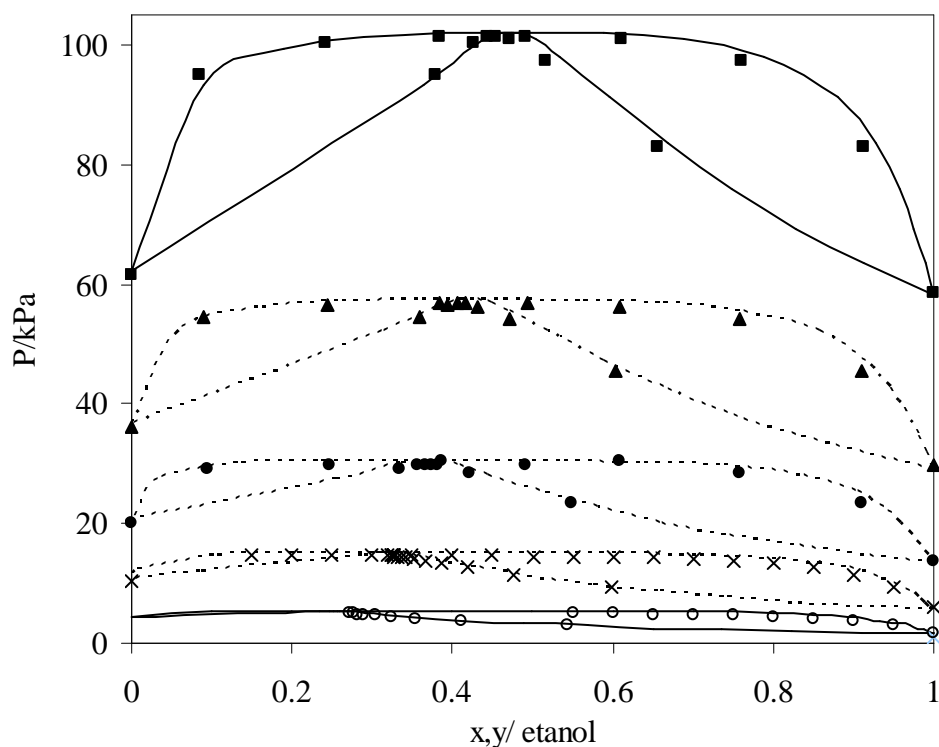


Figura VI.4 Equilibrio líquido-vapor del sistema binario etanol (1) + ciclohexano (2). Datos experimentales: Morachevsky y Zharov, (1963); Yuan y col., (1963); Nagai y Isii, (1935): (○) 273.15K, (×) 293.15K, (●) 308.15K, (▲) 323.15, (■) 338.15K. Líneas continuas: correlación GCA-EoS. Líneas discontinuas: predicción GCA-EoS.

La Figura VI.5, por su parte, muestra la solubilidad de varios cicloalcanos en metanol a presión atmosférica y la concentración del ciclohexano en la fase hidrocarburo. Se observa una buena correlación del modelo para todos los compuestos, con excepción del ciclopentano.

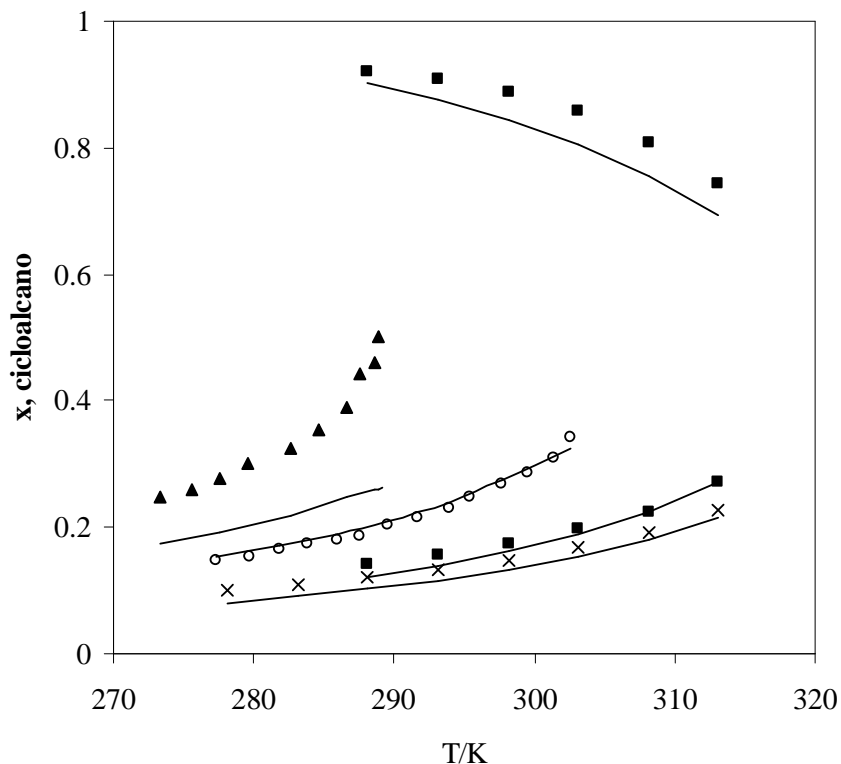


Figura VI.5 Solubilidad mutua de cicloalcanos + metanol a presión atmosférica. Datos experimentales: Kiser y col., (1961); Jones y Amstell, (1930); Eckfeldt y Lucasse, (1943): (▲) ciclopentano, (○) metilciclopentano, (■) ciclohexano, (×) metilciclohexano. Líneas continuas: correlación GCA-EoS.

La Figura VI.6 muestra la solubilidad mutua entre el agua y varios cicloalcanos. El modelo tiene la capacidad de representar las grandes diferencias de solubilidad de los diferentes tipos de hidrocarburos en agua, mientras que la representación de la composición del agua en la fase hidrocarburo es casi constante. Como se mencionó en el Capítulo IV, la predicción de este tipo de comportamiento es de gran importancia para analizar la tolerancia al agua de las mezclas de combustible y el impacto ambiental en el caso de que suceda un derrame de gasolina.

Tal como sucedió con un par de isómeros del 1-hexanol ramificado (ver Capítulo IV), la Figura VI.6 muestra que el modelo es capaz de distinguir entre las solubilidades de dos isómeros configuracionales: cis-1,2-dimetilciclohexano y trans-1,2-dimetilciclohexano. Esto es posible a través del término repulsivo de la ecuación GCA-EoS, en el que cada uno de los isómeros se distingue por el valor de su diámetro crítico d_c .

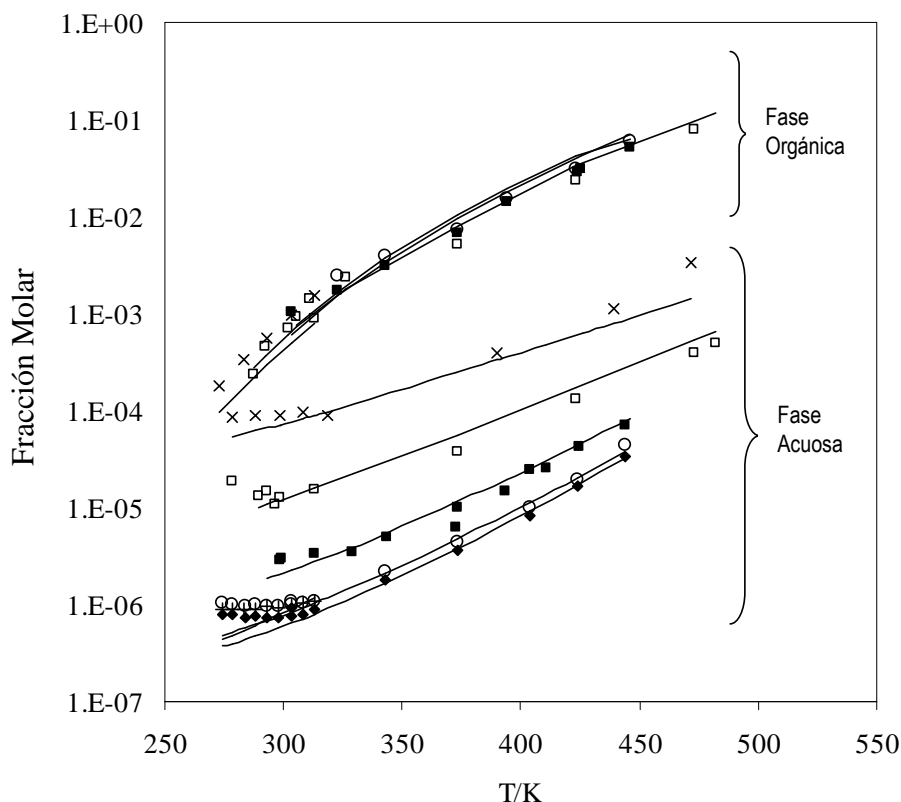


Figura VI.6 Solubilidad mutua agua + cicloalcanos. Datos experimentales A. Maczynski y col., (2004); Dohanyosova y col., (2004); C. Marche y col., (2006); Marche y col., (2004): (x) ciclo-pentano, (□) ciclo-hexano, (+) ciclo-octano, (■) metilciclohexano, (○) c-1,2-dimetilciclohexano, (◆) t-1,2-dimetilciclohexano. Líneas continuas: correlación GCA-EoS.

El último conjunto de sistemas binarios estudiados en este capítulo son las mezclas de agua y ciclo-alcoholes. Al igual que los sistemas binarios agua + cicloalcanos, la solubilidad de los ciclo-alcoholes en la fase acuosa disminuye significativamente a medida que aumenta el peso molecular de los alcoholes. Se obtienen buenos resultados de correlación y predicción del modelo GCA-EoS para ambas fases (Figura VI.7).

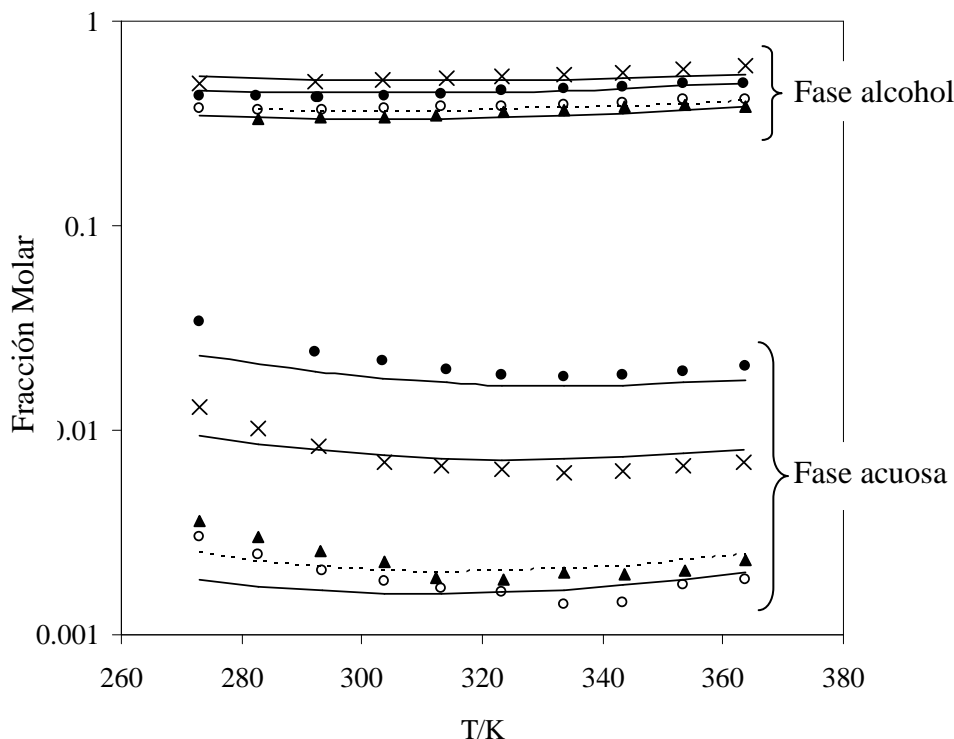


Figura VI.7 Equilibrio líquido-líquido del sistema agua + ciclo-alcoholes. Datos experimentales: Stephenson y Stuar, (1986): (●) ciclopentanol, (×) ciclohexanol, (▲) cicloheptanol, (○) 1,4-dimetilciclohexanol. Líneas continuas: correlación GCA-EoS. Líneas discontinuas: predicción GCA-EoS.

VI.3.3 Sistemas ternarios: hidrocarburos cíclicos + alcohol + agua

Para el sistema ternario etanol + ciclohexano + agua se encontró gran cantidad de datos experimentales en la literatura (Gramajo de Doz y col., 2003; Huang y col., 2009; Stephenson, 1992; Antosik y col., 2004). Como discutiéramos en capítulos anteriores para las mezclas de etanol + n-hexano + agua y etanol + iso-octano + agua, el ternario etanol + ciclohexano + agua constituye un sistema clave para estudiar el comportamiento de fases de los blends gasolina / bioetanol con agua. Una buena representación de la fase acuosa es de gran importancia desde el punto de vista ambiental, mientras que la solubilidad del agua en la fase orgánica es importante para cuantificar su efecto sobre las propiedades físico-químicas del blend. Aquí también el coeficiente de partición del etanol entre las fases orgánica y acuosa es una propiedad importante y difícil de correlacionar adecuadamente.

Al igual que sucedió con los sistemas anteriores, la ecuación GCA-EoS tampoco fue capaz de predecir adecuadamente los coeficientes de partición y la curva binodal

de este ternario en la región del plait-point cuando se utilizaron parámetros de interacción optimizados inicialmente a partir sólo de datos binarios. Por este motivo, los datos experimentales del ternario etanol+ciclohexano+agua a 293K (Huang y col., 2009) y a 323K (Antosik y col., 2004) fueron incluidos en la optimización de los parámetros finales indicados en la Tabla VI.3. Los resultados se muestran en las Figuras VI.8 y VI.9.

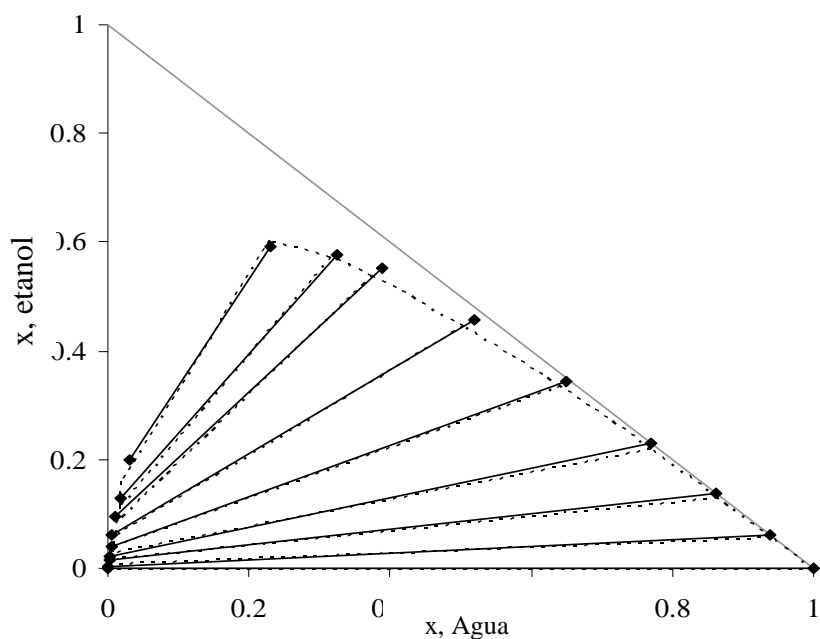


Figura VI.8 Sistema ternario agua(1)+etanol(2)+ciclohexano(3) a 313.15K y presión atmosférica. Datos experimentales: Stephenson, (1992): (puntos y líneas continuas). Líneas discontinuas: Predicción GCA-EoS.

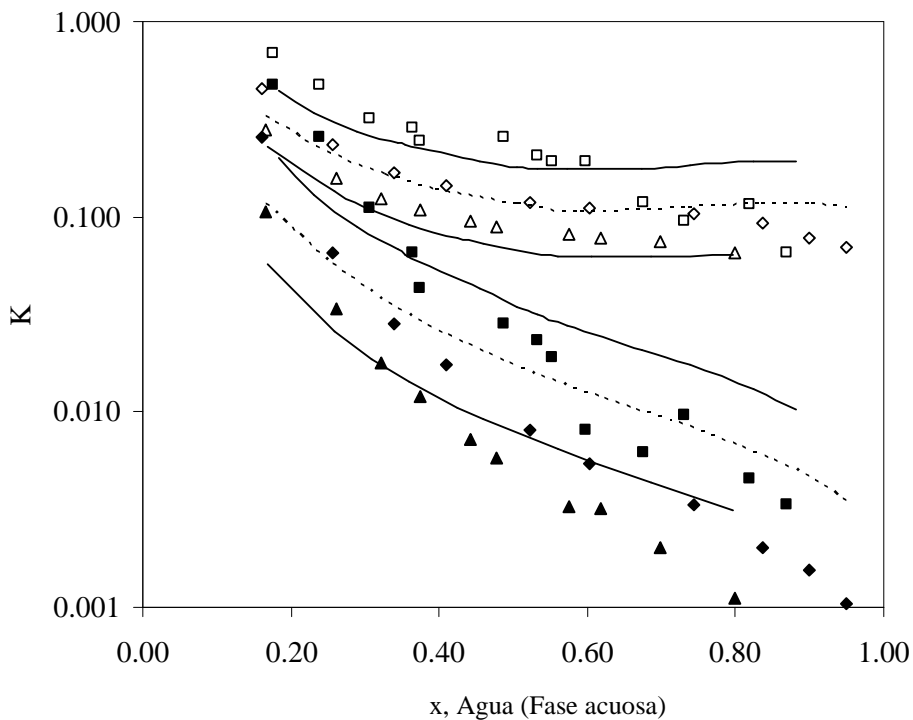


Figura VI.9 Sistema ternario etanol+ agua+ciclohexano. Coeficientes de partición de etanol y agua a (\blacktriangle , \triangle) 293K, (\blacklozenge , \lozenge) 308K y (\blacksquare , \square) 323K y presión atmosférica. Símbolos vacíos: coeficiente de partición de etanol. Símbolos llenos: coeficiente de partición del agua. Datos experimentales: Huang y col., (2009); Antosik y col., (2004). Líneas continuas: correlación GCA-EoS. Líneas discontinuas: predicción GCA-EoS.

También se estudió el equilibrio líquido-líquido del sistema ternario metanol + agua + ciclohexano a 303.15 K, comparando los resultados con los datos experimentales de Gramajo de Doz y col., (2003). La Figura VI.10 muestra los buenos resultados obtenidos.

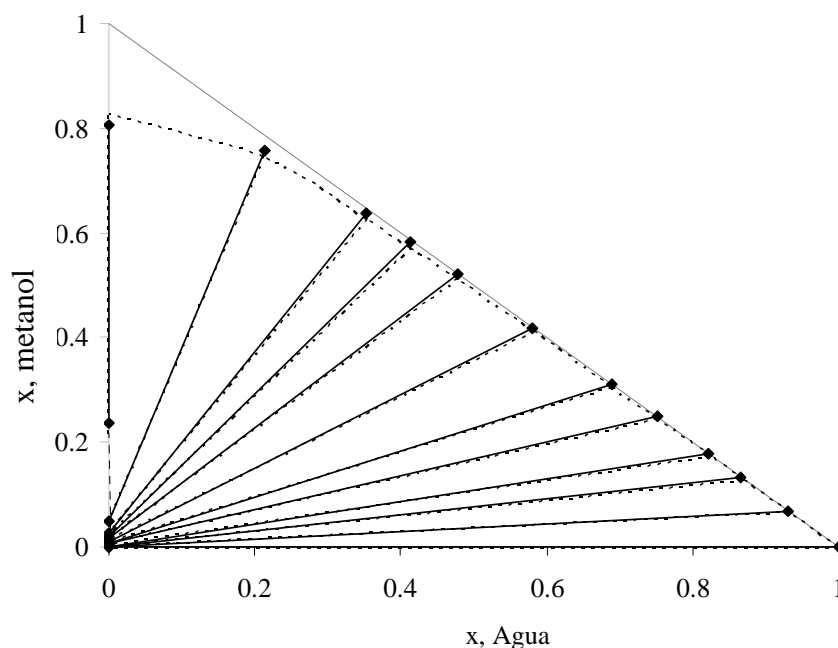


Figura VI.10 Sistema ternario agua (1) + metanol (2) + ciclohexano (3) a 303.15K y presión atmosférica. Datos experimentales: Gramajo de Doz, (2003) (puntos y líneas continuas). Líneas discontinuas: predicción GCA-EoS.

VI.3.4 Sistemas Cuaternarios

Gramajo de Doz y col., (2001, 2002, 2003a, 2003b, 2003c, 2005) llevaron a cabo un extenso estudio experimental con mezclas cuaternarias conteniendo alcoholes (metanol, etanol), agua e hidrocarburos (alifáticos y aromáticos). En estos sistemas se analiza al agua como un contaminante de la mezcla, evaluando el efecto que tienen pequeñas cantidades de agua (provenientes de un ambiente húmedo o infiltraciones en el almacenamiento) sobre la separación de fases de la mezcla. La afinidad del alcohol por el agua hace que disminuya su concentración en la fase orgánica, con la consiguiente disminución de las funciones del compuesto oxigenado (antidetonaante y reductor de las emisiones de combustión) en el combustible. Además se observó una mayor solubilidad de los hidrocarburos aromáticos en la fase acuosa, comparada con aquella de las parafinas.

Las mediciones de composición del ELL de las mezclas cuaternarias fueron realizadas por cromatografía gaseosa. Para dichas mediciones se requiere la preparación de mezclas de composición global (Δ) conocida, que caigan dentro de la región heterogénea. Los criterios que se tuvieron en cuenta en estos trabajos fueron: i)

que cada composición global genere dos fases de volúmenes aproximadamente iguales (centro de las líneas de unión); y ii) que los puntos extremos de las líneas de unión se distribuyan de manera tal que la curva binodal pueda ser trazada sin dificultad. Esto, es decir, la identificación de composiciones globales apropiadas se logró con información bibliográfica sobre solubilidades mutuas, con diagramas de fases similares a los de cada trabajo, o, en última instancia, determinando experimentalmente algunos puntos de la curva o superficie binodal del sistema en estudio aplicando el método del punto de niebla o cloud-point.

Como resultado general de los trabajos de Gramajo de Doz y col., (2001, 2002, 2003a, 2003b, 2003c) se concluye que: i) los sistemas que contienen etanol poseen mayor tolerancia al agua que aquellos que contienen metanol; ii) en sistemas con etanol, hay una mayor tolerancia al agua en sistemas conteniendo benceno que en aquellos conteniendo tolueno ó ciclohexano; iii) en sistemas conteniendo metanol la situación es inversa a la anterior.

A título de ejemplo, la Figura VI.11 compara la predicción de la ecuación GCA-EoS con los datos experimentales medidos por Gramajo de Doz y col., (2003a) para el sistema etanol + ciclohexano + benceno + agua. El modelo es capaz de dar una buena predicción de los coeficientes de partición del etanol y del agua entre las fases acuosa y orgánica para los planos P1 y P2, los cuales representan una fracción fija en peso de los hidrocarburos presentes en la mezcla: P1(0.803benceno + 0.197hexano) y P2 (0.6benceno+ 0.4hexano).

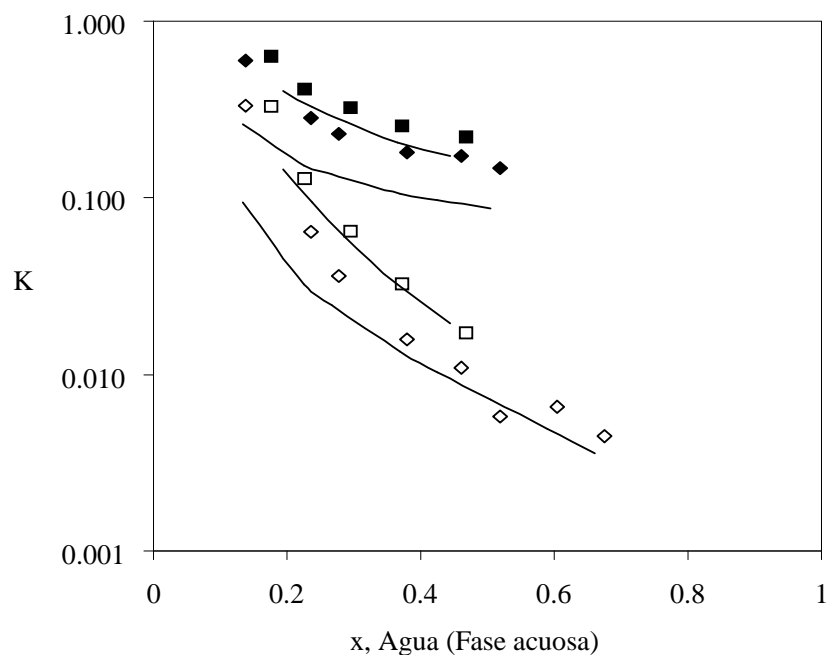


Figura VI.11 Sistema cuaternario etanol+agua+ciclohexano+benceno a 303K y presión atmosférica. Datos experimentales: Gramajo de Doz y col., (2003). Coeficientes de partición de etanol y agua (■,□) P1, (◆,◇) P2. Símbolos vacíos: coeficiente de partición del agua. Símbolos llenos: coeficiente de partición del etanol. Líneas continuas: predicción GCA-EoS.

VI.4 Referencias

- Anand, S.C. ; Grolier, J-P E. ; Kiyohara, O.; Halpin, C.J.; Benson, G.C. (1975) Thermodynamic properties of some cycloalkane-cycloalkanol systems at 298.15K. III, *J. Chem. Eng. Data*, 20, 2, 184-189.
- Antosik, M.; Gałka, M.; Malanowski, S.K. (2004) Vapor-liquid equilibrium in a ternary system cyclohexane + ethanol + water, *J. Chem. Eng. Data*, 49, 7-10.
- Benson, G.C. ; Anand, S.C. ; Kiyohara, O. (1974) Thermodynamic properties of some cycloalkane-cycloalkanol systems at 298.15K. II, *J. Chem. Eng. Data*, 19, 3, 258-261.
- Chevalley, J. (1960) *Comp. rend.*, 250, 3326 (Dechema Chemistry Data Series)
- DIPPR801-Database (1998) *Thermophysical Properties Database*.
- Dohanyosova, P.; Sarraute, S.; Dohnal, V.; Majer, V.; Costa Gomes, M. (2004) Aqueous solubility and related thermodynamic functions of nonaromatic hydrocarbons as a function of molecular structure, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 2805-2815.

- Eckfeldt, E.L.; Lucasse, W.W. (1943) The liquid-liquid phase equilibria of the system cyclohexane-methyl alcohol in the presence of various salts as third components, *J. Phys. Chem.*, 47, 164-183 (Dechema Chemistry Data Series).
- Englin, B.A.; Plate, A.F.; Tugolukov, V.M.; Pryanishnikova, M.A. (1965) Solubility of water in individual hydrocarbons, *Khim. Tekhnol. topl. Masel*, 9, 42.
- Folas, G.K.; Derawi, S.O.; Michelsen, M.L.; Stenby, E.H.; Kontogeorgis G.M. (2005) Recent applications of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to industrially important Systems, *Fluid Phase Equilib.*, 228–229, 121–126.
- Gramajo de Doz, M.B.; Bonatti, C.M.; Barnes, N.; Sólímo, H.N. (2001) Liquid + liquid) equilibria of ternary and quaternary systems including 2,2,4-trimethylpentane, benzene, methanol, and water at T = 303.15 K, *J. Chem. Thermodyn.*, 33, 1663–1677.
- Gramajo de Doz, M.B.; Bonatti, C.M.; Barnes, N.; Sólímo, H.N. (2002) Liquid-liquid equilibria of ternary and quaternary systems including 2,2,4-trimethylpentane, benzene, ethanol, and water at 303.15 K, *Separation Science and Technology*, 37, 245-260.
- Gramajo de Doz, M.B.; Bonatti, C.M.; Sólímo, H.N. (2003a) Liquid + liquid equilibria of ternary and quaternary systems with two hydrocarbons, an alcohol, and water at 303.15 K. Systems containing cyclohexane, benzene, ethanol, and water, *J. Chem. Thermodyn.*, 35, 2055–2065.
- Gramajo de Doz, M.B.; Bonatti, C.M.; Sólímo, H.N. (2003b) Liquid + liquid equilibria of ternary and quaternary systems with two hydrocarbons, an alcohol, and water at T = 303.15 K. Systems containing cyclohexane, benzene, methanol, and water, *UNIJ. Chem. Thermodyn.*, 35, 825–837.
- Gramajo de Doz, M.B.; Bonatti, C.M.; Sólímo, H.N. (2003c) Liquid-liquid equilibria of ternary and quaternary systems with two hydrocarbons, an alcohol, and water at 303.15 K: Systems containing 2,2,4-trimethylpentane, toluene, methanol, and water, or 2,2,4-trimethylpentane, toluene, ethanol, and water, *Fluid Phase Equilib.*, 205, 53–67.
- Gramajo de Doz, M.B.; Bonatti, C.M.; Sólímo H.N. (2005) Liquid–liquid equilibria of water + ethanol + reformato, *Fluid Phase Equilib.*, 230, 45-50.
- Gramajo de Doz, M.B.; Cases, A.M.; Sólímo, H.N. (2010) Liquid + liquid equilibria of the quaternary system methanol + iso-octane + cyclohexane + benzene at T = 303.15K, *Fluid Phase Equilib.*, 289, 15-19.

- Heidman, J.L.; Tsonopoulos, C.; Brady, C.J.; Wilson G.M., (1985) High-Temperature Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water, *AIChE J.*, 31, 376-384.
- Huang, C-y; Chung, P-y; Tseng, I-M; Lee, L-s (2009) *The Open Thermodyn. J.*
- Isii, N. (1935) *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, 38, 659-664 (Dechema Chemistry Data Series)
- Jones, D.C.; Amstell, S. (1930) Data taken from: Sorensen, J. M.; Arlt, W. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, *J. Chem. Soc.*, 1316 (Dechema Chemistry Data Series)
- Jones, D.E.G.; Weeks, I.A.; Anand, S.C.; Wetmore, R.W.; Benson, G.C. (1972) Thermodynamic properties of some cycloalkane-cycloalkanol systems at 25°C, *J. Chem. Eng. Data*, 17, 4, 501-506.
- Kiser, R.W.; Johnson, G.D.; Sheltar, M.D. (1961) Solubilities of various hydrocarbons in methanol, *J. Chem. Eng. Data*, 6, 338-341
- Kontogeorgis, G.M.; Michelsen, M.L.; Folas, G.K.; Derawi, S.; von Solms, N.; Stenby E.H. (2006) Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 4855-4868.
- Kretschmer, C.B.; Wiebe, R. (1949) Liquid-vapor equilibrium of ethanol - methylcyclohexane solutions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 3176 (Dechema Chemistry Data Series)
- Maczynski, A.; Wisniewska-Gocłowska, B.; Góral, M. (2004) Recommended liquid-liquid equilibrium data. Part 1. Binary alkane-water systems, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 33, 2, 549-577.
- Madhavan, S.; Murti, P.S. (1966) Vapor-liquid equilibria of the system cyclohexane-methanol: ebulliometric method, *Chem. Eng. Sci.*, 21, 465-468.
- Marche, C.; Ferronato, C.; De Hemptinne, J-C; Jose, J. (2006) Apparatus for the determination of water solubility in hydrocarbon: Toluene and alkylcyclohexanes (C₆ to C₈) from 30°C to 180°C, *J. Chem. Eng. Data*, 51, 355-359.
- Marche, C.; Ferronato, C.; Jose, J. (2004) Solubilities of alkylcyclohexanes in water from 30 °C to 180 °C, *J. Chem. Eng. Data*, 49, 937-940.
- Morachevsky, A.G.; Zharov, V.T. (1963) Liquid vapor equilibria in the ternary system benzene cyclohexane hexane, *Zh. Prikl. Khim.*, 36, 2771 (Dechema Chemistry Data Series).
- Nagai, J.; Isii, N. (1935) *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, 38, 86-95 (Dechema Chemistry Data Series).

- Ocon, J.; Tojo, G.; Bao, M.; Arce, A. (1973) Equilibrio liquido-vapor. XIV. Sistemas binarios ciclohexano-propanol normal y ciclohexano-isopropanol a 760 mmHg, *An. Real. Soc. Espan. De Fis. y Quim.*, 69, 1169-1176.
- Oracz, P.; Goral, M.; Wilczek-Vera, G.; Warycha, S. (1996) Vapour-liquid equilibria. X. The ternary system cyclohexane-methanol-acetone at 293.15 and 303.15 K, *Fluid Phase Equilib.*, 126, 71-92.
- Raju, B.N.; Rao, D.P. (1969) Isobaric vapor-liquid equilibrium data for the systems 1-propanol-methylcyclohexane and methylcyclohexane-1-butanol, *J. Chem. Eng. Data*, 14, 283-286.
- Sánchez, F.A.; Pereda, S.; Brignole, E.A. (2011) GCA-EoS: A SAFT group contribution model-Extension to mixtures containing aromatic hydrocarbons and associating compounds *Fluid Phase Equilib.*, 306, 112–123.
- Scatchard, G.; Satkifwicz, F.G. (1964) Vapor-Liquid Equilibrium. XII. The System Ethanol-Cyclohexane from 5 to 65°C, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 130-133 (Dechema Chemistry Data Series)
- Sinor, J.E.; Weber, J.H. (1960) Vapor-Liquid Equilibria at Atmospheric Pressure. Systems Containing Ethyl Alcohol, n-Hexane, Benzene and Methylcyclopentane, *J. Chem. Eng. Data*, 5, 243-247.
- Skjold-Jørgensen, S. (1988) 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, 1, 110-118.
- Smirnova, N.A.; Kurtynina, L.M. (1969) Thermodynamic Functions of Mixing for a Number of Binary Alcohol-Hydrocarbon Solutions, *Zh. Fiz. Khim.*, 43, 1883-1885.
- Soria, T.; Sánchez, F.; Pereda, S.; Bottini, S.B. (2010) Modeling alcohol + water + hydrocarbon mixtures with the group contribution with association equation of state GCA-EoS, *Fluid Phase Equilib.*, 296, 2, 116-124.
- Soria, T.M.; Andreatta, A.E.; Pereda, S.; Bottini, S.B. (2011) Thermodynamic modeling of phase equilibria in biorefineries, *Fluid Phase Equilib.*, 302, 1–9.
- Stephenson, R.M. (1992) Mutual solubilities: Water-ketones, water-ethers, and water-gasoline-alcohols, *J. Chem. Eng. Data*, 37, 80-95.
- Stephenson, R.M.; Stuart, J. (1986) Mutual binary solubilities: Water-alcohols and water-esters, *J. Chem. Eng. Data*, 31, 56-70.

- Strubl, K.; Svoboda, V.; Holub, R.; Pick J. (1970) Liquid Vapor Equilibrium XIV. Isothermal Equilibrium and Calculation of Excess Functions in the Systems Methanol-Cyclohexane and Cyclohexane-Propanol, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 35, 3004 (Dechema Chemistry Data Series)
- Svoboda, V.; Holub, R.; Pick, J. (1971) Liquid-Vapor Equilibrium. XLVII. The System Cyclohexane-1-Hexanol. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 36, 2331.
- Verrazzi, A.; Kikic, I.; Garbers, P.; Barreau, A.; Le Roux D. (1998) Vapor-Liquid Equilibrium in Binary Systems Ethanol + C4 and C5 Hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Data*, 43, 949-953.
- Vilim, O. (1961) *Collect. CZECH. Chem. Commun.*, 26, 2124 (Dechema Chemistry Data Series)
- Yakoumis, I.V.; Kontogeorgis, G.M.; Voutsas, E.C.; Hendriks, E.M.; Tassios D.P. (1998) Prediction of Phase Equilibria in Binary Aqueous Systems Containing Alkanes, Cycloalkanes, and Alkenes with the Cubic-plus-Association Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 4175-4182.
- Yuan, K.S.; Lu, B.C-Y.; Ho, J.C.K.; Keshpande, A.K. (1963) Vapor-Liquid Equilibria, *J. Chem. Eng. Data*, 8, 549-559.

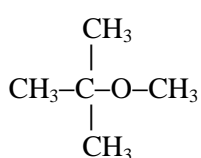
CAPITULO VII: MODELADO TERMODINAMICO DE SISTEMAS ETER + ALCOHOL + AGUA + HIDROCARBURO

VII.1 Introducción

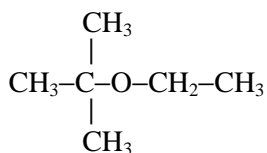
Los éteres son aditivos oxigenados tradicionalmente utilizados para mejorar la calidad de las naftas, incrementando el índice de octanos y actuando como agentes lubricantes e inhibidores de la corrosión. Sin embargo, su uso está siendo cuestionado por problemas ambientales, basados en la potencial contaminación de aguas subterráneas por pérdidas en cañerías y tanques de depósito. Los alcoholes están siendo estudiados como aditivos oxigenados alternativos, aunque, como vimos en el capítulo anterior, se presenta aquí el problema de una eventual separación de fases ante la presencia de pequeñas cantidades de agua en las mezclas combustibles.

En este capítulo se estudia la extensión del modelo GCA-EoS a mezclas de éteres con agua, alcohol e hidrocarburos. El objetivo es poder comparar el cambio en las propiedades de las naftas cuando los éteres son reemplazados por los alcoholes como aditivos.

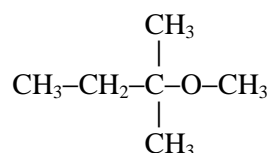
El estudio se basó en los éteres más utilizados como aditivos: metil-ter-butil-éter (MTBE), etil-ter-butil-éter (ETBE) y metil-ter-amil-éter (TAME)



MTBE



ETBE



TAME

En la Tabla VII.1 se especifican la temperatura y presión críticas y el punto normal de ebullición de estos compuestos.

Tabla VII.1 Propiedades de éteres (Banco de Datos DIPPR, 1998)

	MTBE	ETBE	TAME
Fórmula	C ₅ H ₁₂ O	C ₆ H ₁₄ O	C ₆ H ₁₄ O
T_c /K	497.1	514	534
P_c /atm	33.85	30.07	30.0
T_b /K	328.35	345.65	359.51

En la literatura no existen muchos trabajos que modelen este tipo de mezclas teniendo en cuenta efectos de asociación. Coto y col., (1997) analizan el equilibrio líquido-vapor de mezclas de metanol con MTBE y con TAME utilizando los modelos LFAS (*lattice-fluid associated solution*) y ERAS (*extended real associated solution*).

VII.2 Parametrización del modelo

Espinosa y col., (2000d) reportan los parámetros del grupo éter CH₂O indicados en las Tablas VII.2 y VII.3

Tabla VII.2 Parámetros de grupo puro

Grupo	T*	q	g*	g'	g''
CH ₂ O	600	0.78	503700	-0.9821	0

Tabla VII.3. Parámetros de interacción binaria

i	j	k _{ij} *	k _{ij} '	α _{ij}	α _{ji}
CH ₂ O	CH ₃	0.924	-0.0564	0	0
	CH ₂	0.935	-0.0613	0	0
	CH	0.924	-0.0564	0	0
	CH ₃ (B)	0.924	-0.0564	0	0
	CH ₂ (B)	0.935	-0.0613	0	0

Estos parámetros fueron obtenidos ajustando datos de presión de vapor de etil- y butil-eter y datos de ELV de los sistemas binarios: etil-eter + octano, propil-eter + nonano y butil-eter + heptano.

En esta tesis. se procedió a ampliar las tablas de parámetros de la función éter, definiendo en primer término un nuevo grupo CH₃O, característico de los metil-éteres, que aporta el mismo parámetro de energía de superficie g que el grupo CH₂O, pero lo hace a través de un área superficial q calculada de la siguiente manera:

$$q_{\text{CH}_3\text{O}} = q_{\text{CH}_2\text{O}} - q_{\text{CH}_2} + q_{\text{CH}_3} = 0.78 - 0.54 + 0.848 = 1.088$$

Respecto de las interacciones entre los grupos CH₃O y CH₂O y los restantes grupos funcionales estudiados en este capítulo, se adoptaron los mismos parámetros para ambos grupos (ver Tabla VII.5).

Se debió reajustar la interacción de estos grupos con el grupo CH₃, a fin de mejorar la predicción del equilibrio líquido-vapor de las mezclas de éteres con parafinas lineales.

Posteriormente se procedió a determinar los parámetros de interacción binaria de los grupos CH₃O y CH₂O con el grupo cyCH₂ de los cicloalcanos y con el grupo ACH de los hidrocarburos aromáticos.

En el estudio de las mezclas con alcoholes y agua, la presencia de un átomo de oxígeno en los éteres hizo necesario tener en cuenta la asociación cruzada entre el centro electronegativo de los grupos CH₃O y CH₂O y los centros electropositivos de los oxhidrilos de alcoholes y agua.

Se utilizaron datos binarios de entalpías de exceso (H^E) y de equilibrio líquido-vapor (ELV) para determinar simultáneamente los parámetros de interacción binaria y de asociación cruzada entre alcoholes y éteres y datos binarios de ELL para aquellos entre el agua y los éteres. En este último caso, también se incluyeron datos ternarios del sistema agua + éter + parafina. El ternario que se utilizó para el ajuste fue el sistema agua + MTBE + iso-octano a 298K.

Las Tablas VII.4 y VII.5 reportan los parámetros determinados en este capítulo para la función éter, que se suman a los reportados por Espinosa y col., (2000d) para el grupo CH₂O (indicados con un asterisco en la Tabla VII.5).

Tabla VII.4 Parámetros de asociación cruzada.

Asociación	ϵ_{ij} (K)	κ_{ij} (cm ³ mol ⁻¹)
CH ₂ O y CH ₃ O/OH	2500	0.50
CH ₂ O y CH ₃ O/H ₂ O	1967	0.875

Tabla VII.5 Parámetros de interacción binaria del grupo éter.

i	j	k_{ij}^*	k_{ij}'	α_{ij}	α_{ji}
CH ₂ O/CH ₃ O	CH ₃	0.900	-0.010	0.00	0.00
	CH ₂ [*]	0.935	-0.0613	0.00	0.00
	CH-CH ₃ [*]	0.924	-0.0564	0.00	0.00
	CH ₃ (B) [*]	0.924	-0.0564	0.00	0.00
	CH ₂ (B) [*]	0.935	-0.0613	0.00	0.00
	cyCH ₂	0.935	-0.0035	0.00	0.00
	CH ₃ cyCH	1.00	0.00	0.00	0.00
	ACH	0.97	0.00	0.00	0.00
	ACCH ₃	1.00	0.00	0.00	0.00
	CH ₃ OH	0.95	0.04	4.00	0.00
	C ₂ H ₆ O	0.941	0.0036	0.00	0.00
	CH ₂ OH	0.8965	0.0166	0.00	0.00
	CH ₂ O	H ₂ O	1.08	-0.05	8.00
CH ₃ O	H ₂ O	1.03	-0.07	3.00	-1.00

(^{*}) corresponde a los parámetros ajustados por Espinosa y col. (2000d)

VII.3. Resultados y discusiones

VII.3.1 Presión de vapor de éteres

La Tabla VII.6 muestra las desviaciones relativas promedio porcentual en la presión de vapor, obtenidas con los nuevos parámetros para la función éter. En ella, podemos ver que el modelo representa adecuadamente tanto la presión de vapor como los diámetros críticos de los éteres en estudio. Los resultados también se grafican en la Figura VII.1 para el d_c^b .

Tabla VII.6 Presión de vapor de éteres. Desviaciones GCA-EoS

Compuesto	$d_c(T_c, P_c)$	$\Delta P\% d_c^c$	$d_c(T_b)$	$\Delta P\% (d_c^b)$	Rango T_r
MTBE	4.7586	5.2	4.7723	2.17	0.55 – 0.97
ETBE	5.0057	22	5.0750	5.36	0.54 – 0.975
TAME	5.0736	2.8	5.0742	2.95	0.57 – 0.975

^c corresponde a condiciones de temperatura y presión críticas.

^b corresponde al punto normal de ebullición.

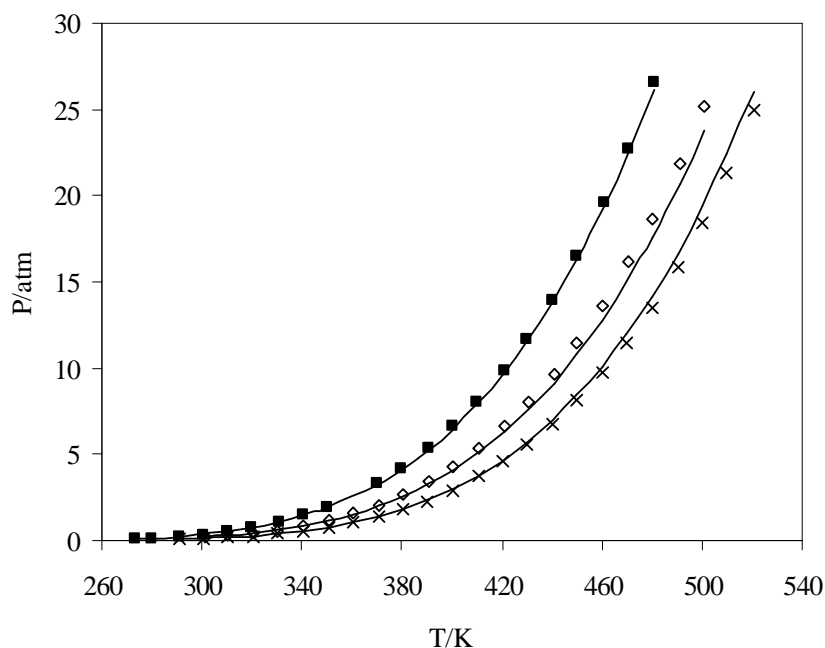


Figura VII.1 Presión de vapor de éteres. Datos experimentales: banco de datos DIPPR, (1998): (■) MTBE, (◇) ETBE y (×) TAME. Líneas continuas: correlación GCA-EoS.

VII.3.2 Sistemas binarios

La Tabla VII.7 muestran las desviaciones relativas porcentuales del modelo GCA-EoS para todos los sistemas binarios estudiados en este capítulo. La tabla incluye el rango de temperaturas y presiones cubierto, así como el número (N) de puntos y la fuente de los datos experimentales de referencia. Se modelaron condiciones de ELL de éteres + agua y de ELV de éteres con alcanos (líneales, ramificados, cíclicos y aromáticos) y con alcoholes.

Tabla VII.7 Correlación y predicción GCA-EoS de sistemas binarios en ELV y ELL

Compuesto		T /K	P /kPa	Δz % ^a	Δy_1 % ^b	N	Fuente																																
1	2																																						
Equilibrio líquido-vapor																																							
Éteres + Alcanos																																							
MTBE	hexano	313	40-60	0.465	0.542	21	Lozano y col., (1995)																																
	heptano*	326-366	94	1.1	2.2	25	Wisniak y col., (1997)																																
	octano*	330-388	94	0.24	0.51	19	Wisniak y col., (1997)																																
	iso-octano*	328-361	96	1.07	0.78	11	Loras y col., (2000)																																
	iso-octano	288, 298, 311	6-62	4.5	3.4	12	Wu y col., (1991)																																
	ciclo-hexano	313	28-59	0.227	0.602	24	Segovia y col., (1997)																																
	benceno	313	27-58	1.47	0.99	21	Segovia y col., (1997)																																
	benceno	326-350	94	0.71	2.4	22	Reich y col., (1998)																																
	tolueno*	326-380	94	1.15	1.51	29	Reich y col., (1998)																																
ETBE	2-metilpentano*	333-344	101	1.51	2.5	20	Aucejo y col., (1998)																																
	heptano	313	14-30	2.58	2.73	24	Villamañán y col., (2006)																																
	ciclohexano	313	25-31	0.51	0.53	24	Villamañán y col., (2008)																																
	iso-pentano*	293-303	14-101	1.61	1.42	26	Clark y col., (1997)																																
	tolueno	293-333	3-63	2.1	4.8	33	Steinhagen y Sandler, (1994)																																
TAME	heptano*	313	13-20	0.41	0.20	24	Chamorro y col., (1999)																																
	2-metil-pentano*	334-358	101	1.51	3.6	18	Aucejo y col., (1998)																																
	iso-octano*	293-333	5-42	2.5	4.5	39	Antosik y Sandler, (1994)																																
	iso-octano*	360-372	101	1.5	2.6	21	Loras y col., (2000)																																
	ciclohexane*	313	20-25	0.287	0.39	24	Chamorro y col., (1999)																																
	metil-ciclohexane*	293-333	5.4-42	1.51	1.82	44	Antosik y Sandler, (1994)																																
	tolueno*	293,311,333	3-41	1.2	3.5	38	Antosik y Sandler, (1994)																																
Alcoholes + Éteres																																							
Metanol	MTBE	328-338	101	1.06	2.33	27	Alm y Ciprian, (1980)																																
	TAME	323-333	32-86	1.8	2.1	54	Oh y Park, (1997)																																
Etanol	TAME	323-333	30-48	1.52	2.3	54	Oh y Park, (1997)																																
	ETBE	313-353	20-137	1.22	2.6	58	Kammerer y col., (1999)																																
Butanol	TAME	323-333	6-43	2.5	1.3	54	Oh y Park, (1997)																																
Equilibrio líquido- líquido																																							
Agua (W) + Éteres (E)																																							
ARD %																																							
<table border="1" style="margin: auto;"> <thead> <tr> <th colspan="2"></th> <th colspan="2">W en E</th> <th colspan="2">W en E</th> <th colspan="2"></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Agua</td> <td>MTBE</td> <td>273-343</td> <td>101</td> <td>21.5</td> <td>24</td> <td>26</td> <td>Góral y col., (2007)</td> </tr> <tr> <td>Agua</td> <td>TAME*</td> <td>273-352</td> <td>101</td> <td>13.3</td> <td>35</td> <td>11</td> <td>Domanska y col.,(1999)</td> </tr> <tr> <td>Agua</td> <td>ETBE</td> <td>283-356</td> <td>101</td> <td>16</td> <td>17.2</td> <td>13</td> <td>Domanska y col., (1999)</td> </tr> </tbody> </table>										W en E		W en E				Agua	MTBE	273-343	101	21.5	24	26	Góral y col., (2007)	Agua	TAME*	273-352	101	13.3	35	11	Domanska y col.,(1999)	Agua	ETBE	283-356	101	16	17.2	13	Domanska y col., (1999)
		W en E		W en E																																			
Agua	MTBE	273-343	101	21.5	24	26	Góral y col., (2007)																																
Agua	TAME*	273-352	101	13.3	35	11	Domanska y col.,(1999)																																
Agua	ETBE	283-356	101	16	17.2	13	Domanska y col., (1999)																																

^a Δz % corresponde a la desviación relativa promedio (ARD) en presión para datos isotérmicos, en composición de fase líquida para datos isobáricos y en solubilidad para ELL.

^b Δy % Corresponde a ARD en composición en fase vapor o en solubilidad para ELL.

^c ARD% = desviación relativa promedio porcentual.

(*) Corresponde a las predicciones GCA-EoS.

Las Figuras VII.2 a VII.4 muestran algunos de los resultados obtenidos para los binarios éteres + hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

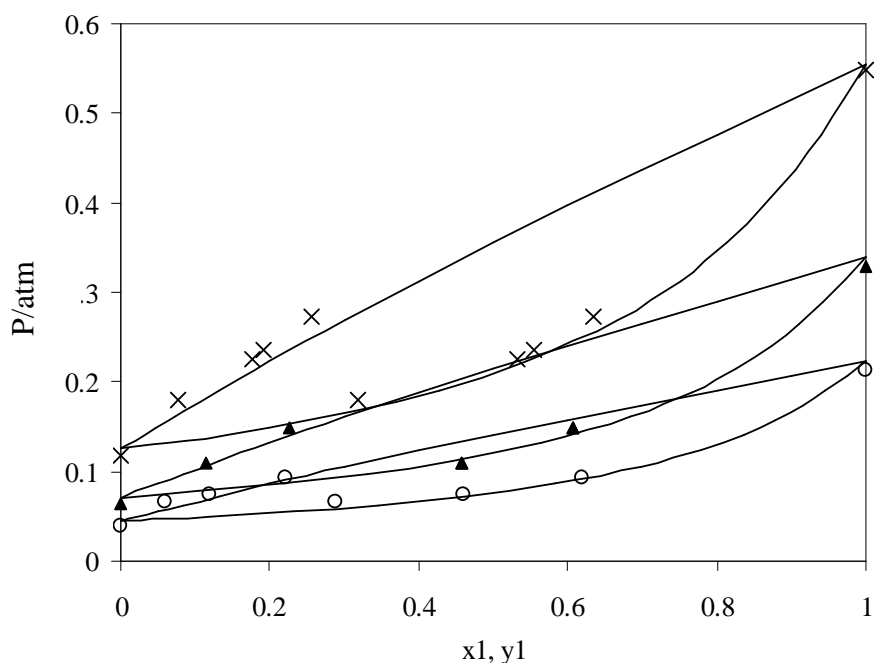


Figura VII.2 ELV del sistema binario MTBE (1) + iso-octano (2). Datos experimentales: Wu y col., (1991), (×) 311K, (▲) 298K y (○) 288K. Líneas continuas: correlación GCA-EoS.

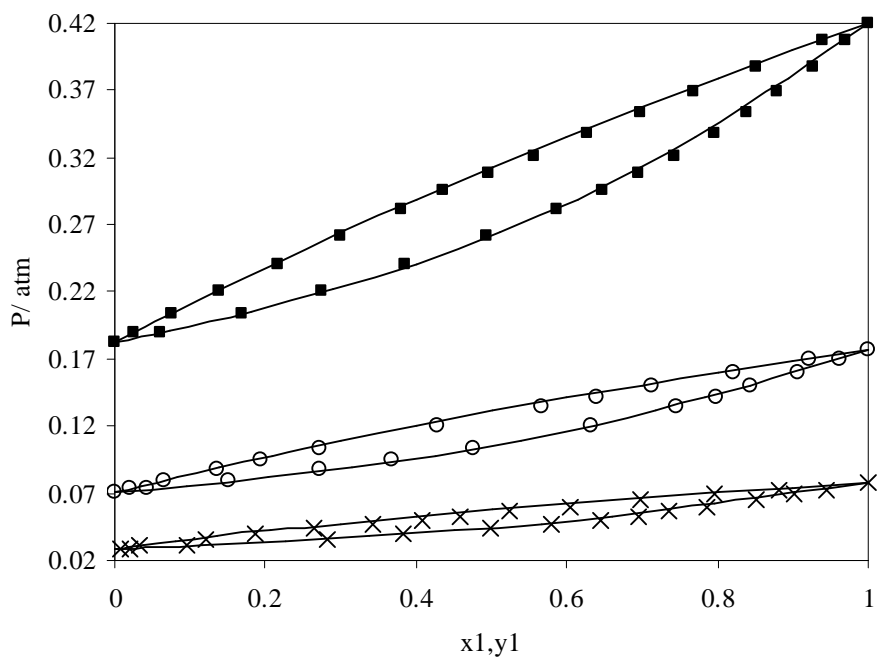


Figura VII.3 ELV del sistema binario TAME (1) + tolueno (2). Datos experimentales: Antosik y Sandler, (1994). (■) 333K, (○) 311K y (×) 293K. Líneas continuas: correlación GCA-EoS.

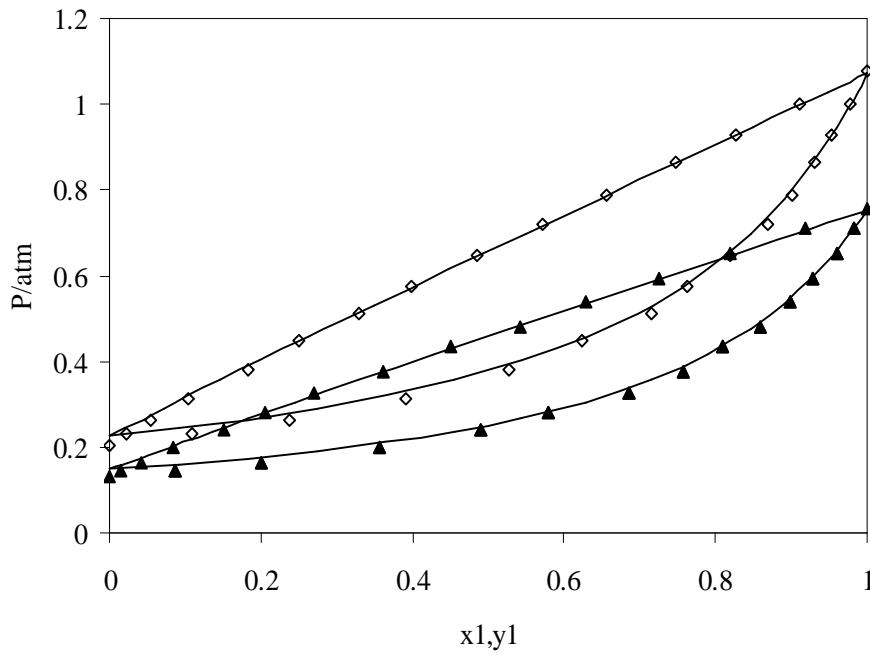


Figura VII.4 ELV del sistema binario iso-pentano (1) + ETBE (2). Datos experimentales: Clark y col., (1997). (\diamond) 303K y (\blacktriangle) 293K. Líneas continuas: correlación GCA-EoS.

Las Figuras VII.5 a VII.7 muestran, por su parte, resultados del ELV de los sistemas éter + alcohol. Los binarios con metanol y etanol presentan un azeótropo de máxima presión de burbuja. Este no es el caso de las mezclas con 1-butanol. El modelo GCA-EoS representa correctamente este comportamiento.

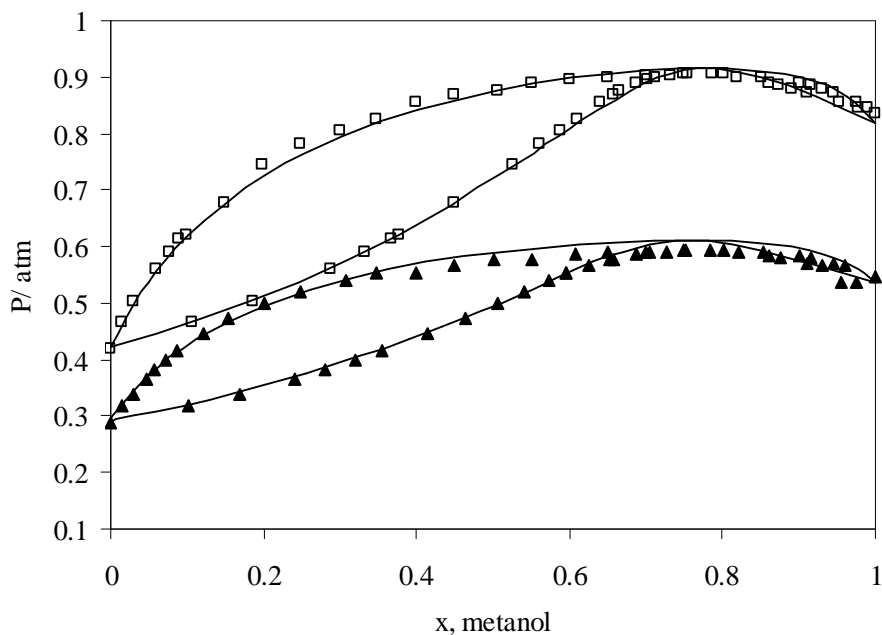


Figura VII.5 ELV del sistema binario metanol (1) + TAME (2). Datos experimentales: Oh y Park, (1997). (\square) 333K y (\blacktriangle) 323K. Líneas continuas: correlación GCA-EoS.

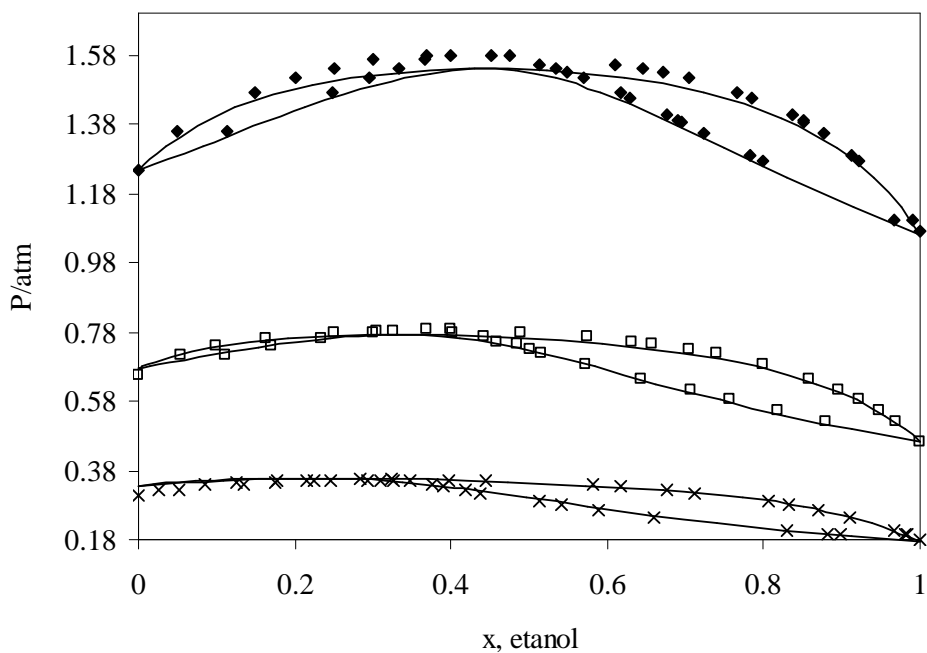


Figura VII.6 ELV del sistema binario etanol (1) + ETBE (2). Datos experimentales: Kammerer y col., (1999). (\blacklozenge) 353K, (\square) 333K y (\times) 313K. Líneas continuas: correlación GCA-EoS.

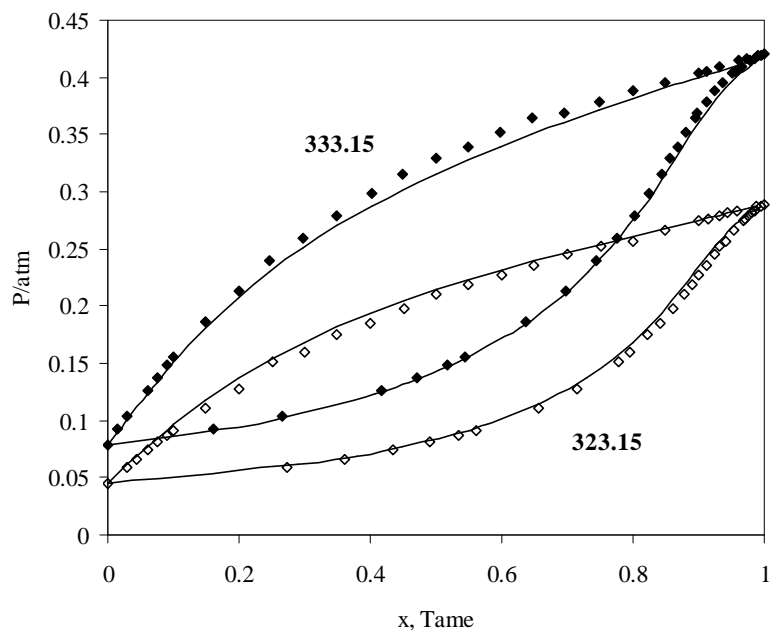


Figura VII.7 ELV del sistema binario butanol (1) + TAME (2). Datos experimentales: Oh y Park, (1997). (♦) 333K y (□) 323K. Líneas continuas: correlación GCA-EoS.

La Figura VII.8 representa la solubilidad mutua entre el agua y los éteres estudiados en este trabajo. El modelo tiene la capacidad de correlacionar las diferencias de solubilidad de los distintos éteres en agua, mientras que predice una composición casi constante del agua en la fase éter.

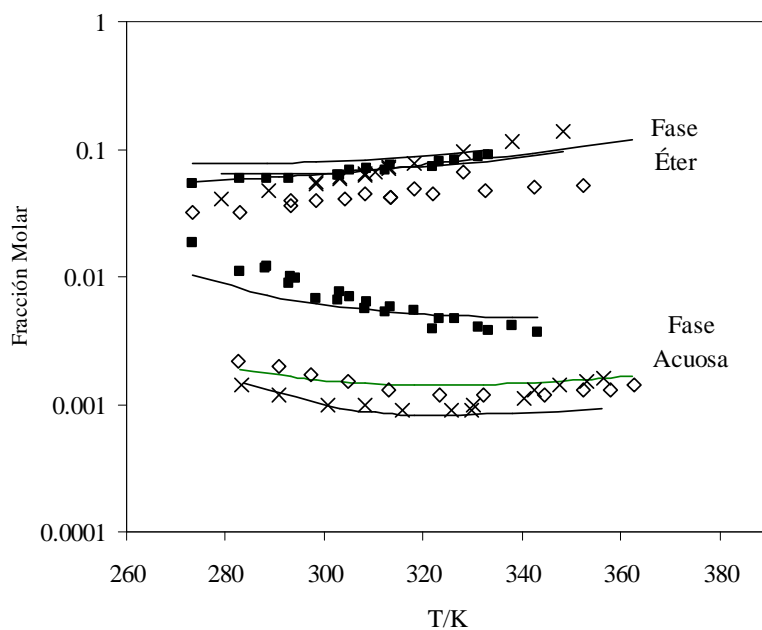


Figura VII.8 Equilibrio líquido-líquido del sistema agua + éteres. Datos experimentales: (■) MTBE (Góral y col., 2007); (◇) TAME (Domanska y col., 1999); (×) ETBE (Domanska y col., 1999). Líneas continuas: correlación GCA-EoS.

VII.3.3 Sistemas ternarios: éter + hidrocarburo + agua

Las Figuras VII.9 y VII.10 reproducen los resultados de la correlación del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario MTBE + iso-octano + agua. El modelo logra representar muy bien tanto la curva binodal (Figura VII.9) como los coeficientes de distribución del MTBE y el agua entre las fases acuosa y orgánica en equilibrio.

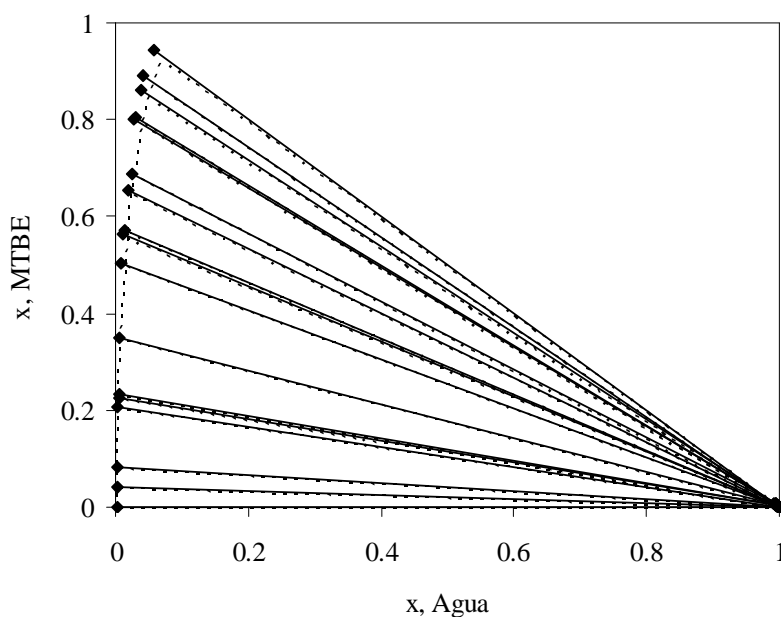


Figura VII.9 Curva binodal del sistema ternario agua (1) + MTBE (2) + iso-octano (3) a 298K y presión atmosférica. Datos experimentales: Peschke y Sander (1995): (puntos y líneas continuas). Líneas discontinuas: Correlación GCA-EoS.

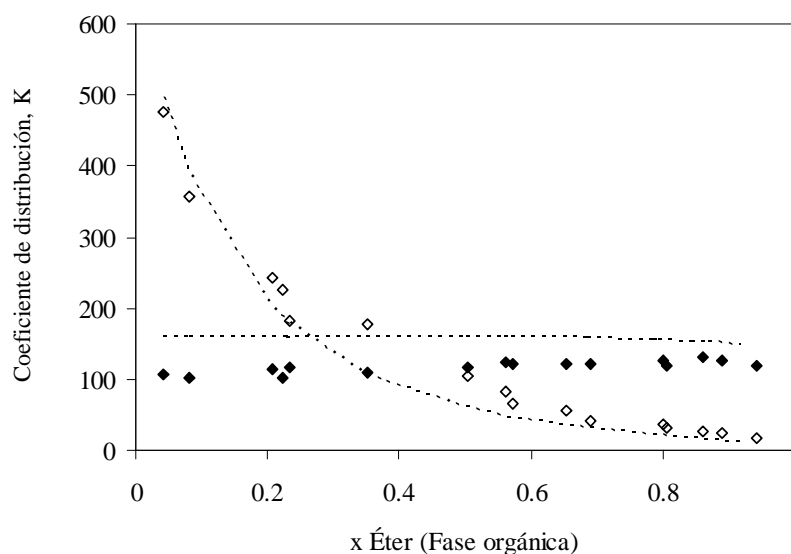


Figura VII.10 Sistema ternario agua(1)+MTBE(2)+iso-octano(3). Coeficientes de distribución experimentales (Peschke y Sander, 1995) de MTBE (◆) y de agua (◇) a 298K y presión atmosférica. Líneas discontinuas: Correlación GCA-EoS.

VII.4 Referencias

- Alm, K.; Ciprian, M. (1980) Vapor Pressures, Refractive Index at 20°C, and Vapor-Liquid Equilibrium at 101.325 kPa in the Methyl tert-Butyl Ether+Methanol System, *J. Chem. Eng. Data*, 25, 100-103.
- Antosik, M.; Sandler, S.I. (1994) Vapor-liquid equilibria of hydrocarbons and tert-amyl methyl ether, *J. Chem. Eng. Data*, 39, 584-587.
- Aucejo, A.; Loras, S.; Muñoz, R. (1998) 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, 973-977.
- Coto, B.; Mössner, F.; Pando, C.; Rubio, R.G.; Renuncio J.A.R. (1997) Vapor-liquid equilibrium of the methanol-[1,1-dimethylethyl metil ether (MTBE) or 1,1-dimethylpropyl methyl ether (TAME)] systems, *Fluid Phase Equilib.*, 133, 89-103.
- Chamorro, C.R.; Segovia, J.J.; Martin, M.C.; Montero, E.A.; Villamanan, M.A. (1999) 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, 73-87.
- Clark, A.Q.; McBain, S.E.; Kilner, J. (1997) Vapour-liquid equilibrium of (ethers + hydrocarbons or methanol or water) for motor gasoline modelling, *Fluid Phase Equilib.*, 133, 239-246.
- DIPPR801-Database (1998) *Thermophysical Properties Database*.
- Domanska, U.; Łachwa, J.; Morawski, P.; Malanowski, S.K. (1999) Phase equilibria and volumetric properties in binary mixtures containing branched chain ethers (methyl 1,1-dimethylethyl ether or ethyl 1,1-dimethylethyl ether or methyl 1,1-dimethylpropyl ether or ethyl 1,1-dimethylpropyl ether), *J. Chem. Eng. Data*, 44, 5, 974-984.
- Espinosa, S; Foco, G.M.; Bermúdez, A.; Fornari, T. (2000d) Revision and extension of the group contribution equation of state to new solvent groups and higher molecular weight alkanes, *Fluid Phase Equilib.*, 172, 2, 129-143.

- Góral, M.; Maczyński, A.; Oracz, P. (2007) Recommended liquid-liquid equilibrium data. Part 5. Ether-water systems, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 36, 4, 1399-1415.
- Kammerer, K.; Schnabel, S.; Silkenbaumer, D.; Lichtenthaler, R.N. (1999) Vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing an alcohol and a branched ether. Experimental results and modeling, *Fluid Phase Equilib.*, 162, 289–301.
- Loras, S.; Aucejo, A.; Muñoz, R.; De la Torre, (2000) 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. Fluid Phase Equilib.*, 175, 125-138.
- Lozano, L.M.; Montero, E.A.; Martín, M.C.; Villamañán, M.A. (1995) 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, 219- 230.
- Oh, J.-H.; Park, S.-J. (1997) 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*, 42, 517-522.
- Peschke, N.; Sander, S. (1995) Liquid-liquid equilibria of fuel oxygenate + water + hydrocarbon mixtures. 1, *J. Chem. Eng. Data*, 40, 315-320.
- Reich, R.; Cartes, M.; Wisniak, J.; Segura, H. (1998) Phase equilibria in the systems methyl 1,1-dimethylethyl ether + benzene and + toluene, *J. Chem. Eng. Data*, 43, 299-303.
- Segovia J.J.; Martín, M.C.; Chamorro, C.R.; Villamañán M.A. (1997) Excess thermodynamic functions for ternary systems containing fuel oxygenates and substitution hydrocarbons. 1. Total-pressure data and G^E for methyl tert-butyl-ether + benzene + cyclohexane at 313.15 K, *Fluid Phase Equilib.*, 133, 163-172.
- Steinhagen, V.; Sandler, S.I. (1994) Vapor-Liquid Equilibrium of Binary Mixtures with Ethyl-tert-Butyl Ether, *J. Chem. Eng. Data*, 39, 588-590.
- Villamañán, R.M.; Martín, C.M.; Chamorro, C.R.; Villamañán, M.A.; Segovia, J.J. (2006) 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, 2091-2095.

Villamañán, R.M.; Vega-Maza, D.; Chamorro, C.R.; Villamañán, M.A.; Segovia J.J. (2008) Thermodynamics of Fuels with a Biosynthetic Component. II. Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary and Ternary Mixtures Containing Ethyl 1,1-Dimethylethyl Ether, 1-Hexene, and Cyclohexane at $T = 313.15$ K, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 247–251.

Wisniak, J.; Embon, G.; Shafir, R.; Segura H.; Reich R. (1997) Isobaric Vapor-Liquid Equilibria in the Systems Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether + Octane and Heptane + Octane, *J. Chem. Eng. Data*, 42, 1191-1194.

Wu, H.S.; Pividal, K.A.; Sandler, S.I. (1991) Vapor-liquid equilibria of hydrocarbons and fuel oxygenates, *J. Chem. Eng. Data*, 36, 418-421.

CAPITULO VIII: PROPIEDADES DE BLENDS ALCOHOL/NAFTA

VIII.1 Introducción

VIII.1.1 Refinación del petróleo

Los crudos de petróleo son mezclas de varios tipos de hidrocarburos e impurezas como agua, arena, sales, sulfuros, nitrógeno, brea y materiales asfálticos. Por esta razón, el refinado del petróleo consiste esencialmente en la remoción de las impurezas y en la separación de los hidrocarburos en fracciones con propiedades similares, a través de procesos de destilación y/o reacciones químicas de sus constituyentes por efectos de calor y presión. Los procesos deben ser seleccionados de manera de convertir el crudo en productos diversos, de acuerdo a la demanda (Speight, 1996).

En general, cuando el producto es una fracción o corte que incluye una gran cantidad de hidrocarburos individuales, éste es identificado como *producto de refinado*. Ejemplos de productos de refinado son la nafta, el diesel, los aceites para calefacción, los lubricantes, las ceras, el asfalto. En cambio, cuando el producto está limitado a uno o dos hidrocarburos específicos de alta pureza, la fracción es considerada un *producto petroquímico*. Algunos ejemplos de productos petroquímicos son etileno, propileno, benceno, tolueno, etc.

El uso de estos productos requiere siempre la especificación de varias propiedades, que en general son fijadas por organizaciones nacionales e internacionales. Por ejemplo, en Estados Unidos la American Society for Testing and Materials (ASTM) y el American Petroleum Institute (API) son instituciones reconocidas por establecer normas y métodos de ensayos sobre distintos productos (Speight, 1996).

Los productos de refinado pueden ser procesados para mejorar su calidad, o bien pueden ser usados como reservas para otras mezclas, cuando sus características no son suficientes para venderlos como producto final. El número de cortes y las características de cada uno de ellos varían entre distintas refinerías y, para una misma

refinería, varían también según las demandas. Por orden de volatilidad se distinguen los siguientes cortes (Speight, 1996):

- Un primer corte lo constituyen los pentanos y las fracciones más livianas, que son fuente de obtención de propano, iso-butano, n-butano, iso-pentano y n-pentano.
- El corte siguiente son los hexanos e hidrocarburos más pesados, con un punto de ebullición máximo de 383 K. Esta fracción es identificada como *nafta liviana*.
- El punto de ebullición de la fracción siguiente varía entre los 309 K y 367 K y es conocida como *nafta pesada*. Esta nafta tiene usualmente un alto poder antidetonante, no produce golpeteo en el motor y tiene un octanaje alto, lo cual permite su uso como gasolina para motores. Antes de ser utilizada debe ser reformada para aumentar aún más su índice de octanos.
- El próximo corte corresponde al *kerosene* y al *aceite para calefacción*. Estos productos tienen puntos de ebullición superpuestos. El aceite para calefacción es un corte más amplio y contiene hidrocarburos de mayor punto de ebullición.
- Sigue el *gas oil liviano* que puede ser vendido directamente como combustible diesel o bien puede ser utilizado como materia prima liviana para el craqueo.
- El uso de la fracción de *gas oil pesado*, por su parte, depende de la naturaleza del crudo, de la posibilidad de obtener aceites lubricantes y de su demanda. Suele ser usado como alimentación para operaciones de craqueo catalítico.
- El *residuo* es la porción no destilada del petróleo crudo. Contiene ceras, materiales asfálticos y similares al carbón, suciedad y algunos hidrocarburos de alto punto de ebullición. Hasta hace unos años el residuo era destinado a la producción de un combustible de baja calidad llamado *bunker fuel*. Con el desarrollo de las técnicas de remoción de materiales asfálticos, gran parte del residuo es procesado y se logra recuperar hidrocarburos pesados de gran calidad que son utilizados como materia prima para las unidades de cracking catalítico.

En la Tabla VIII.1 se muestran los rangos de ebullición de las fracciones de petróleo descritas anteriormente.

Tabla VIII.1 Fracciones de petróleo (Speight, 1996)

Fracción	Ebullición [K]
Nafta liviana	272 - 423
Nafta pesada	423 - 478
Kerosene	478 - 533
Aceite de calefacción	478 - 563
Gas oil liviano	533 - 588
Gas oil pesado	588 - 698
Aceite lubricante	> 673
Gas oil (Por destilación a vacío)	698 - 873
Residuo	> 873

VIII.1.2 Reformado

El reformado es uno de los principales procesos utilizados en una refinería de petróleo para incrementar el índice de octano de los productos de refinado con un rango de ebullición correspondiente al de las naftas.

La alimentación al reformador es un corte con puntos de ebullición entre 353K y 483 K. La deshidrogenación es la principal reacción química que tiene lugar en el proceso de reformado. En general se trabaja con catalizadores de platino o platino/renio, soportados sobre alúmina. El hidrógeno producido es reciclado al reactor de reformado para proveer la atmósfera necesaria para la reacción y evitar la deposición de carbón sobre el catalizador (Lee y col., 1994).

Dependiendo del tipo de alimentación y de las condiciones de operación, las reacciones que ocurren incluyen:

- Las parafinas pesadas pierden hidrógeno y forman anillos aromáticos.
- Las parafinas cíclicas pierden hidrógeno y forman los correspondientes compuestos aromáticos.
- Las parafinas lineales se re-ordenan para formar isómeros.
- Las parafinas pesadas son craqueadas en presencia de hidrógeno para formar parafinas más livianas.

La reacción neta es muy endotérmica. Típicamente las reacciones se llevan a cabo en una serie de reactores adiabáticos, conectados por intercambiadores de calor.

VIII.1.3 Propiedades y requerimientos de las naftas

La nafta comercial es una mezcla de más de 400 hidrocarburos líquidos inflamables y volátiles, cuyas moléculas tienen entre 4 y 12 átomos de carbono, siendo su punto normal de ebullición inferior a 473K. Las naftas para aviones, usualmente usadas en aeronaves livianas, tienen un rango de ebullición más estrecho (311 - 440K) que aquellas para automóviles (273 - 473K).

Una buena nafta debe ser *química y físicamente limpia*. Químicamente limpia significa que no debe reaccionar mientras se encuentra en almacenamiento o en uso, dando lugar a la formación de subproductos como gomas, sedimentos o depósitos. La limpieza química se asegura mediante el control de la composición de hidrocarburos y/o la utilización de aditivos apropiados. La limpieza física se refiere a la ausencia de sólidos no-disueltos y de agua libre en cantidades importantes.

Las naftas pueden sufrir dos tipos de degradación oxidativa: i) durante el almacenamiento a temperatura ambiente por largos períodos de tiempo (del orden de 6 meses); ii) durante la inyección al motor, a altas temperaturas y en tiempos muy cortos. Ambos mecanismos comparten características químicas similares, que involucran la oxidación y polimerización de algunos componentes del combustible con la consiguiente formación de gomas. La norma ASTM D4814 especifica que las gasolinas deben contener menos de 5 mg/100mL de goma.

Existen otras características que deben estar (o no) presentes en las naftas. Algunas de ellas pueden ser alcanzadas mediante la preparación de mezclas (blends) y otras mediante el uso de aditivos. El contenido de azufre, por ejemplo, debe estar por debajo de las 1000 ppm y no debe estar presente como mercaptanos. Tampoco debe contener carbonilos que puedan disolver sellos elastoméricos y diafragmas, ni aditivos fosfóricos que puedan dañar la sensibilidad de los convertidores catalíticos.

Los aditivos agregados a las naftas se usan para mejorar su desempeño. Si el combustible original no logra un buen funcionamiento, resulta más efectivo incorporar una pequeña cantidad de aditivo que cambiar la composición de hidrocarburos. Los aditivos se agregan en partes por millón y se utilizan como

agentes colorantes, antioxidantes, desactivadores de metales, inhibidores de corrosión, detergentes y antiespumantes.

Para lograr el buen funcionamiento de la nafta en el motor, el combustible debe evaporarse fácilmente y quemarse completamente al encenderse una chispa en el cilindro. Para ello la nafta debe satisfacer una serie de especificaciones, algunas de las cuales varían con la localización y son función de la temperatura o la altitud. Esto refleja lo importante que resulta la operación flexible de las refinerías de gran escala, permitiendo producir mezclas que garanticen el buen desempeño del combustible en el motor.

A continuación se discuten las principales características que debe cumplir una nafta para su uso en motores de combustión interna.

(a) Índice de octano

El *índice de octano* u *octanaje* es el indicador más utilizado para determinar la calidad de una nafta y mide la capacidad del combustible para evitar el golpeteo del motor por una pre-ignición y combustión rápida durante la última parte de la etapa de carga.

Un combustible tiene un número de octano igual a X si, en el motor monocilíndrico provoca un golpeteo equivalente al observado para una mezcla de X partes, en volumen de isooctano (N.O. = 100) y (100 - X) partes de n-heptano (I.O. = 0) (Wuithier, 1971).

El N.O. fue definido alrededor de 1930. En aquella época, se eligieron dos hidrocarburos puros, conocidos por su comportamiento extremo desde el punto de vista de la detonación:

- n-heptano, al que se asignó convencionalmente el valor de N.O. = 0
- isooctano, 2,2,4-trimetilpentano, una isoparafina refractaria a la detonación al que se asignó el N.O. = 100

Este comportamiento de los hidrocarburos es genérico: Las n-parafinas detonan con facilidad, mientras que i-parafinas (y aromáticos) son refractarias.

Algunos combustibles (como el GLP, GNL, etanol y metanol, entre otros) poseen un índice de octano mayor de 100. Utilizar un combustible con un octanaje superior al que necesita un motor no lo perjudica ni lo beneficia. Si se tiene previsto que un

motor vaya a usar combustible de octanaje alto, puede diseñarse con una relación de compresión más alta y mejorar su rendimiento (Wuithier, 1971).

Se suele distinguir entre el número de octanos de motor (MON) y el número de octanos de investigación (RON). El MON evalúa la fuerza antidetonante de la nafta cuando el motor está funcionando bajo condiciones severas de rotación y a plena carga, intenta reproducir la situación en carretera: alto régimen y conducción regular, mientras que el RON lo hace cuando el motor funciona bajo condiciones más suaves de baja rotación. El RON representa, de manera aproximada, el comportamiento en ciudad: bajo régimen con numerosas aceleraciones. El MON, con respecto al RON, se sobrecarga más el motor en el ensayo: se utiliza una mezcla precalentada, el motor más revolucionado y tiempos de ignición variables. Típicamente, y dependiendo de la composición del combustible, el MON de una gasolina moderna puede estar unos 10 puntos por debajo del RON.

La diferencia entre ambos valores se denomina *sensibilidad*. Por su parte el promedio de los números MON y RON se conoce como el *índice antidetonante* o *índice de octano* de la nafta (Hochhauser, 1994).

(b) Volatilidad

La volatilidad o características de vaporización de una nafta están definidas por tres ensayos establecidos por normas de la ASTM: i) la presión de vapor Reid (PVR) (ASTM D323); ii) la curva de destilación (ASTM D86) y iii) el cociente vapor/líquido a una dada temperatura (ASTM D2533).

La *PVR* es el valor de la presión de vapor absoluta de la nafta líquida contenida en un recipiente cerrado a una temperatura de 37.8°C (100°F) y una relación de volumen aire/líquido igual a 4 (Hochhauser, 1994)..

La *curva de destilación* se obtiene de una destilación batch utilizando una tasa de calentamiento fija. Partiendo de una muestra de 100 ml, se registra la temperatura del vapor a la cual se evapora el 10%, 20%, 30 % en volumen, etc. de la muestra (T_{10} , T_{20} , T_{30} ...). Este ensayo se aproxima a una destilación en un solo plato con reciclo

limitado. Otra forma de expresar la curva de destilación es indicando el porcentaje evaporado ($E_T\%$) a una dada temperatura

El ensayo del *cociente vapor/líquido* mide la cantidad de vapor formado a partir de un dado volumen de líquido, a una temperatura determinada y a presión atmosférica. Una medición estándar es determinar la temperatura a la cual la relación de volumen líquido/vapor es igual a 20 ($T_{V/L=20}$).

Los requerimientos de volatilidad de un vehículo dependen fuertemente de la temperatura ambiente de la región en la que circula. La ASTM ha definido 5 clases de volatilidades, de acuerdo a la temperatura ambiente mínima y máxima esperadas. Las mismas se identifican con las letras A a E en la Tabla VIII.2. Para cada una de ellas, la tabla muestra las especificaciones de la PVR y de la curva de destilación al 10%, 50%, 90% y punto final (Hochhauser, 1994).

Tabla VIII.2 Especificaciones ASTM de volatilidad

Clase	$T_{a,\text{mín}}[^\circ\text{C}]$	$T_{a,\text{máx}}[^\circ\text{C}]$	PVR [kPa]	T_{10} [K]	T_{50} [K]	T_{90} [K]	Punto final [K]
A	>16	≥ 43	62	343	350-394	463	498
B	>10	<43	69	338	350-391	463	498
C	>4	<36	79	333	350-389	458	498
D	>-7	<29	93	328	350-386	458	498
E	≤ -7	<21	103	323	350-383	458	498

La capacidad de un combustible de lograr un buen arranque está relacionada con sus características de volatilidad. Generalmente valores mínimos de PVR de 60 kPa o una T_{10} máxima de 333 K son satisfactorios para un buen arranque en invierno (Hochhauser, 1994). A mayores temperaturas ambiente, resultan adecuados valores menores de PVR para proveer buenas características de arranque. Una alta volatilidad en las naftas, por otra parte, puede originar el fenómeno de *sello o bloqueo de vapor*. Ocurre cuando se evapora demasiado combustible, produciendo una interrupción en el sistema de inyección, con la consiguiente pérdida transitoria de la potencia del motor o su parada total.

La volatilidad de la nafta también influye en el *calentamiento del motor*, período que comienza inmediatamente después de que el automóvil es arrancado y continúa hasta que el motor haya alcanzado la temperatura de operación normal, usualmente después de 10 minutos. Desde la perspectiva del combustible, la parte media de la curva de destilación juega el papel más importante en el desarrollo de un buen calentamiento, ya que en este período los componentes más volátiles estarán totalmente evaporados, mientras que los menos volátiles tendrán dificultad para hacerlo en este rango. La fracción más importante es la que evapora entre los 373K y los 423K. Nuevamente los niveles requeridos son función de la temperatura ambiente. Se suele utilizar el llamado *índice de manejabilidad* (DI) para medir la característica de calentamiento del combustible. Se calcula a través de la siguiente ecuación, conocidas las temperaturas a las que destila el 10% (T_{10}), el 50% (T_{50}) y el 90% (T_{90}) en volumen de la nafta:

$$DI = 1.5T_{10} + 3T_{50} + T_{90} \quad (1)$$

Generalmente, se considera que los combustibles que poseen valores de DI por debajo de 570°C poseen una buena facilidad de calentamiento.

La porción de nafta que ebulle por encima de los 423 K (*back-end*) tiene una alta densidad energética y por ende contribuye a la economía de combustible, pero es difícil de volatilizar y tiende a acumularse en las paredes del cilindro cuando el motor está frío. Los componentes más pesados de las naftas, con más de 12 átomos de carbono, y los anillos aromáticos condensados, pueden contribuir a la formación de estos depósitos en la cámara de combustión, degradando el funcionamiento del lubricante.

En el otro extremo de temperaturas, el ingreso de aire frío y húmedo, cerca de su punto de saturación, puede originar problemas de *congelamiento* y formación de hielo en los inyectores, al evaporarse la nafta y consumir el correspondiente calor de vaporización. Los parámetros de volatilidad que controlan el congelamiento son las fracciones de combustible que evaporan por debajo de los 373 K. Si hay demasiado material en este rango de ebullición, la variación de temperatura por evaporación será grande y por lo tanto, podría producirse congelamiento. Una forma de evitar este

problema es adicionando a la nafta un pequeño porcentaje de compuestos como el alcohol isopropílico para bajar el punto de congelación del agua, o un surfactante para prevenir la formación de cristales que se adhieren a las superficies metálicas.

VIII.2 Bioetanol

El alcohol etílico o etanol es un producto químico obtenido a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en los productos vegetales, tales como cereales, remolacha, caña de azúcar o en el material ligno-celulósico hidrolizado. Estos azúcares están combinados en forma de sacarosa, almidón, hemicelulosa y celulosa.

La utilización del etanol como combustible ha pasado por varias etapas a través de los años. En los orígenes de la industria automovilística fue el principal combustible. Los motores de ciclo Otto se diseñaron en principio para utilizar etanol, pero con el posterior desarrollo de la industria del petróleo los fabricantes de motores se inclinaron por los combustibles fósiles. Cuando se temió por la estabilidad de estos mercados en los años 20 y ante la posterior crisis del petróleo del año 1973, se volvió a invertir en el desarrollo de bioetanol. El primer país que asumió este reto fue Brasil que a partir de ese año comenzó a mezclar etanol y nafta en la proporción en volumen de 22/78 (Balat y col., 2008)

Hasta los años 80 la principal motivación para la producción de bioetanol fue disminuir la dependencia de las importaciones de crudo y minimizar el impacto que las fluctuaciones del mercado ocasionan sobre los precios. A partir de los 90, a esta motivación se le sumaron políticas medioambientales referidas a emisiones gaseosas.

El bioetanol representa el 94% de la producción mundial de biocombustibles, siendo mayoritariamente obtenido (alrededor del 60%) a partir de la caña de azúcar. Brasil y Estados Unidos son líderes en el mundo, obteniendo el bioetanol a partir de la caña de azúcar y del maíz, respectivamente. Juntos alcanzan el 70% de la producción de bioetanol del mundo (Balat y col., 2008). En la Argentina se han dictado a nivel nacional una serie de leyes y normativas tendientes a lograr el afianzamiento y crecimiento de los biocombustibles en el territorio nacional. Algunas de las normas vigentes a nivel nacional se presentan en el Anexo I.

El bioetanol tiene un mayor número de octano, un rango más amplio de flamabilidad, una mayor velocidad de formación de llama y un mayor calor de vaporización que la nafta. Estas propiedades dan lugar a una mayor relación de compresión y un menor tiempo de encendido del motor de combustión interna, lo que mejora su eficiencia. Las desventajas del etanol son su baja densidad energética (66% del valor correspondiente a una nafta), su corrosividad, una baja luminosidad de llama, su baja presión de vapor (haciendo difícil los arranques a bajas temperaturas) y su miscibilidad con el agua. La Tabla VIII.3 compara algunas propiedades de los alcoholes combustibles con el iso-octano, tomando a este último como compuesto representativo de las naftas (Balat y col., 2008).

Tabla VIII.3 Propiedades de alcoholes combustibles e iso-octano

Propiedad del combustible	iso-octano	metanol	Etanol
Número de Cetano	-	5	8
Número de Octano	100	112	107
Temperatura de auto ignición [K]	530	737	606
Calor latente de vaporización [MJ/Kg]	0.26	1.18	0.91
Poder calorífico inferior* [MJ/Kg]	44.4	19.9	26.7

* Sin contar el calor liberado por condensación del vapor de agua producido en la combustión

El bioetanol producido durante la fermentación de los azúcares es un alcohol hidratado, con un contenido del 5% de agua. Su uso como combustible requiere una etapa posterior de deshidratación. La Figura VIII.1 muestra esquemáticamente el proceso de obtención del alcohol a partir de las principales materias primas utilizadas para su producción (García Camús y García Laborda, 2006).

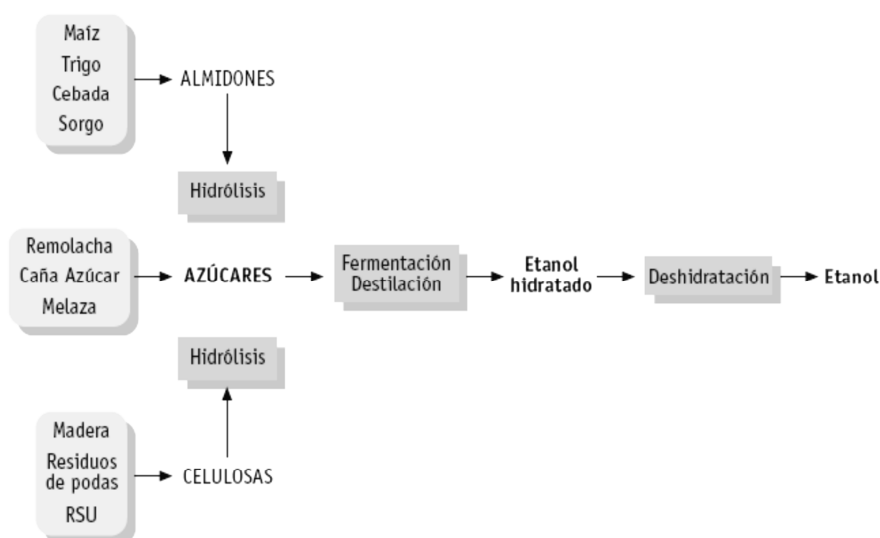


Figura VIII.1 Procesos de producción de etanol a partir de la biomasa.

Como se observa en la figura, las materias primas para la obtención de bioetanol se pueden clasificar en tres tipos: materias primas que contienen sacarosa (azúcar de remolacha, caña de azúcar, sorgo dulce); materias primas que contienen almidón (trigo, maíz, cebada) y material ligno-celulósico (madera, paja, hierba). La Tabla VIII.4 muestra el potencial de producción comparativo de algunas materias primas (Balat y col., 2008).

Tabla VIII.4 Materias primas para la producción de bioetanol (Balat y col., 2008)

Fuente	Potencial de producción de bioetanol [l/ton]
Caña de azúcar	70
Remolacha azucarera	110
Batata	125
Papa	110
Mandioca	180
Maíz	360
Arroz	430
Cebada	250
Trigo	340
Sorgo dulce	60
Bagazo y otras biomásas celulósicas	280

Las principales limitaciones en la producción sustentable y económica de bioetanol a partir de almidones y azúcares son: i) la competencia por tierra y agua con la producción de alimentos y fibras textiles; ii) los elevados costos de producción, que requieren de subsidios gubernamentales para poder competir con los combustibles fósiles.

Estas y otras limitaciones (tal vez con la excepción del etanol a partir de la caña de azúcar), han desviado la atención a los biocombustibles de segunda generación, producidos a partir de materias primas ligno-celulósicas (Sims Ralph, 2010). Se han estudiado dos posibles rutas: i) la ruta bioquímica, en la que, previo al proceso de fermentación, los componentes de la celulosa y hemicelulosa son convertidos a azúcares por la acción de enzimas y microorganismos; ii) la ruta termoquímica, también conocida como de biomasa-a-líquido (BTL), donde se aplican tecnologías de gasificación y pirólisis para producir gas de síntesis y alimentarlo a un proceso Fischer-Tropsch a fin de sintetizar distintos tipos de combustibles. A la fecha, ninguna de estas dos tecnologías ha sido probada a escala comercial y ambas están en etapa de investigación, desarrollo y evaluación, debiendo aún sortearse significativas barreras técnicas y medioambientales antes de su aplicación (Sims Ralph, 2010).

VIII.3 Mezclas alcohol-nafta

La prohibición en el uso del plomo tetraetilo como agente antidetonante en las naftas, establecida en los países industrializados durante la década del 90, dio origen a su reemplazo por agentes oxigenados. Además de aumentar el octanaje de las naftas, estos agentes promueven una combustión completa, reduciendo el nivel de emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos no-combustionados a la atmósfera. Si bien el más difundido ha sido el metilterbutil éter (MTBE) por su bajo costo, su uso está siendo cuestionado por ser potencialmente cancerígeno y por el riesgo de contaminación de suelo y aguas subterráneas ante eventuales filtraciones o pérdidas de cañerías y tanques de almacenamiento del combustible. Los alcoholes constituyen agentes oxigenados alternativos. De ellos el de uso más difundido es el bioetanol, con el beneficio adicional de ser producido a partir de recursos renovables.

El uso exitoso de mezclas etanol-nafta como combustible para el transporte, depende de la producción de un blend líquido estable y homogéneo. Es crucial evitar la separación de fases, la cual ocurre debido al carácter hidrofílico de los alcoholes y la solubilidad limitada del sistema hidrocarburo-alcohol-agua. El uso de etanol anhidro en mezclas con gasolina no resulta económicamente conveniente, debido a los altos costos de producción a partir de la concentración azeotrópica (96% etanol + 4% agua en volumen). La separación de fases puede causar serios problemas operacionales y daños en el motor.

Para que un combustible funcione adecuadamente, debe presentar una curva de volatilidad suave, sin saltos ni partes planas. El agregado de etanol a las naftas puede afectar significativamente su volatilidad y en consecuencia sus características de manejabilidad. Las mezclas alcohol-hidrocarburo son soluciones no-ideales, con formación de azeótropos, como muestra la Figura VIII.2 para los binarios de etanol con compuestos característicos de las naftas (benceno, hexano, ciclohexano e iso-octano). Esto tiene un efecto significativo sobre la curva de destilación y la presión de vapor Reid del combustible, lo cual se detalla mas adelante en éste capítulo.

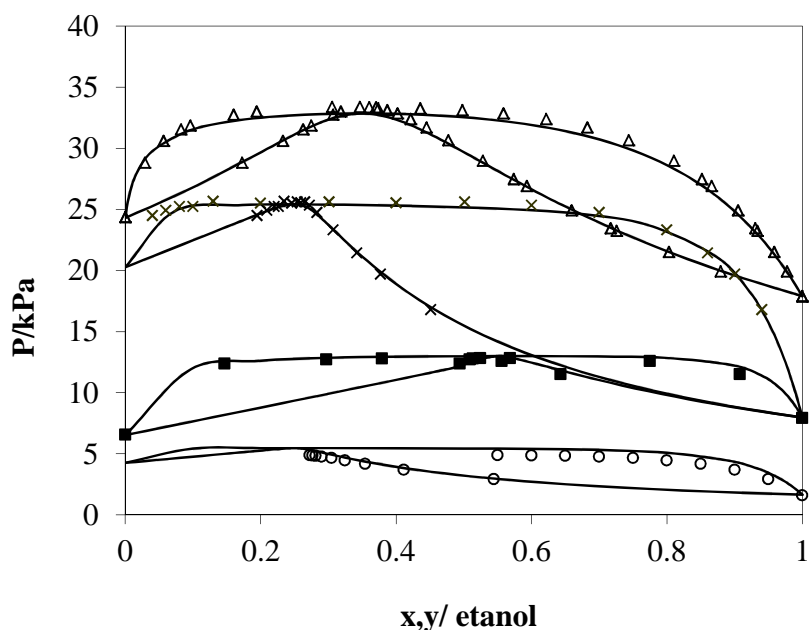


Figura VIII.2 ELV etanol+parafinas predominantes en las naftas: (Δ) benceno a 333K (Oracz y Kolasinska, 1987), (\times) hexano a 298K (Hongo y col., 1994), (\blacksquare) iso-octano a 298K (Ratcliff y Chao, 1969), (\circ) ciclohexano a 273K (Morachevsky y Zharov, 1963). Líneas continuas: correlación GCA-EoS.

VIII.3.1 Tolerancia al agua de mezclas alcohol-nafta

La cantidad de agua que tolera una mezcla alcohol-nafta o la cantidad de agua que una mezcla puede disolver antes de separarse en dos fases líquidas se conoce como *tolerancia al agua (TA)*. Su valor depende de la temperatura, la concentración del blend, el tipo de alcohol y las características de la nafta, en particular el contenido de aromáticos. La separación conduce a la formación de una fase superior rica en nafta y una fase acuosa inferior, conteniendo alcohol y ciertos hidrocarburos aromáticos solubles en este último. Esta separación de fases origina una reducción del contenido de alcohol en el combustible, debido a su solubilidad en la fase acuosa. Por otra parte, la densidad de esta última fase acuosa disminuye como consecuencia de la presencia de alcohol y aromáticos, y puede llegar a ser alimentada accidentalmente a los vehículos junto con la fase combustible, desde los tanques de almacenamiento (Karaosmanoglu, 1996).

A modo de ejemplo la Figura VIII.3 muestra la TA en función de la temperatura, para blends etanol-nafta con tres concentraciones distintas de etanol y tres contenidos diferentes de aromáticos en nafta (French y Malone, 2005). Se observa que, cuanto mayor es la cantidad de etanol en la nafta, mayor es la TA y ésta a su vez aumenta con la temperatura para una mezcla dada y con el contenido de aromáticos. El etanol actúa como cosolvente de los compuestos aromáticos, aumentando su solubilidad en la fase acuosa.

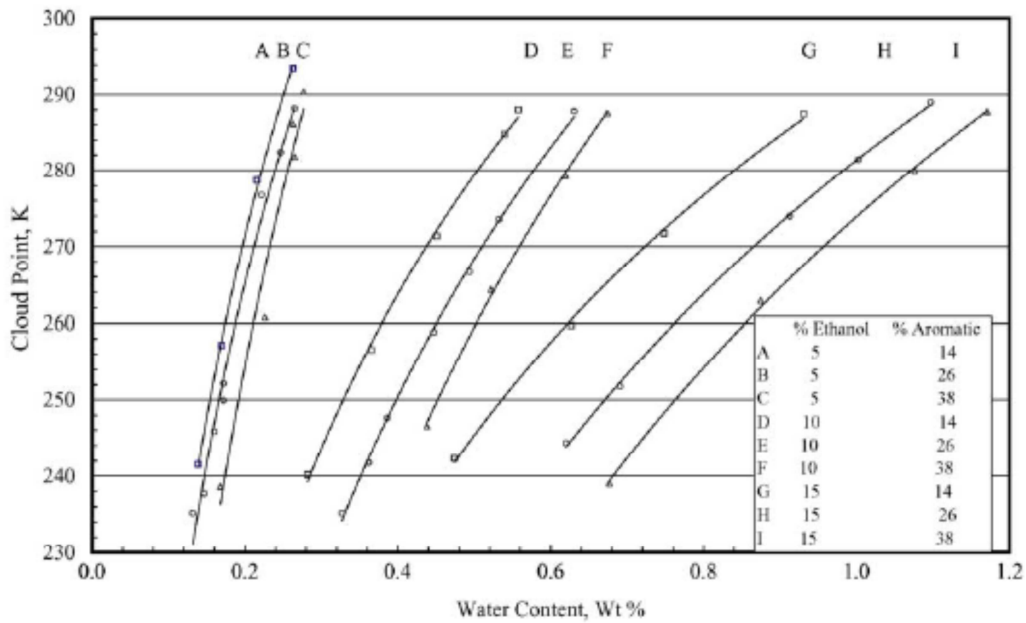


Figura VIII.3 Tolerancia al agua de blends etanol-nafta en función de la temperatura, del % vol. de etanol y % vol. de hidrocarburos aromáticos (French y Malone, 2005).

Peng y col., (1996) midieron solubilidades de agua en blends de nafta con alcoholes y con metil-terbutil-éter (MTBE), utilizando el método del punto de niebla o *cloud point*. Los datos experimentales de Peng y col., (1996) muestran que la mezcla con MTBE es la de menor TA, mientras que la TA de las mezclas con alcoholes aumenta con el número de átomos de carbono del alcohol desde el metanol al 2-propanol, alcanzando una meseta para el 1-butanol y t-butanol (ver Figura VIII.4). También se verifica que, cuando se produce separación de fases en los blends que utilizan alcohol como agente oxigenado, una gran parte de éste se separa en la fase acuosa. En cambio la tendencia del MTBE a pasar a la fase acuosa es pequeña. Usando como agente oxigenado una mezcla de MTBE y alcohol disminuye el contenido de alcohol e hidrocarburos en la fase acuosa.

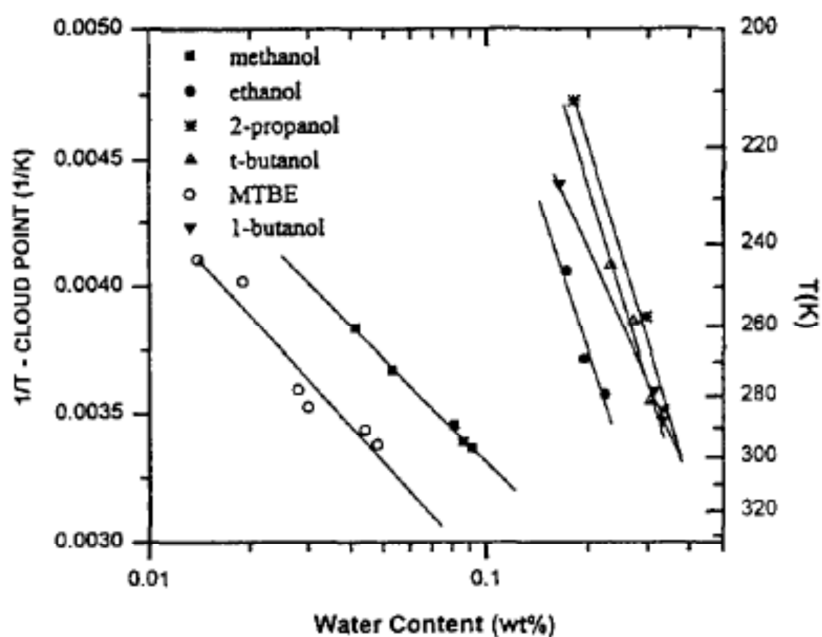


Figura VIII.4 Puntos de niebla experimentales de blends nafta + agente oxigenado (Peng y col., 1996).

Gramajo de Doz y col., (2004) midieron la TA de blends de etanol + nafta a temperaturas características de climas tropicales y subtropicales (283K, 293K y 313K). Los autores trabajaron con tres mezclas distintas etanol + nafta, agregando a cada una de ellas un 0.05% y un 0.5% de agua en volumen, a fin de representar los volúmenes de agua típicos de los tanques de almacenamiento de combustible en los centros de distribución comercial. Asimismo, estudiaron la influencia del volumen de nafta contenido en el tanque de almacenamiento, sobre la TA y sobre la concentración de etanol en la fase orgánica. Las mediciones mostraron que: i) la tolerancia al agua y la concentración de alcohol en el combustible disminuye con el vaciado del tanque, mientras que la temperatura tiene sólo un efecto menor; ii) la pérdida de etanol hacia la fase acuosa disminuye drásticamente cuando disminuye la cantidad de agua en el tanque de almacenamiento, siendo despreciable para volúmenes menores al 0.05%.

La adición de un agente de mezclado que disminuya la temperatura a la cual se produce la separación de fases es una posible solución al problema de inmiscibilidad en los blends etanol-nafta. Los agentes de mezclado propuestos incluyen compuestos aromáticos, alcoholes alifáticos de alto peso molecular y alcoholes aromáticos.

Karaosmanoglu y col., (1996) analizaron el agregado de fusel oil (FO) derivado del proceso de obtención de etanol por fermentación, como agente de mezclado para evitar la segregación de fases de los blends alcohol + nafta. Midieron la temperatura de separación de fases (PST) y la tolerancia al agua (TA) de blends conteniendo un 5, 10, 15 y 20% en volumen de etanol azeotrópico. Los resultados muestran que: i) el agregado de concentraciones crecientes de FO disminuye el valor de PST e incrementa TA; ii) naftas con mayor contenido de hidrocarburos aromáticos tienen valores menores de PST; iii) el aumento de temperatura incrementa TA y disminuye consecuentemente la cantidad de FO necesaria para lograr la estabilidad del blend.

VIII.3.2 Volatilidad de mezclas alcohol-nafta

El agregado de alcohol a las naftas origina un aumento de la presión de vapor del combustible, con la consiguiente preocupación por la emisión de vapores.

Pumphrey y col., (2000) midieron las presiones de vapor a 37.8°C de mezclas de naftas con cuatro alcoholes (metanol, etanol, iso-propanol y ter-butanol) a distintas composiciones. Considerando a las mezclas como sistemas pseudo-binarios y utilizando los datos experimentales de las composiciones extremas para calcular coeficientes de actividad a dilución infinita, obtuvieron los parámetros de la ecuación de Wilson con la que luego pudieron reproducir los datos experimentales. En todos los sistemas estudiados por estos autores, la presión de vapor de la nafta aumentó inicialmente con la adición del alcohol y luego disminuyó a medida que la proporción de alcohol destilado aumentó. El incremento total en la presión de vapor y la localización del pico máximo dependen del alcohol. La existencia y ubicación de este máximo resulta de interés para el diseño de blends con máxima eficiencia y mínimo impacto ambiental.

La Figura VIII.5 (French y Malone, 2005) muestra el aumento abrupto del valor de la presión de vapor Reid (PVR) que se produce por el agregado de etanol, alcanzando un máximo a una concentración del 4-5% v/v de etanol para luego descender gradualmente. El aumento de la PVR con el aumento de la cantidad de

etanol en la mezcla se suele expresar como una función lineal, dependiente de la PVR de la gasolina de base (French y Malone, 2005):

$$PVR_{mezcla} \text{ (psi)} = 1.446 + 0.961 PVR_{Base} \quad (2)$$

Los resultados mostrados en la Figura VIII.5 ponen de manifiesto el cuidado a tener en el mezclado de diferentes blends de combustible. Por ejemplo, si se mezclan volúmenes iguales de una nafta sin etanol con un blend al 10% v/v, se obtendrá un combustible con una PVR mayor que la de los combustibles originales.

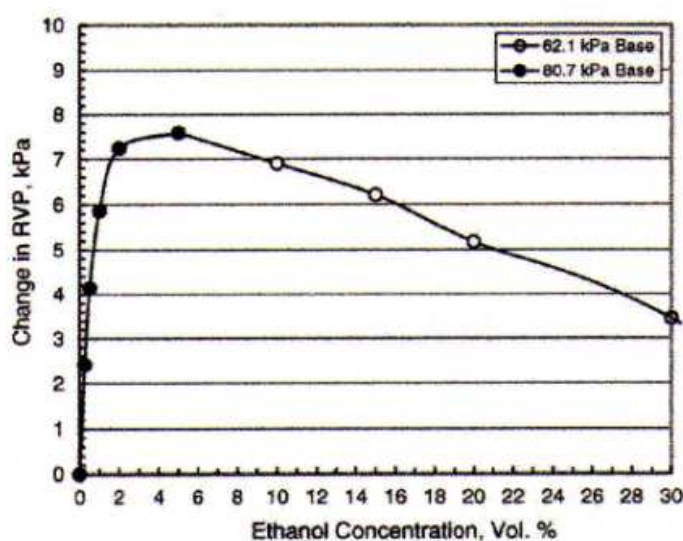


Figura VIII.5 Efecto de la concentración de etanol sobre la PVR (French y Malone, 2005)

Además de la PVR, la curva de destilación y las temperaturas T10, T50, T90 a las que destila el 10%, 50% y 90% en volumen, son otras de las propiedades que caracterizan la volatilidad de un combustible.

La Figura VIII.6 (French y Malone, 2005) muestra las curvas de destilación ASTM D86 de dos naftas base (identificadas como A y B) y de sus correspondientes mezclas con un 10% v/v de etanol. Como se observa en la Figura VIII.6, la curva de destilación de los blends muestra tres regiones distintas: la región azeotrópica o de meseta, la región de transición y la región de dilución. La primera corresponde a la porción de la curva en la que destilan los azeótropos del etanol con los distintos

componentes de la nafta. En la última región el etanol agregado a la nafta ya ha sido destilado y los hidrocarburos remanentes destilan a la misma temperatura que los de la nafta de base, pero lo hacen a diferentes fracciones volumétricas debido a la *dilución* original de los hidrocarburos con el etanol.

La T10 de los blends con etanol siempre se encuentra en la región de meseta. Por su parte, la T90 se ubica en la región de dilución. La estimación de la T50 presenta una dificultad mayor. Dependiendo de la nafta y de la cantidad de etanol agregado, la T50 puede encontrarse en cualquiera de las tres regiones. La Figura VIII.6 muestra que, mientras las gasolinas A y B de base poseen valores casi idénticos de T50, el agregado de un 10% v/v de etanol produce un cambio de 11 K en la T50 de la gasolina A, y un cambio menor a 3 K en la gasolina B.

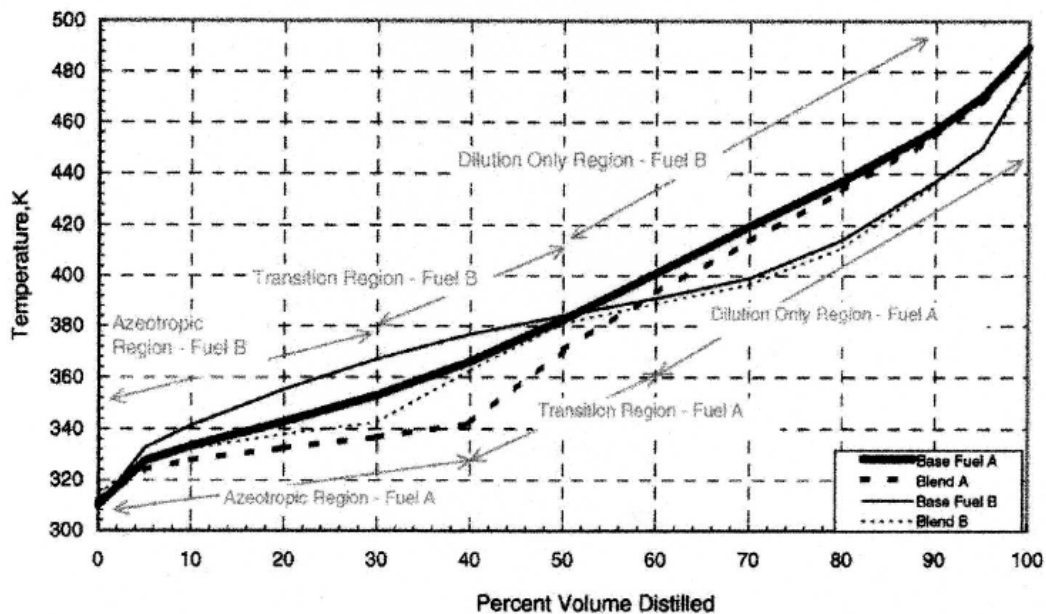


Figura VIII.6 Curvas de destilación ASTM D-86 de dos gasolinas base (A y B) y de sus respectivas mezclas con un 10% v/v de etanol (French y Malone, 2005).

En la Figura VIII.7 (Aleme y col., 2008) se muestra cómo se altera la curva de destilación de una nafta por el agregado de diferentes concentraciones de etanol. Esta

alteración se debe a la formación de diferentes azeótropos en la mezcla etanol-gasolina. El comportamiento de estos azeótropos depende de los componentes de la nafta. Esto es, el comportamiento de una gasolina con un mayor contenido de fracciones livianas diferirá de aquella con un mayor contenido de fracciones pesadas. Gráficamente, vemos que a medida que aumenta la cantidad de etanol a la mezcla la región azeotrópica se hace mayor.

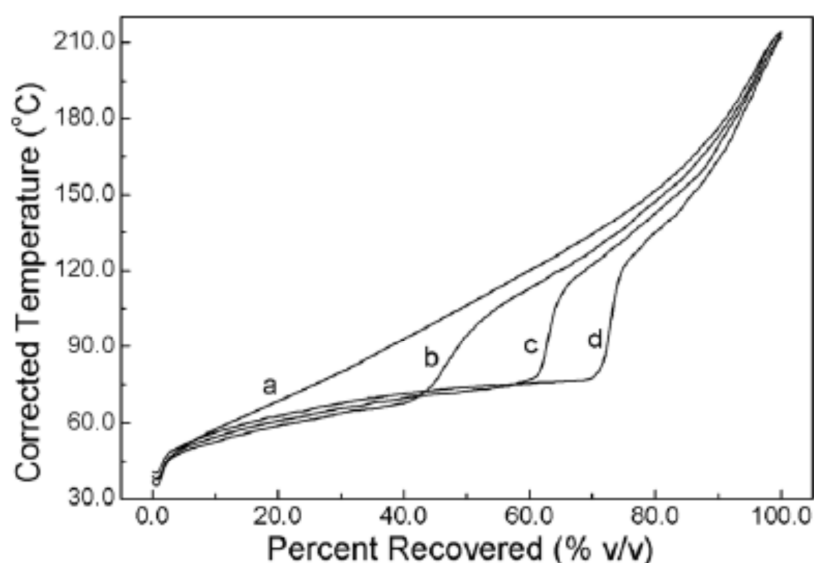


Figura VIII.7 Curvas de destilación de naftas con diferentes concentraciones de etanol: (a) 0%; (b) 10%; (c) 20% y (d) 30 % v/v (Aleme y col., 2008).

La Figura VIII.8 (Andersen y col., 2010), por su parte, muestra el efecto de diferentes alcoholes sobre la curva de destilación. Las curvas corresponden a blends de una misma nafta con 10% v/v de 5 alcoholes distintos (metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y 1-butanol). Resulta evidente que el punto de ebullición de la mezcla azeotrópica aumenta con la longitud de la cadena alifática del alcohol. El butanol tiene una estructura molecular más cercana a la de los hidrocarburos que aquella del metanol. Por lo tanto el agregado de butanol a una nafta tendrá un impacto menor que el agregado de metanol, porque las mezclas gasolina-butanol se acercan más al comportamiento de solución ideal que las mezclas gasolina-metanol. En consecuencia, la reducción en el punto ebullición de los respectivos azeótropos

alcohol-hidrocarburo respecto del punto de ebullición del hidrocarburo puro es mucho mayor para el metanol que para el butanol. Por ejemplo, el punto de ebullición del tolueno es de 110 °C y el azeótropo metanol-tolueno tiene un punto de ebullición mucho más bajo (64 °C) que el del 1-butanol-tolueno (106 °C). Por lo tanto, el efecto sobre la temperatura de destilación del primero será mucho mayor que la del segundo. Esta diferencia es mitigada por el hecho de que se requiere una proporción volumétrica mayor de metanol para formar una mezcla azeotrópica, comparada con 1-butanol.

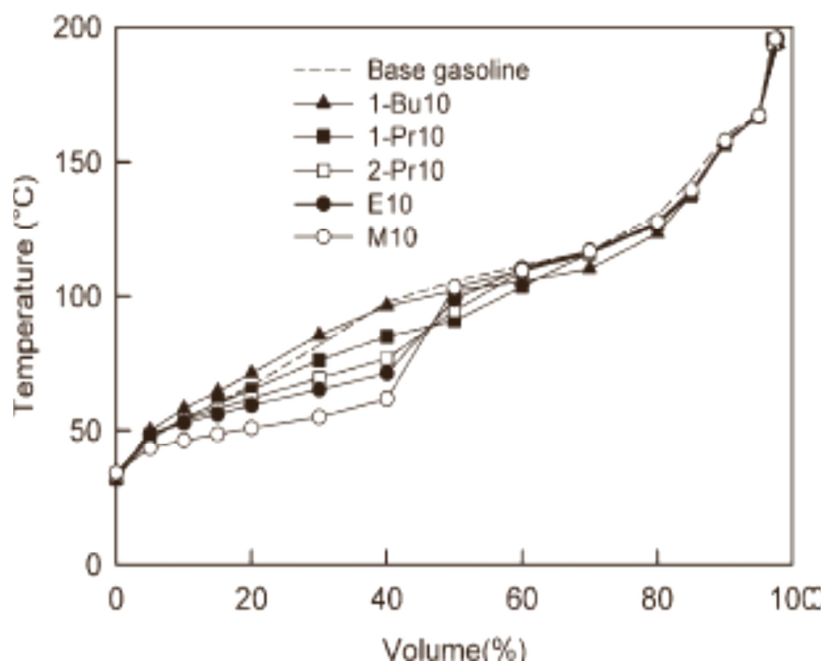


Figura VIII.8 Curvas de destilación de blends conteniendo 90% de gasolina y 10% v/v de diferentes alcoholes (Andersen y col., 2010).

Lanzer y col., (2005) aplicaron la ecuación de estado de Peng-Robinson, (1976) junto con la regla de mezclado de Fisher-Gmehling, (1995) y utilizaron el modelo UNIFAC (1975) de energía de Gibbs, para calcular la presión de vapor Reid y la curva de destilación de mezclas de naftas brasileras con un 25% en volumen de etanol. Estos autores tienen muy buenos resultados tanto en la predicción de la PVR como en la curva de destilación, con excepción de la porción final de esta última.

El cociente vapor/líquido es otro parámetro importante a tener en cuenta para evitar el sello o bloqueo de vapor de los combustibles. Para mezclas de combustibles con etanol no existe por el momento ninguna norma fijada por la ASTM. El agregado de etanol produce una disminución de la temperatura para $V/L = 20$ como es de esperar debido al aumento en la PVR producido por la adición de etanol (French y Malone, 2005).

Todas las propiedades discutidas indican la importancia de contar con una herramienta capaz de predecir el comportamiento de fases de mezclas multicomponentes que contengan nafta, alcohol y agua para realizar el diseño dealconaftas. En los Capítulos III a VII se mostró que el modelo desarrollado en esta tesis cuenta con dicha capacidad. A continuación se discute la performance del modelo en lo que respecta a predicción de propiedades de gasolinas reales y sintéticas así como sus mezclas con alcoholes para formar blends.

VIII.4 Predicción de propiedades dealconaftas con la ecuación GCA-EoS

Se muestran aquí los resultados obtenidos en la predicción de propiedades de mezclas alcohol-nafta a través de la ecuación de estado a contribución grupal GCA-EoS. En el Anexo II de este capítulo se incluye la tabla completa de parámetros del modelo que se utilizó para llevar a cabo los cálculos discutidos en esta sección. Dicha tabla es la resultante del proceso de parametrización reportado en los Capítulos III a VII de esta tesis.

Como la composición de las naftas es muy variable y no se conoce con exactitud, se tomaron como referencia dos gasolinas genéricas A y B cuyas composiciones fueron publicadas en el trabajo de da Silva y col., (2005) y se reportan en las Tablas VIII.5 y VIII.6. Los moles totales de cada una de las gasolinas no suman 100, por lo tanto, se procedió a normalizarlas a 100 moles totales.

Ambas gasolinas poseen aproximadamente la misma cantidad de iso-octano. La gasolina A contiene mayor cantidad de compuestos livianos y de aromáticos que la gasolina B, mientras que esta última contiene mayor cantidad de cicloalcanos.

Tabla VIII.5 Composición promedio (mol%) de la Gasolina A, por familia de hidrocarburos y número de átomos de carbono (da Silva y col., 2005)

	<i>n</i> -Paraffins	<i>i</i> -Paraffins	Naphthenes	Aromatics
C ₄	4.4	–	–	–
C ₅	6.5	9.4	1.1	–
C ₆	1.1	4.6	0.9	–
C ₇	–	2.1	–	8.3
C ₈	–	31.4	1.8	10.2
C ₉	–	–	–	14.1
C ₁₀	–	–	–	–
C ₁₁	–	0.2	–	–
Total	12.0	47.7	3.8	32.6

Tabla VIII.6 Composición promedio (mol%) de la Gasolina B, por familia de hidrocarburos y número de átomos de carbono (da Silva y col., 2005)

	<i>n</i> -Paraffins	<i>i</i> -Paraffins	Naphthenes	Aromatics
C ₄	2.2	–	–	–
C ₅	0.9	2.7	0.4	–
C ₆	5.1	5.7	5.1	1.0
C ₇	4.5	5.7	7.1	7.3
C ₈	1.2	42.8	4.6	0.5
C ₉	–	0.7	–	–
C ₁₀	–	–	–	–
C ₁₁	–	–	–	–
Total	13.9	57.4	17.2	8.8

También se estudiaron las propiedades de una gasolina producida por la empresa TGS, Transportadora de Gas del Sur, en su Complejo de General Daniel Cerri, Bahía Blanca. La empresa gentilmente nos brindó datos experimentales de composición, presión de vapor y curva de destilación. La Tabla VIII.7 contiene la composición detallada de la gasolina, medida por cromatografía gaseosa. La misma está compuesta mayoritariamente de iso- y n-pentano.

Tabla VIII.7 Composición de la Gasolina TGS por número de carbono (mol%)

Carbono	Compuesto	% molar
C ₅	iso-pentano	35.29
C ₅	n-pentano	31.50
C ₆	2,2-dimetil-butano	1.040
C ₅	ciclopentano	1.314
C ₆	2,3-dimetil-butano	1.104
C ₆	iso-hexano	8.815
C ₆	n-hexano	7.212
C ₆	metil-ciclopentano	2.077
C ₆	ciclohexano	1.861
C ₇	n-heptano	1.494
C ₇	metil-ciclohexano	1.256
C ₇	iso-heptano	1.599
C ₆	benceno	1.201
C ₇	tolueno	0.487

Las fracciones molares indicadas en las Tablas VIII.5 a VIII.7 suman alrededor del 96-97%. Por otra parte varios compuestos están presentes en muy pequeñas concentraciones. Por este motivo, se procedió a representar estos combustibles como constituidos por aquellos componentes que están presentes en concentraciones superiores al 1%, normalizando sus fracciones molares de manera que sumen 100%. La Tabla VIII.8 muestra las composiciones utilizadas en los cálculos para representar a cada una de las gasolinas A, B y TGS.

Tabla VIII.8 Composiciones normalizadas para representar a las gasolinas A, B y TGS

Gasolina A		Gasolina B		Gasolina TGS	
Compuesto	% molar	Compuesto	% molar	Compuesto	% molar
n-butano	4.62	n-butano	2.30	iso-pentano	36.7
n-pentano	6.82	n-pentano	0.94	n-pentano	32.7
n-hexano	1.15	n-hexano	5.32	2,2-dimetilC ₄	1.08
iso-pentano	9.90	n-heptano	4.70	ciclopentano	1.36
iso-hexano	4.83	n-octano	1.25	2,3-dimetilC ₄	1.15
iso-heptano	2.20	iso-pentano	2.82	iso-hexano	9.16
iso-octano	32.9	iso-hexano	5.94	n-hexano	7.49
ciclopentano	1.15	2,4-dimetil-cicloC ₅	5.94	metil-cicloC ₅	2.16
ciclo-octano	1.90	iso-octano	44.6	ciclohexano	1.93
tolueno	8.70	ciclohexano	5.30	n-heptano	1.55
m-xileno	10.7	cicloheptano	7.40	metil-cicloC ₆	1.30
propil-benceno	14.8	1,4-dimetil-cicloC ₆	4.80	iso-heptano	1.66
		benceno	1.05	benceno	1.25
		tolueno	7.60	tolueno	0.51

Es importante puntualizar que el porcentaje de composición desconocido de las gasolinas de referencia (3 - 4%) puede constituir un factor de error en los resultados de las predicciones ya que, al desconocer la identidad química de estos compuestos, no es posible estimar su efecto sobre las propiedades.

VIII.4.1 Presión de vapor Reid (PVR) de gasolinas base

Para obtener el valor de la PVR de las gasolinas estudiadas, se calculó la presión de burbuja a 37.8°C de cada una de las mezclas representativas. Los cálculos se hicieron a través del programa de cómputo GCenvel de envolvente de fases, fijando una fracción vaporizada igual a cero y se despreció el contenido de aire, al ser éste, en cantidad insignificante.

Los resultados obtenidos para cada una de las gasolinas se muestran en la Tabla VIII.9 junto al valor PVR experimental y el respectivo error relativo porcentual (ER%).

Tabla VIII.9 PVR de las gasolinas A, B y TGS

	PVR		
	Experimental [kPa]	Calculada [kPa]	ER %
gasolina A	47.0*	48.22	2.60
gasolina B	28.0*	27.82	0.624
gasolina TGS	97.8 [#]	95.1	2.83

* da Silva y col., (2005); [#] TGS comunicación personal

De las 3 gasolinas estudiadas, la única que tiene presiones de vapor Reid dentro del rango especificado por la ASTM como valores típicos de las naftas (ver Tabla VIII.2), es la gasolina TGS, caracterizada por un mayor contenido de compuestos livianos.

Los resultados de los cálculos muestran que la ecuación GCA-EoS predice adecuadamente los datos experimentales, con resultados muy satisfactorios, en particular para la gasolina B.

VIII.4.2 PVR de blends de gasolinas con aditivos

Se predijo el efecto del agregado de iso-octano, tolueno, MTBE, ETBE y etanol como aditivos, a las gasolinas de base A y B. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura VIII.9.

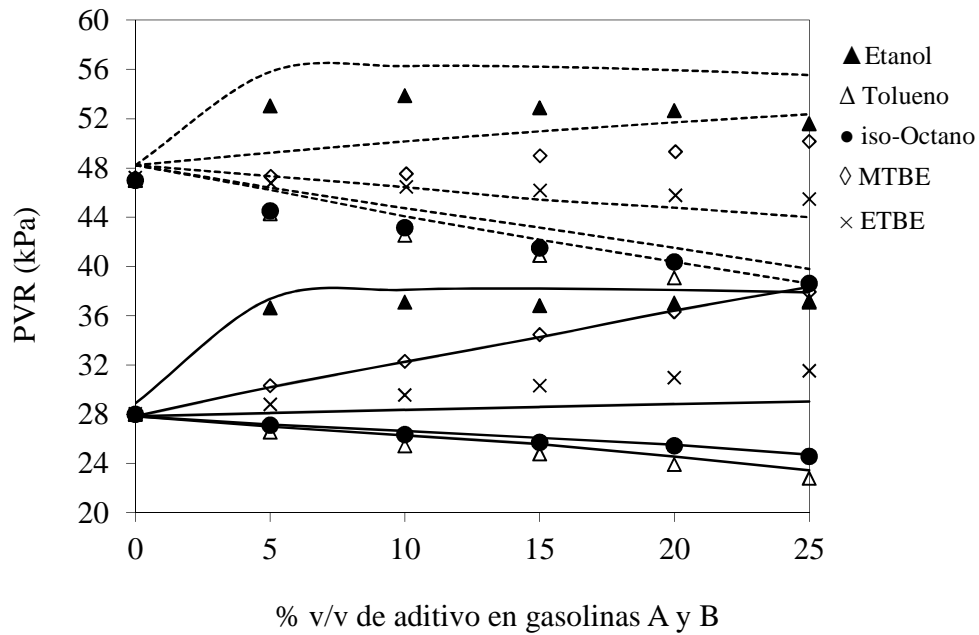


Figura VIII.9 Efecto del agregado de aditivos, sobre la PVR de las gasolinas A y B. Líneas discontinuas: predicciones GCA-EoS para la gasolina A. Líneas continuas: predicciones GCA-EoS para la gasolina B. Símbolos: datos experimentales de da Silva y col., (2005).

Las predicciones de la ecuación GCA-EoS coinciden con las tendencias mostradas en los datos experimentales de da Silva y col., (2005). La PVR de ambas gasolinas A y B disminuye a medida que se les incorporan aditivos como el iso-octano o el tolueno, con una disminución un poco más marcada para el tolueno, que es predicha por el modelo en coincidencia con la evidencia experimental. Por otro lado, cuando el aditivo es etanol la PVR aumenta hasta un valor máximo y luego disminuye muy levemente para mantenerse en un valor prácticamente constante. El valor máximo de PVR se obtiene en mezclas con aproximadamente un 5% v/v de etanol. Con respecto a los éteres como aditivos, también el modelo reproduce la tendencia de los datos experimentales. Se observa que la PVR aumenta en ambas gasolinas con el agregado de cantidades crecientes de MTBE. En cambio el ETBE produce efectos contrarios: disminuye la PVR de la gasolina A y aumenta la de la gasolina B.

La Tabla VIII.10 reporta la desviación relativa promedio (ARD%) en la predicción GCA-EoS de la PVR de las mezclas de gasolinas A y B con 5% a 25% de cada uno de los aditivos estudiados. Nuevamente, se observa una mejor representación de los datos experimentales de la gasolina B.

Tabla VIII.10 ARD% en la predicción GCA-EoS de la PVR de mezclas gasolina + aditivo

Aditivo	Gasolina A	Gasolina B
	ARD%	ARD%
Etanol	5.4	2.77
iso-Octano	3.3	0.72
Tolueno	3.5	2.4
MTBE	4.2	0.54
ETBE	1.7	4.6

ARD = desviación relativa promedio

VIII.4.3 Curvas de destilación de las gasolinas de base

Como vimos, las temperaturas a las que destila el 10, 50 y 90% del volumen de una gasolina (T10, T50 y T90), caracterizan la volatilidad de las fracciones livianas, medias y pesadas del combustible.

Da Silva y col., (2005) midieron las curvas de destilación de las gasolinas A y B en base a la norma ASTM D-86, que consiste en efectuar una destilación batch a presión atmosférica, en un equipo de laboratorio de una sola etapa como esquematiza en la Figura VIII.10. La existencia de una cierta cantidad de reflujo líquido producido por condensación en el equipo experimental, nos lleva a representarlo a través de una de destilación de dos etapas (N=2 platos).

Galindez y Fredenslund, (1988) proponen simular el estado no-estacionario de una columna de destilación batch, a través de sucesivas destilaciones en una columna continua que opera con cantidades pequeñas de destilado, situación equivalente a cortos períodos de tiempo en la columna batch. Siguiendo este enfoque, se procedió a calcular las curvas de destilación utilizando el programa de cómputo GCdist, que representa el funcionamiento de una columna de destilación continua, aplicando la ecuación GCA-EoS para el cálculo de las condiciones de equilibrio en cada plato. Se

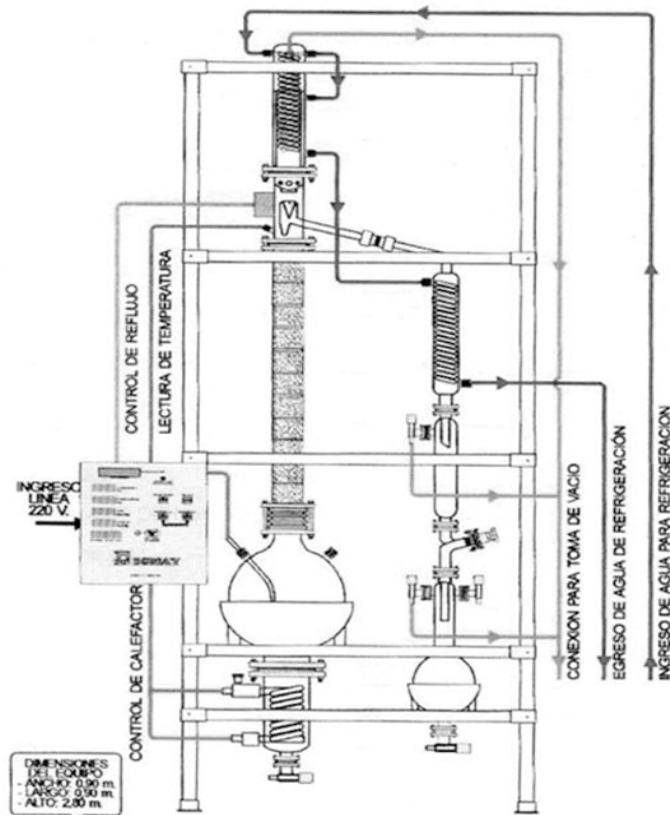


Figura VIII.10. Esquema del destilador batch norma ASTM D-86

especificó una columna de $N=2$ platos, alimentada en el plato inferior y operando a presión atmosférica con una relación de reflujo constante ajustada para reproducir el primer punto de la curva de destilación. Los pasos de avance de la destilación fueron fijados con la porción de la mezcla destilada en cada iteración (D). La curva de destilación se obtuvo efectuando una serie de corridas del programa, alimentando cada corrida con resultados de la anterior (de la corriente de fondo). Así, para una alimentación inicial de 100 ml de una mezcla de composición igual a la composición de la gasolina, se corre inicialmente el programa fijando un valor del caudal de destilado (D). De esta corrida inicial se obtiene como resultado la temperatura de cada plato y los caudales y composiciones de las corrientes de salida de la columna (destilado y fondo). La temperatura del vapor que sale del plato superior se registra como la temperatura medida por el sensor del destilador batch experimental. Para la

siguiente corrida se alimenta a la columna la composición de salida del producto de fondo. Se aplica este procedimiento repetidamente hasta destilar toda la mezcla.

La Figura VIII.11 muestra las curvas de destilación calculadas para cada una de las gasolinas de base (A, B y TGS), siguiendo el procedimiento antes descrito. En todos los casos se fijó un caudal de destilado $D = 3$ de manera de obtener curvas suaves continuas. Los valores fijados para las relaciones de reflujo fueron los siguientes: $r = 0.8$ para la gasolina A; $r = 1$ para la gasolina B y $r = 0.4$ para la gasolina TGS. Se obtuvo una excelente concordancia con los datos experimentales medidos por da Silva y col. (2005) para las gasolinas A y B y por el laboratorio de TGS en General Cerri, para la gasolina TGS.

Para cada gasolina, las Tablas VIII.12 a VIII.14 reportan las desviaciones GCA-EoS en el cálculo de las temperaturas T10, T50, T90 y temperatura final de ebullición.

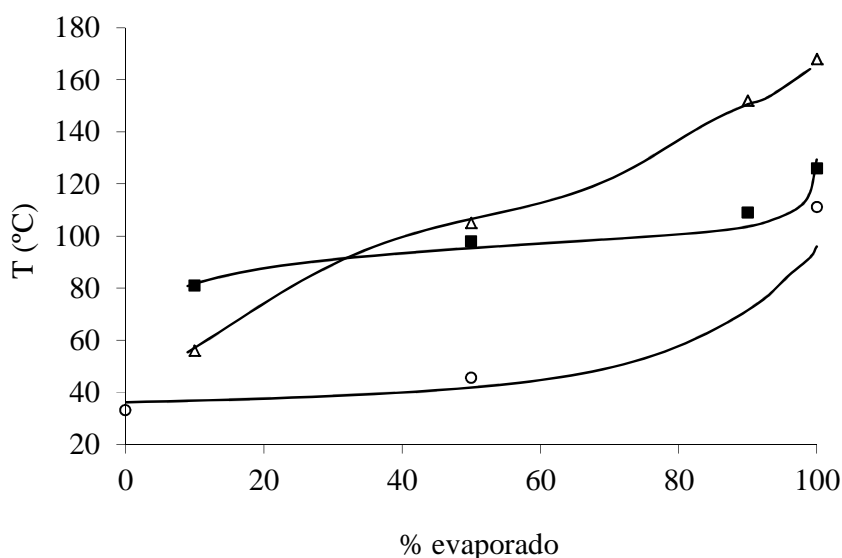


Figura VIII.11 Curvas de destilación experimentales: (Δ) gasolina A (da Silva y col., 2005); (\blacksquare) gasolina B (da Silva y col., 2005); (\circ) gasolina TGS (Laboratorio General Cerri). Líneas continuas: Predicción GCA-EoS.

Tabla VIII.11 Temperaturas T10, T50, T90 y temperatura final de ebullición de gasolina A

V/F	Experimental *	Calculada por GCA-EoS	
	T[°C]	T [°C]	ARD %
10	56	55.4	1.036
50	105	107.1	2.029
90	152	150.6	0.941
100	170	164.1	3.494
Total			1.87

* da Silva y col., (2005)

Tabla VIII.12 Temperaturas T10, T50, T90 y temperatura final de ebullición de gasolina B

V/F	Experimental *	Calculada por GCA-EoS	
	T[°C]	T [°C]	ARD %
10	81	80.85	0.185
50	98	95.55	2.500
90	109	103.62	4.936
100	126	129.39	2.690
Total			2.58

* da Silva y col., (2005)

Tabla VIII.13 Temperaturas T10, T50, T90 y temperatura final de ebullición de gasolina TGS

V/F	Experimental *	Calculada por GCA-EoS	
	T[°C]	T [°C]	ARD %
0	33.2	36.2	9.066
50	45.6	42.1	7.741
100	111.1	96.0	13.591
Total			10.13

* Laboratorio TGS General Cerri

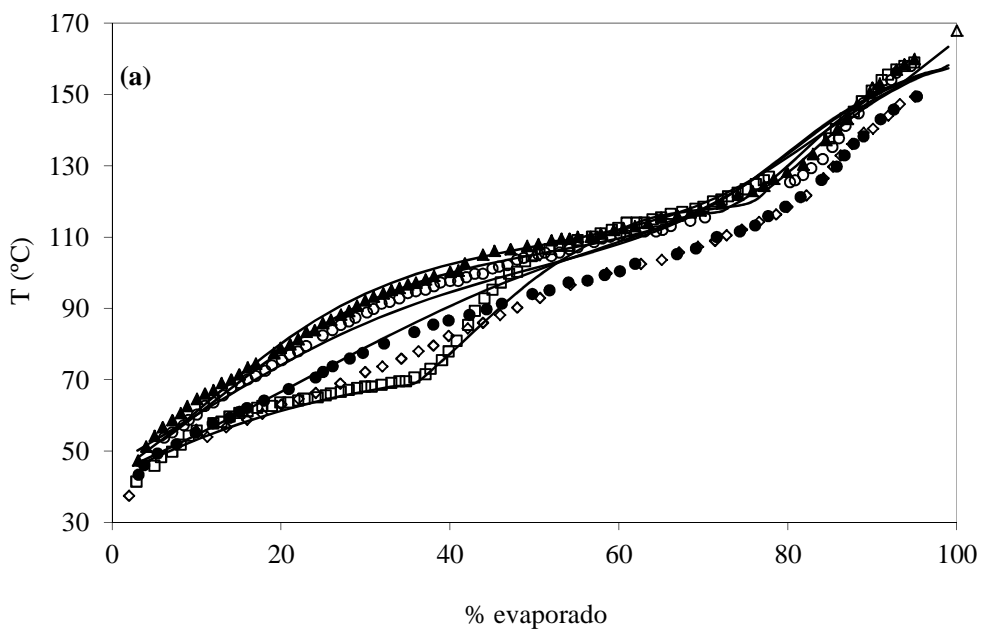
VIII.4.4 Curvas de destilación de mezclas gasolinas + aditivos

Se calcularon las curvas de destilación de mezclas de gasolina con aditivos al 10% v/v, a fin de determinar la capacidad de la ecuación GCA-EoS para predecir el efecto de los aditivos sobre la volatilidad de las gasolinas de base. Se trabajó con las

gasolinas A y B, utilizando como aditivos iso-octano, tolueno, etanol, MTBE y ETBE, y comparando los resultados del modelo con los datos experimentales medidos por da Silva y col., (2005).

En el Anexo III de este capítulo se muestra el procedimiento seguido para calcular el número inicial de moles de cada componente en el blend que se alimentan al programa GCDist, a fin de iniciar la serie de cálculos que permiten construir la curva de destilación. En esta oportunidad se fijaron los siguientes valores para la relación de reflujo r y el caudal de destilado D : i) para todas las mezclas de gasolina + aditivo se utilizó un caudal para cada corrida (paso) de $D = 3$, excepto en la zona de transición (período de recalentamiento del equipo al terminar de evaporar azeotropos) donde se usó $D = 12$; ii) la relación de reflujo se unificó a un valor $r = 0.6$ para la gasolina A (con y sin aditivos) y $r = 1$ para la gasolina B (con y sin aditivos).

Las Figuras VIII.12 (a) y (b) muestran, respectivamente, las curvas de destilación de las gasolinas A y B puras y con un agregado de 10% (v/v) de iso-octano, tolueno, etanol, MTBE y ETBE.



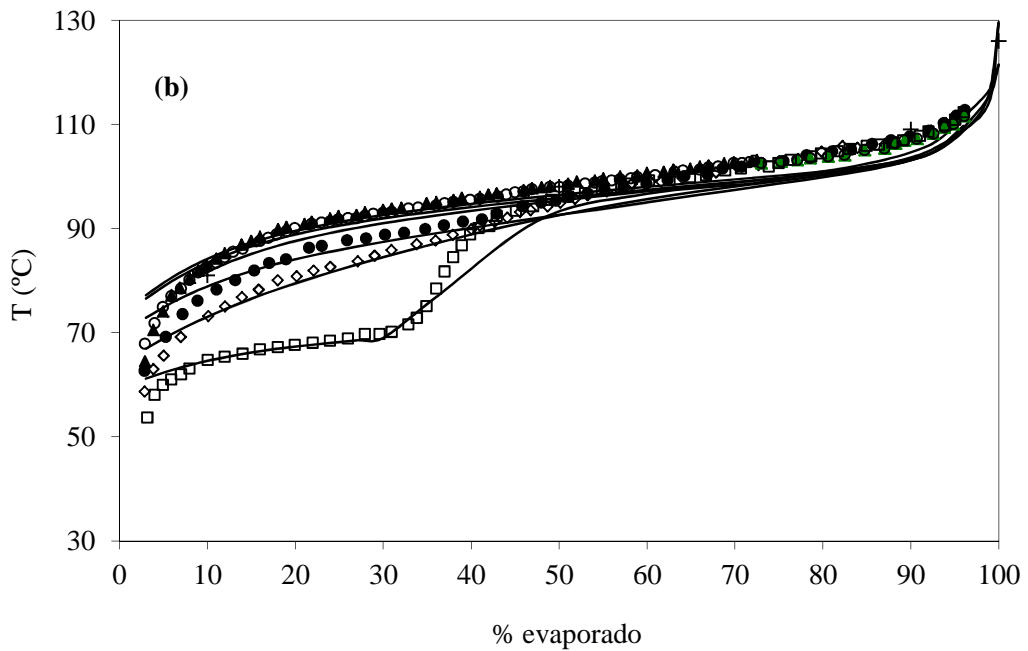


Figura VIII.12 Curvas de destilación: (a) gasolina A sin aditivo (Δ) y (b) gasolina B sin aditivo (+) y ambas con la adición de 10% v/v de iso-octano (\circ), tolueno (\blacktriangle), etanol (\square), MTBE (\diamond) y ETBE (\bullet). Símbolos: datos experimentales de da Silva y col., (2005). Líneas continuas: Predicción GCA-EoS.

En el caso del iso-octano y el tolueno, las curvas de destilación obtenidas a partir del modelo son prácticamente iguales para ambos aditivos y siguen la forma de las curvas de las gasolinas de base, en concordancia con los datos experimentales. Es en el comienzo de la curva de destilación donde se observan los errores más importantes.

Como era de esperar, los aditivos oxigenados (etanol, MTBE y ETBE) ocasionan un cambio en la curva de destilación de las gasolinas, siendo más marcado en el caso de etanol. Esto es debido a que dicho compuesto, como se mostró en la Figura VIII.2, presenta azeotropía de mínima temperatura con varios de los componentes de la nafta. Por esta razón cuando alcanza aproximadamente un 37% de fracción destilada, la mezcla azeotrópica destilaría a temperatura prácticamente constante. Esto produce luego el salto brusco en temperatura, hasta que el sistema logra alcanzar la temperatura para evaporar compuestos más pesados.

La Tabla VIII.14 resume los desvíos promedios porcentuales (ARD%) en la temperatura para las predicciones GCA-EoS de las curvas de destilación de las mezclas gasolinas + aditivos, en el rango entre un 5% y un 96% de destilado.

Tabla VIII.14 Desvíos relativos promedio ARD, en las predicciones GCA-EoS de las curvas de destilación de los blends gasolina + aditivo

Aditivo	ARD % Gasolina A	ARD % Gasolina B
tolueno	2.95	2.25
iso-octano	2.10	2.32
etanol	2.77	2.23
MTBE	8.20	2.50
ETBE	8.10	3.21

Utilizando la norma ASTM D86, Andersen y col., (2010) midieron las curvas de destilación de blends de naftas con una serie de alcoholes: metanol, etanol, 1- y 2-propanol y los cuatro isómeros del butanol. Los símbolos en la Figura VIII.13 muestran, a modo de ejemplo, los resultados experimentales para tres blends distintos, conteniendo un 10% de metanol, etanol y 1-butanol. Como era de esperar (ver sección VIII.3.2), la reducción del punto de ebullición de la gasolina en la región azeotrópica es mucho menor en los blends con 1-butanol que con metanol. Esta tendencia es predicha adecuadamente por la ecuación GCA-EoS. Nuevamente, se observa que la porción final de las curvas de los distintos blends tiene a coincidir con la de la gasolina pura.

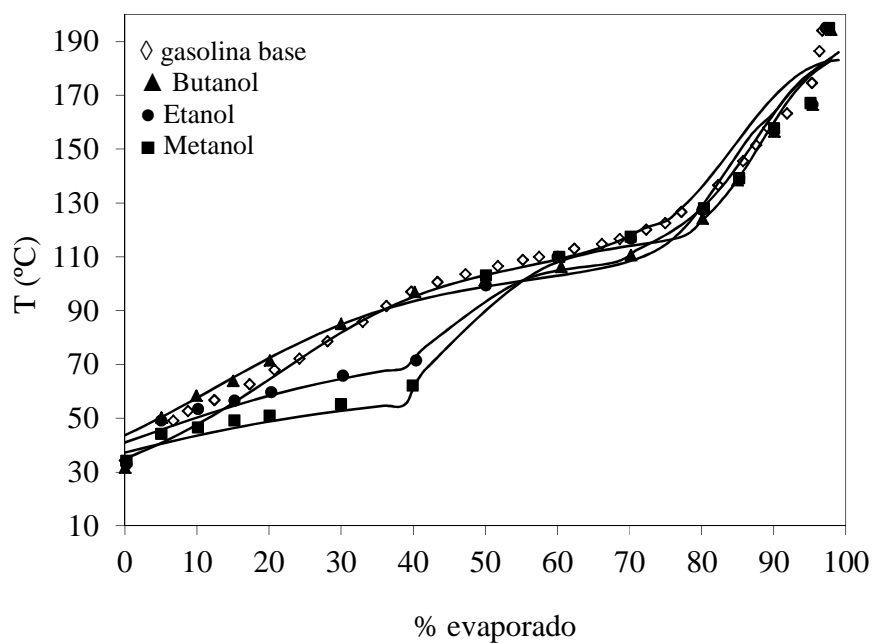


Figura VIII.13 Curvas de destilación de blends conteniendo 90% gasolina + 10% alcohol para 3 alcoholes diferentes. Símbolos: datos experimentales de Andersen y col., (2010). Líneas continuas: Predicciones GCA-EoS.

Andersen y col., (2010) utilizaron en sus mediciones experimentales una gasolina Haltermann EEE (Channelview, TX), cuyas especificaciones se detallan en la Tabla VIII. 15.

Tabla VIII.15 Especificaciones de la gasolina Haltermann EEE
(Andersen y col., 2010)

TEST	METHOD	UNITS	FED Specs		HALTERMANN Specs			RESULTS
			MIN.	MAX.	MIN.	TARGET	MAX.	
Distillation – IBP	ASTM D86	°F	75	95	75		95	78
5%		°F						112
10%		°F	120	135	120		135	124
20%		°F						143
30%		°F						167
40%		°F						198
50%		°F	200	230	200		230	222
60%		°F						233
70%		°F						245
80%		°F						266
90%	°F	305	325	305		325	319	
95%	°F						334	
Distillation – EP		°F		415			415	392
Recovery		vol%				Report		98.3
Residue		vol%				Report		1.0
Loss		vol%				Report		0.7
Gravity	ASTM D4052	°API	58.7	61.2	58.7		61.2	59.1
Density	ASTM D4052	kg/L			0.734		0.744	0.742
Reid Vapor Pressure	ASTM D323	psi	8.7	9.2	8.7		9.2	9.0
Reid Vapor Pressure	ASTM D5191	psi	8.7	9.2	8.7		9.2	9.10
Carbon	ASTM D3343	wt fraction				Report		0.0000
Carbon	ASTM E191	wt fraction				Report		0.8637
Hydrogen	ASTM E191	wt fraction				Report		0.1343
Hydrogen/Carbon Ratio	ASTM E191	mole/mole				Report		1.853
Oxygen	ASTM D4815	wt%					0.05	<0.05
Sulfur	ASTM D5453	wt%	0.0015	0.0080	0.0025		0.0035	0.0028
Lead	ASTM D3237	g/gal		0.05			0.01	<0.01
Phosphorus	ASTM D3231	g/gal		0.005			0.005	<0.0008
Composition, aromatics	ASTM D1319	vol%		35.0			35.0	29.4
Composition, olefins	ASTM D1319	vol%		10.0			10.0	0.6
Composition, saturates	ASTM D1319	vol%				Report		70.0
Particulate Matter	ASTM D5452	mg/L					1	0.4
Oxidation Stability	ASTM D525	minutes			240			>1000
Copper Corrosion	ASTM D130						1	1
Gum Content, washed	ASTM D381	mg/100 mL					5	<0.5
Fuel Economy Numerator/C Density	ASTM E191				2401		2441	0
C Factor	ASTM E191					Report		0.0000
Research Octane Number	ASTM D2699		93.0		96.0			96.6
Motor Octane Number	ASTM D2700					Report		88.0
Sensitivity			7.5		7.5			8.6
Net Heating Value, Btu/lb	ASTM D3338	Btu/lb						0
Net Heating Value, Btu/lb	ASTM D240	Btu/lb						18427
Color	VISUAL							CLEAR

Dado que la gasolina Haltermann EEE presenta una PVR y una curva de destilación muy similares a las de la gasolina A utilizada por da Silva y col., (2005), y que ambas presentan una proporción similar de hidrocarburos aromáticos y saturados, se decidió representar a la gasolina Haltermann EEE con una composición muy similar a la de la gasolina A, cambiando sólo la estructura de algunos compuestos ramificados, a fin de obtener una mejor representación de los datos experimentales de la curva de destilación y PVR de la gasolina pura. Los compuestos y composiciones se indican en la Tabla VIII.16.

Tabla VIII.16 Composición utilizada para representar la gasolina Haltermann EEE

Compuesto	% molar
n-butano	4.6
n-pentano	6.8
n-hexano	1.15
iso-pentano	9.8
2,2-dimetil-butano	4.8
2,4-dimetil-pentano	2.2
iso-octano	32.7
ciclopentano	1.15
ciclohexano	0.94
1,4-dimetil-ciclohexano	1.9
tolueno	8.65
1,3-dimetil-benceno	10.6
butil-benceno	14.7

Siguiendo el procedimiento ya descrito, se utilizó la ecuación GCA-EoS y la rutina GCDist para calcular las curvas de destilación de los blends de gasolina Haltermann EEE con metanol, etanol y 1-butanol. En las corridas se fijó una relación de reflujo $r = 0.6$ para la gasolina pura y $r = 0.3$ para cada uno de los tres blends con alcoholes. Se adoptó un caudal de destilado $D = 3$, a excepción de la zona de transición de las mezclas con metanol y etanol, donde esta variable se fijó en $D = 13$

Los resultados de las predicciones GCA-EoS se encuentran graficados como líneas llenas en la Figura VIII.13. Nuevamente se obtiene una adecuada predicción de las curvas experimentales.

Los cambios observados en las curvas de destilación de una gasolina por el agregado de distintos alcoholes, lleva a preguntarse cómo cambiarán dichas curvas si en lugar de agregar un solo alcohol se usa como aditivo una mezcla de dos alcoholes (aditivo dual) (Andersen y col., 2010).

La Figura VIII.14 compara las curvas de destilación de los blends obtenidos por el agregado de 10% de metanol y 10% de etanol, con las curvas obtenidas aplicando aditivos duales. Reemplazando el 10% de etanol por una mezcla de 5% de etanol + 5% de 1-butanol, se obtiene una curva de destilación más cercana al comportamiento de la gasolina de base que la del blend que utiliza un único alcohol (línea punteada). Teniendo en cuenta la importante producción actual de bioetanol, se podría pensar en mezclarlo con 1-butanol a fin de reducir la cantidad de este último, cuya producción es más costosa.

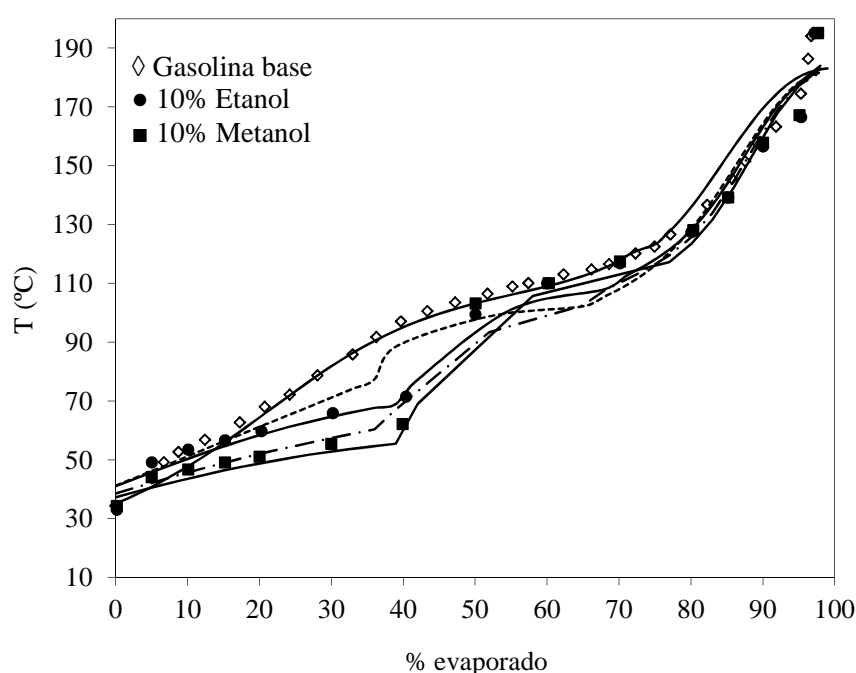


Figura VIII.14 Agregado de aditivos duales a una gasolina. Símbolos: datos experimentales de Andersen y col., (2010) para la gasolina de base y los blends con 10% de etanol y 10% de metanol. Líneas continuas: predicciones GCA-EoS de las respectivas curvas de destilación. Línea discontinuas: Predicciones GCA-EoS para el aditivo dual 5% 1-butanol + 5% etanol. Línea de rayas: Predicciones GCA-EoS para el aditivo dual 5% etanol + 5% metanol.

VIII.4.5 Índice de manejabilidad, DI

La especificación más común para la manejabilidad de un combustible es el índice DI que se calcula a través de la ecuación (1), utilizando los valores de las

temperaturas correspondientes a la destilación del 10%, 50% y 90% de la nafta, determinados con las curvas de destilación.

Las Tablas VIII.17 y VIII.18 reportan las DI calculadas con la ecuación (1) para las gasolinas A y B puras y para esas mismas gasolinas aditivadas con un 10% de iso-octano, tolueno y etanol. Los valores experimentales corresponden a los datos medidos por da Silva y col., (2005) para las naftas de base. Los valores reportados para las naftas con aditivos duales corresponden a predicciones GCA-EoS. No se cuenta en este caso con información experimental para comparación.

Tabla VIII.17 DI de la gasolina A y de sus mezclas con un 10% de aditivos

DI				
Experimental	Gasolina A	10% iso-octano	10% tolueno	10% etanol
551	555	554	561	526

Tabla VIII.18 DI de la gasolina B y de sus mezclas con un 10% de aditivos

DI				
Experimental	Gasolina B	10% iso-octano	10% tolueno	10% etanol
524.5	515	517	519	481

De acuerdo a las predicciones GCA-EoS, el agregado de iso-octano prácticamente no modifica el valor de DI de la gasolina de base. El agregado de tolueno lo incrementa en ambos casos en un 1% aproximadamente, mientras que el etanol lo reduce un 6 %. En todos los casos el DI calculado resultó inferior a 570°C, cumpliendo con la especificación ASTM, (2003) para esta propiedad.

VIII.4.6 Tolerancia al Agua

Para el cálculo de la tolerancia al agua TA, se aplicó la ecuación de estado GCA-EoS junto con la rutina de cálculo GCA-three que permite determinar las condiciones de equilibrio entre fases de mezclas multicomponentes, incluyendo equilibrio líquido-líquido (ELL) y líquido-líquido-vapor (ELLV).

Se calculó el equilibrio líquido-líquido a distintas temperaturas, para mezclas de gasolina + alcohol + agua, comparando los resultados con datos experimentales medidos por Stephenson, (1992) y por Gramajo de Doz y col., (2005).

La Tabla VIII.19 muestra la composición de la gasolina sintética utilizada por Stephenson en las mediciones experimentales.

Tabla VIII.19 Composición de gasolina sintética (Stephenson, 1992)

Gasolina sintética	
Compuesto	v/v %
n-hexano	24
metil-ciclopentano	10
iso-octano	32
benceno	3
tolueno	7
m-xileno	24

Las Figuras VIII.15 y VIII.16 muestran, respectivamente, la curva binodal del sistema gasolina + etanol + agua a 298K y el coeficiente de distribución del etanol entre la fase acuosa y la gasolina. La ecuación GCA-EoS da una buena representación de los datos experimentales.

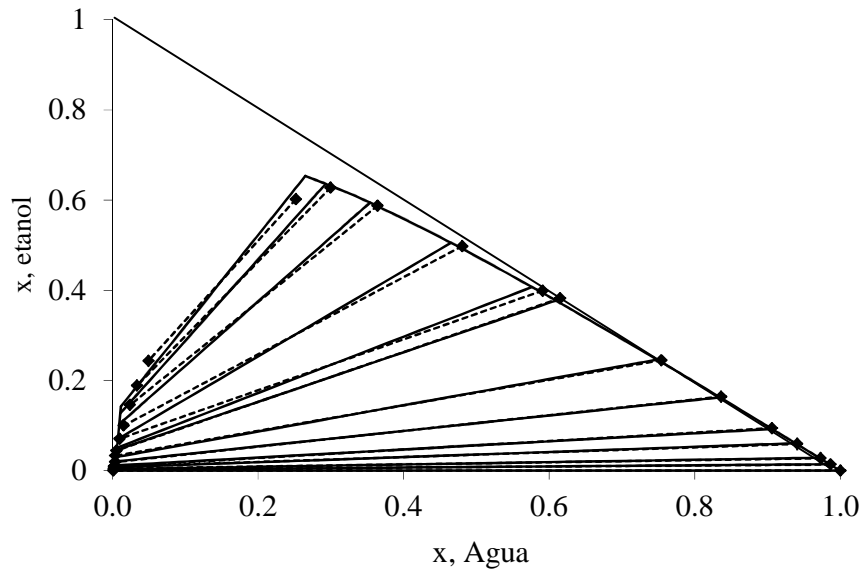


Figura VIII.15 Curva binodal del sistema gasolina + etanol + agua a 298.15K y 1 atm. Datos experimentales: (♦) y líneas discontinuas (Stephenson, 1992). Líneas continuas: Predicción GCA-EoS.

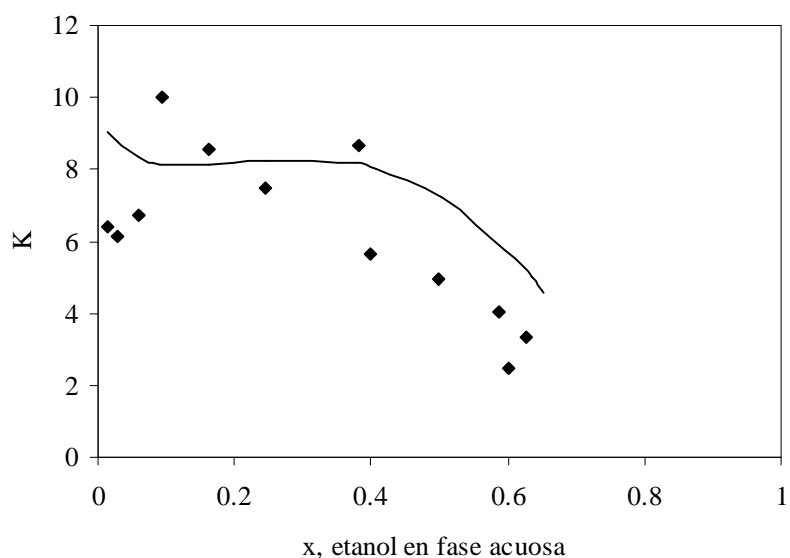


Figura VIII.16 Coeficiente de distribución del etanol entre las fases acuosa y orgánica a 298.15K y 1 atm. Datos experimentales: \blacklozenge (Stephenson, 1992). Línea continua: Predicción GCA-EoS.

Para el sistema gasolina+metanol+agua los resultados son algo contradictorios. A 298.15K la ecuación GCA-EoS logra una buena representación del coeficiente de distribución del metanol, pero predice una región de inmiscibilidad mayor que la experimental (ver Figuras VIII.17 y VIII.18). Por su parte, a 283.15K la ecuación de estado reproduce bien la curva binodal, pero no da una buena representación del coeficiente de distribución del metanol (Figuras VIII.19 y VIII.20).

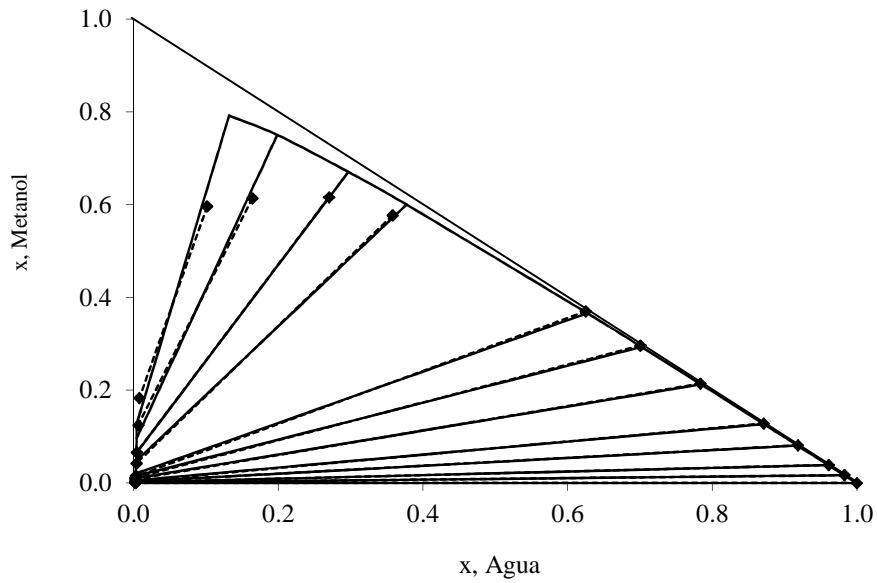


Figura VIII.17 Curva binodal del sistema gasolina+metanol+agua a 298.15K y 1 atm. Datos experimentales: (♦) y líneas discontinuas (Stephenson, 1992). Líneas continuas: predicción GCA-EoS.

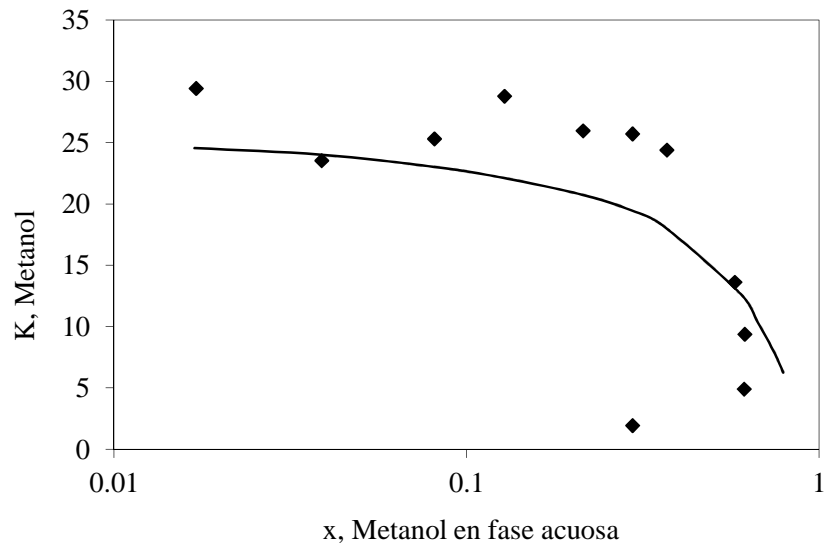


Figura VIII.18 Coeficiente de distribución de metanol a 298.15K y 1 atm. Datos experimentales: ♦ (Stephenson, 1992). Línea continua: predicción GCA-EoS.

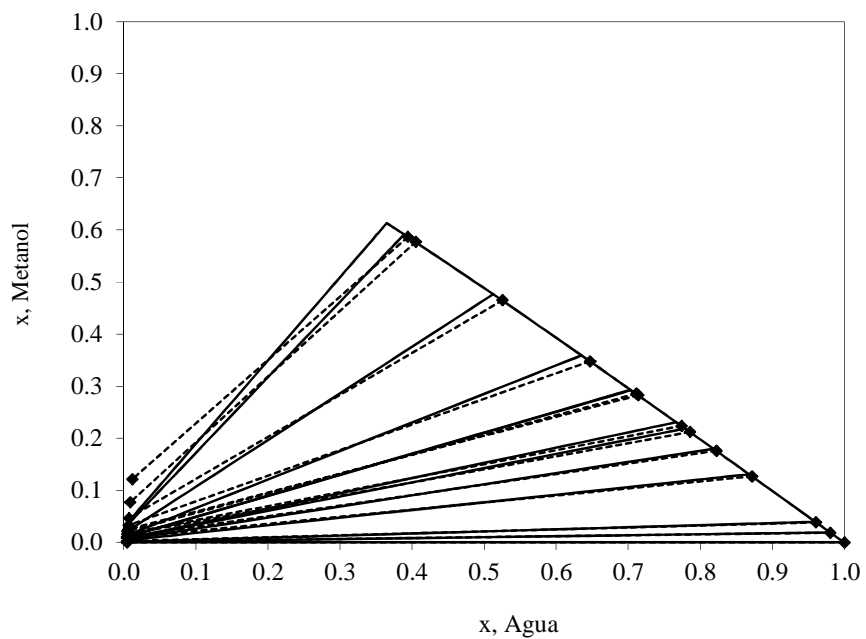


Figura VIII.19 Curva binodal del sistema gasolina+metanol+agua a 283.15K y a 1 atm. Datos experimentales: (♦) y líneas discontinuas (Stephenson, 1992). Línea continua: predicción GCA-EoS.

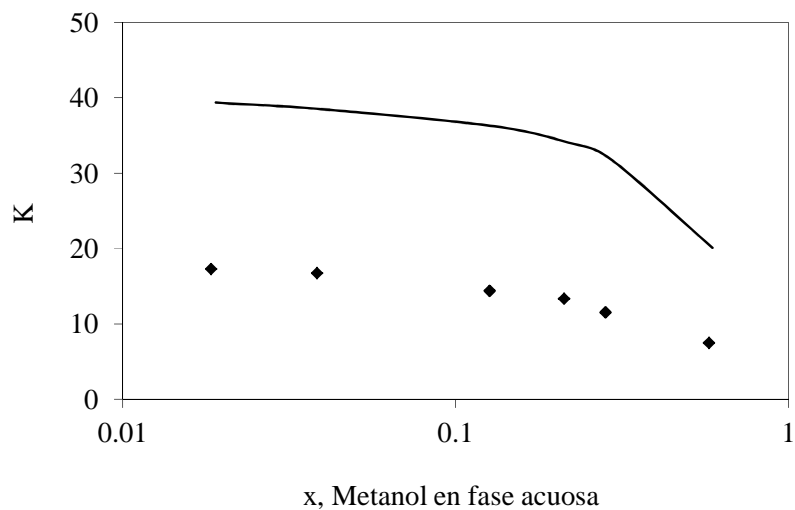


Figura VIII.20 Coeficiente de distribución del metanol a 283.15K y 1 atm. Datos experimentales: ♦ (Stephenson, 1992). Línea continua: predicción GCA-EoS.

Gramajo de Doz y col., (2005) midieron el equilibrio líquido-líquido de mezclas de etanol, agua y una gasolina sintética compuesta por 30% en masa de benceno, 21.3% de iso-octano, 46.8% de n-hexano y 2% de ciclohexano. La Figura VIII.21 compara los valores experimentales y las predicciones GCA-EoS del coeficiente de distribución K del etanol entre la fase acuosa y la fase orgánica a 283 y 313K, para un blend de gasolina sintética con un 20% en peso de etanol anhidro (> 99.8%). Las predicciones GCA-EoS reproducen correctamente la disminución de los valores de K con la temperatura.

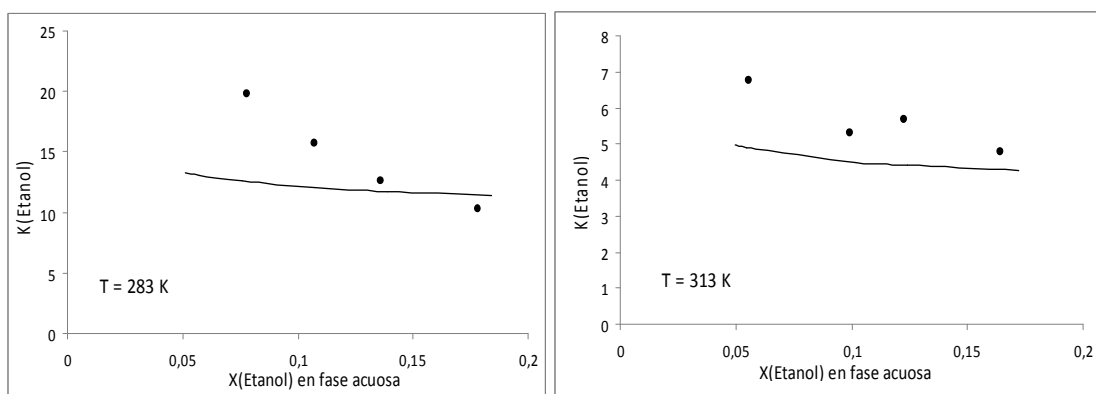


Figura VIII.21 ELL agua + etanol + gasolina sintética (benceno + iso-octano + n-hexano + ciclohexano). Coeficientes de distribución del etanol entre la fase acuosa y la fase orgánica, a 283 y 313K, para un blend de gasolina sintética con un 20% en peso de etanol. Símbolos: datos experimentales (Gramajo de Doz, 2005). Líneas continuas: predicciones GCA-EoS.

La Figura VIII.22, por su parte, muestra que la ecuación GCA-EoS es capaz de reproducir la disminución de la concentración en peso de etanol en la gasolina sintética, cuando blends de esta gasolina conteniendo un 5, 10 y 20% en peso de etanol, son mezclados con concentraciones crecientes de agua. Los datos experimentales y las predicciones corresponden a 283 y 313K.

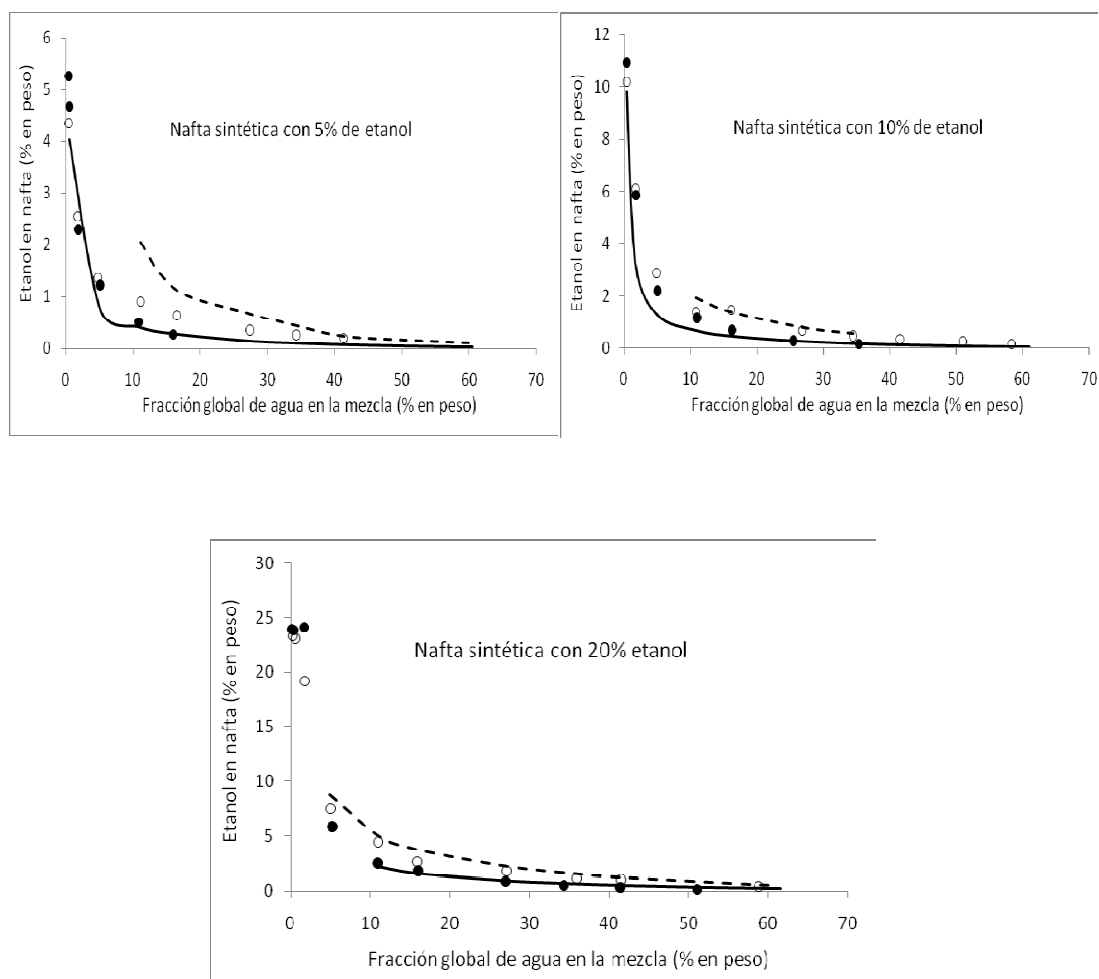


Figura VIII.22 ELL del sistema agua + etanol + gasolina sintética (benceno + iso-octano + n-hexano + ciclohexano). Concentración en peso de etanol en la fase nafta vs. fracción en peso global de agua en la mezcla. Símbolos: datos experimentales de Gramajo de Doz, (2005) a 283K (●) y 313K (○). Líneas: predicciones GCA-EoS a 283K (continuas) y a 313K (discontinuas).

En la sección VIII.3.1 de este capítulo se discutió la influencia sobre la tolerancia al agua, del contenido de agente oxigenado y de la presencia de hidrocarburos aromáticos en la nafta. La Figura VIII.23 muestra las predicciones del modelo GCA-EoS sobre este efecto.

Los cálculos se hicieron sobre las gasolinas de base A y B (ver Tablas VIII.5 y VIII.6) que presentan diferencias notables en la concentración de aromáticos. Como se observa, la ecuación GCA-EoS muestra efectos de temperatura, concentración de

aromáticos y cantidad de alcohol sobre TA, que resultan coincidentes con aquellos reportados por French y Malone, (2005) (ver Figura VIII.3).

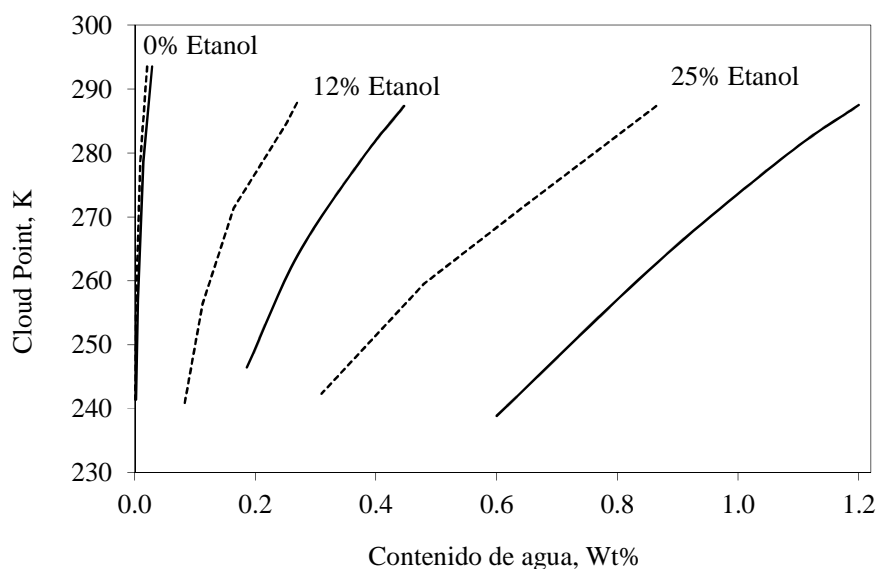


Figura VIII.23 Predicción GCA-EoS de la tolerancia al agua de blends gasolina-etanol, en función de la temperatura, del contenido de etanol y de la concentración de hidrocarburos aromáticos en la gasolina de base. Líneas continuas: Gasolina A (32% de aromáticos). Líneas discontinuas: Gasolina B (7% de aromáticos).

En este capítulo se puso de manifiesto la importancia de la composición de la nafta, del tipo y cantidad de agente de mezclado y de la condición ambiental en la cual se encuentra el blend, sobre sus propiedades combustibles. El modelo GCA-EoS mostró una adecuada capacidad predictiva para representar las características de volatilidad y la tolerancia al agua de los mismos, por lo que constituye una muy buena herramienta para explorar nuevas mezclas.

VIII.5 Referencias

- Aleme, H.G.; Costa, L.M.; Barbeira, P.J.S. (2008) Determination of gasoline origin by distillation curves and multivariate analysis, *Fuel*, 87, 3664–3668.
- Andersen, V.F.; Anderson, J.E.; Wallington, T.J.; Mueller, S.A.; Nielsen, O.J. (2010) Distillation curves for alcohol-gasoline blends, *Energy & Fuels*, 24, 2683–2691.

- ASTM, American Society for Testing and Material. Standard test method for distillation of petroleum products. ASTM D 86. West Conshohocken, PA: ASTM Committee of Standards; 2003.
- Balat, M.; Balat, H.; Öz, C. (2008) Progress in bioethanol processing, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 551-573.
- Brown, O.A, (1977) Mc Ketta Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Ed. M. Dekker, USA, Vol. 4, 454-491.
- Da Silva,R.; Cataluña, R.; Weber de Menezes, E.; Samios, D.; Sartori Piatnicki, C.M. (2005) Effect of aditives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline, *Fuel*, 84, 951-959.
- DIPPR801-Database (1998) *Thermophysical Properties Database*.
- Espinosa, S; Foco, G.M.; Bermúdez, A.; Fornari, T. (2000d) Revision and extension of the group contribution equation of state to new solvent groups and higher molecular weight alkanes, *Fluid Phase Equilib.*, 172, 2, 129-143.
- French, R.; Malone, P. (2005) Phase equilibria of ethanol fuel blends, *Fluid Phase Equilib.*, 228-229, 27-40.
- Galindez H., Fredenslund Aa. (1988) Simulation of multicomponent batch distillation processes, *Computers and Chemical Engineering* 12, 281-288
- García Camús, J.M.; García Laborda, J.A. (2006) Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol, Informe de vigilancia tecnológica; [www.madrimasd.org / informacionidi / biblioteca / publicación / doc / vt / vt4_biocarburantes_liquidos_biodiesel_y_bioetanol.pdf](http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicación/doc/vt/vt4_biocarburantes_liquidos_biodiesel_y_bioetanol.pdf). (Consulta: 2 de septiembre del 2010)
- Gramajo de Doz, M.B.; Bonatti, C.M.; Sólamo, H.N. (2004) Water Tolerance and Ethanol Concentration in Ethanol-Gasoline Fuels at Three Temperatures, *Energy & Fuels*, 18, 334-337.
- Gramajo de Doz, M.B.; Bonatti, C.M.; Sólamo, H.N. (2005) Liquid-liquid equilibria of water + ethanol + reformato, *Fluid Phase Equilib.*, 230, 45-50.
- Green, G.J.; Yan, T.Y. (1990) Water tolerance of gasoline-methanol blends, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1630-1635.

- Hochhauser, A.M. (1994) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Ed. John Wiley & Sons, Canada, Vol. 12, 341-388.
- Hongo, M.; Tsuji, T.; Fukuchi, K.; Arai, Y. (1994) Vapor-liquid equilibria of methanol + hexane, methanol + heptane, ethanol + hexane, ethanol + heptane, and ethanol + octane at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 39, 688–691.
- Karaosmanoglu, F.; Isigigur, A.; Aksoy, H.A. (1996) Effects of a New Blending Agent on Ethanol-Gasoline Fuels, *Energy & Fuels*, 10, 816-820.
- Lanzer T.; Von Meien, O.F.; Yamamoto, C.I. (2005) A predictive thermodynamic model for the Brazilian gasoline, *Fuel*, 84, 1099-1104.
- Lee R., Rossi R.J., Turpin L.E. (1994) Mc. Ketta Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Ed. M. Dekker, USA, Vol. 47, 151-161.
- Morachevsky, A.G.; Zharov, V.T. (1963) Liquid vapor equilibriums in the ternary system benzene cyclohexane hexane, *Zh. Prikl. Khim.*, 36, 2771 (Dechema Chemistry Data Series).
- Oracz, P.; Kolasinska, G. (1987) Vapour-liquid equilibria-III. Total vapour pressure measurements for binary mixtures of methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol with benzene, toluene and p-xylene at 313.15K, *Fluid Phase Equilib.*, 35,253-278.
- Peng, C.; Lewis, K.C.; Stein, F.P. (1996) Water Solubilities in Blends of Gasoline and Oxygenates, *Fluid Phase Equilib.*, 116, 437-444.
- Pumphrey, J.A; Brand, J.I.; Scheller, W.A. (2000) Vapour pressure measurements and predictions for alcohol-gasoline blends, *Fuel*, 79, 1405-1411.
- Sánchez, F.A.; Pereda, S.; Brignole, E.A. (2011) GCA-EoS: A SAFT group contribution model - Extension to mixtures containing aromatic hydrocarbons and associating compounds, *Fluid Phase Equilib.*, 306, 112–123.
- Sims Ralph E.H. (2010) An overview of second generation biofuel technologies, *Bioresource Technology*, 101, 1570-1580.
- Skjold-Jørgensen, S. (1988) 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, 110-118.

- Soria, T.M.; Andreatta, A.E.; Pereda, S.; Bottini, S.B. (2011) Thermodynamic modeling of phase equilibria in biorefineries, *Fluid Phase Equilib.*, 302, 1-9.
- Soria, T.M.; Sánchez, F.A.; Pereda, S.; Bottini, S.B. (2010) Modeling alcohol+water+hydrocarbon mixtures with the group contribution with association equation of state GCA-EoS, *Fluid Phase Equilib.*, 296, 116-124.
- Speight J. (1996) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Ed. John Wiley & Sons, Canada, Vol. 18, 433-460.
- Stephenson, R.M. (1992) Mutual Solubilities: Water-Ketones, Water-Ethers, and Water-Gasoline-Alcohols, *J. Chem. Eng. Data*, 37, 80-95.
- Ratcliff, G.A.; Chao, K.-C. Can. (1969) Prediction of thermodynamic properties of polar mixtures by a group solution model, *J. Chem. Eng.*, 47, 148-153. (Dechema Data Series).

Anexo I. Normas sobre fomento y desarrollo de la bioenergía en la Argentina

Se ingresó al sitio Infoleg (Información Legislativa) del Centro de Documentación e Información del Ministerio de Economía y Finanzas Públicas (<http://cdi.mecon.gov.ar>) y utilizando las palabras claves *biocombustible*, *bioetanol* y *biodiesel*, se buscaron las normas dictadas a nivel nacional tendientes al fomento y desarrollo de los biocombustibles. Los resultados de la búsqueda se muestran en la siguiente Tabla VIII.20, en la que se indican: i) fecha de la norma; ii) tipo de norma (ley, decreto o resolución); iii) dependencia que la dictó; iv) descripción de la misma. En el sitio web consultado se puede acceder al texto completo de cada norma.

Tabla VIII.20 Normas sobre bioenergía en la Argentina

Fecha	Norma	Dependencia	Descripción
26/7/2001	Resol. 129	Secretaría de Energía y Minería	Determina los requisitos de calidad que debe poseer el biodiesel puro.
8/8/2001	Resol. 1076	Secretaría de Desarrollo Sustentable y Política Ambiental	Crea el Programa Nacional de Biocombustibles relacionado con la problemática del cambio climático.
4/11/2001	Decreto 1396	Poder Ejecutivo Nacional	Establece el plan de competitividad para el combustible biodiesel. Exime al biodiesel del impuesto a la transferencia de combustibles (por diez años) a nivel nacional, y de los impuestos a los sellos, ingresos brutos e inmobiliarios, a nivel provincial.
10/11/2004	Resol. 1156	Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos	Crea el Programa Nacional de Biocombustibles, estableciendo principales objetivos, misiones y funciones.
19/4/2006	Ley 26093	Honorable Congreso de la Nación Argentina	Biocombustibles. Régimen de regulación y promoción para la producción y uso sustentables de biocombustibles, estableciendo un régimen especial para incentivar su producción y uso en el país. Se promocionan por la norma el biodiesel, el bioetanol y el biogas. Se define la obligatoriedad de la participación del biodiesel y el bioetanol en los combustibles diesel y naftas comercializadas en un porcentaje del 5% a partir de 2010.

Tabla VIII.20 (continuación)

6/9/2006	Resol. 1283	Secretaría de Energía	Establece las especificaciones que deben cumplir los combustibles que se comercialicen para consumo en el territorio nacional.
6/12/2006	Ley 26190	Honorable Congreso de la Nación Argentina	Régimen de fomento nacional para el uso de fuentes renovables de energía destinadas a la producción de energía eléctrica
9/02/2007	Decreto 109	Poder Ejecutivo Nacional	Actividades alcanzadas por los términos de la ley 26.093: autoridad de aplicación; funciones; comisión nacional asesora; habilitación de plantas productoras y régimen promocional.
4/12/2007	Ley 26334	Honorable Congreso de la Nación Argentina	Régimen de promoción de la producción de bioetanol.
13/11/2008	Resol. 1293	Secretaría de Energía	Establece mecanismo de selección, aprobación y orden de prioridad para los proyectos de producción de bioetanol, mediante el cual se otorgaran los beneficios promocionales acordes al régimen de regulación y promoción para la producción y uso sustentables de biocombustibles de la Ley N° 26.093.
13/11/2008	Resol. 1294	Secretaría de Energía	Determina el procedimiento para establecer el precio de adquisición del bioetanol, destinado a la mezcla para la producción y uso sustentable de biocombustibles.
13/11/2008	Resol. 1295	Secretaría de Energía	Determina las especificaciones de calidad que deberá cumplir el bioetanol, de conformidad con el artículo 3 del Decreto 109/07.
13/11/2008	Resol. 1296	Secretaría de Energía	Establece las condiciones mínimas que deben cumplir las plantas de elaboración, almacenamiento y mezcla de biocombustibles, en relación a la seguridad en caso de incendio.

Tabla VIII.20 (continuación)

21/11/2008	Ley 26422	Honorable Congreso de la Nación Argentina	Presupuesto de gastos y recursos de la administración nacional para el ejercicio 2009. En el artículo 89 contempla que las empresas productoras y/o refinadoras e importadoras de bioetanol, biodiesel y biogas abonarán anualmente en carácter de sujetos pasivos una tasa de control de calidad de los combustibles de hasta pesos tres diezmilésimos (\$ 0,0003) por litro (bioetanol y biodiesel) o metro cúbico (biogas) producido o importado.
5/2/2009	Resol. 35	Ministerio de la Producción	Se aprueban las aperturas estructurales inferiores de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos. Entre las mismas figura la Dirección de Agroenergía, dependiente de la Subsecretaría de Agroindustria.
25/10/2009	Resol. 698	Secretaría de Energía	Determina los volúmenes anuales de bioetanol a los fines de abastecer el mercado interno con el porcentaje establecido para la mezcla con combustibles fósiles
1/2/2010	Resol. 3	Secretaría de Energía	Modifica la Resolución 733/2009 en relación con las pautas para el abastecimiento del mercado de combustibles en el marco de regulación y promoción para la producción y uso sustentable de biocombustibles.
4/2/2010	Resol.6	Secretaría de Energía	Establece especificaciones de calidad para el biodiesel.
4/2/2010	Resolución 7	Secretaría de Energía	Ratifica el acuerdo de abastecimiento de biodiesel para su mezcla con combustibles fósiles en el territorio nacional del 20 de Enero de 2010 y establece las pautas a cumplir para el abastecimiento de biodiesel al mercado de combustibles fósiles.
6/7/2010	Resolución 554	Secretaría de Energía	Ratifica la adenda al acuerdo de abastecimiento de biodiesel para su mezcla con combustibles fósiles en el territorio nacional, suscripta el 5 de Julio de 2010. Se modifica la resolución 7 del 2010.

Tabla VIII.20 (continuación)

12/7/2010	Resolución 553	Secretaría de Energía	Establece los volúmenes anuales de bioetanol a los fines de incrementar la participación de dicho producto en la mezcla con combustibles fósiles.
10/9/2010	Resol. 828	Secretaría de Energía	Especifica calidad del biodiesel y modifica la Resolución 1283 del 2006.
20/12/2010	Resol. 1673	Secretaría de Energía	Establece los volúmenes anuales de bioetanol a los fines de incrementar la participación de dicho producto en la mezcla con combustibles fósiles.
20/12/2010	Resol. 1674	Secretaría de Energía	Prorroga el plazo de acuerdo de abastecimiento de biodiesel para su mezcla con combustibles fósiles en el territorio nacional.

Anexo II: Tablas de parámetros GCA-EoS

Las siguientes Tablas VIII.21, VIII.22 y VIII.23 contienen los grupos funcionales y sus correspondientes parámetros de grupos puro, de interacción y de asociación, necesarios para representar las propiedades de los blends de combustibles estudiados en el Capítulo VIII de esta tesis.

Tabla VIII.21 Parámetros de grupo puro GCA-EoS del término atractivo

Grupo	q_i	T^* [K]	g^* [atm.cm ⁶ .mol ⁻²]	g'	g''	d_c [cm.mol ⁻¹]
CH ₃	0.848	600.00	316910	-0.9274	0	
CH ₂	0.54	600.00	356080	-0.8755	0	
CH ₃ (B)	0.848	600.00	282715	-0.6393	0	
CH ₂ (B)	0.54	600.00	294524	-0.8233	0.07	
CH-CH ₃	1.076	600.00	303749	-0.876	0	
C	0	600.00	356080	-0.8755	0	
Agua	0.866	647.13	964720	-1.2379	1.0084	2.5763
Metanol	1.432	512.60	547425	-0.6195	0.2488	3.1531
Etanol	1.972	514.00	438929	-0.6945	0.1448	3.5876
CH ₂ OH	1.124	512.60	531330	-0.3211	-0.0168	
(CH ₂) _{CyC4} / (CH ₂) _{CyC5} / (CH ₂) _{CyC6} / (CH ₂) _{CyC7} / (CH ₂) _{CyC8}	0.589/0.56/ 0.54/ 0.532/ 0.524	600.00	466550	-0.6062	0	
(CHCH ₃) _{CyC5} / (CHCH ₃) _{CyC6}	1.096 / 1.076	600.00	365430	-0.7670	0	
(CH ₂ CH) _{CyC5} / CH ₂ CH) _{CyC6}	0.788 / 0.768	600.00	365430	-0.7670	0	
(CHOH) _{CyC5} / (CHOH) _{CyC6} / (CHOH) _{CyC7} / (CHOH) _{CyC8}	0.8332 / 0.812 / 0.804 / 0.796	512.60	738325	-0.6405	0.1565	
ACH / AC	0.40 / 0.285	600.00	723210	-0.606	0	
ACCH ₃ / ACCH ₂	0.968 / 0.66	600.00	506290	-0.8013	0	
CH ₂ O	0.78	600.00	503700	-0.9821	0	
CH ₃ O	1.088	600.00	503700	-0.9821	0	

(B): grupo unido a un carbono cuaternario

cy: ciclo

A: compuesto aromático

Tabla VIII.22 Parámetros de interacción binaria del término atractivo

Grupo i	Grupo j	k_{ij}^*	k'_{ij}	α_{ij}	α_{ji}	
H ₂ O	CH ₃	1.01	0.06	2	0	
	CH ₂	1.04	0.06	2	0	
	CHCH ₃	1	0.05	0	1	
	CH ₃ (B)	1	0	0.5	0.6	
	CH ₂ (B)	1	-0.08	0	3.5	
	(CH ₃ CH) _{Cy CN}	1.00	0.0	1	1.2	
	(CH ₂) _{Cy CN}	1.008	0.0	2	0	
	ACH	0.95	-0.0869	6	0	
	ACCH ₃	1	-0.072	3	9	
	CH ₃ OH	1	0	0	0	
	C ₂ H ₅ OH	1.0381	0.04065	0	0	
	CH ₃ OH	CH ₃	0.91	-0.05	1	3
		CH ₂	0.98	-0.05	3	6
CHCH ₃		1.12	0.09	0	7	
CH ₃ (B)/CH ₂ (B)		1.028	0.01	0	0.7	
(CH ₃ CH) _{Cy CN}		0.985	-0.035	0	10.5	
(CH ₂) _{Cy CN}		0.983	0.025	0	15	
ACH		0.9523	-0.05	0.1	0.2	
ACCH ₃		1.01	0	1	0	
C ₂ H ₅ OH		CH ₃	0.92	-0.05	4	3
	CH ₂	0.99	-0.05	3	0	
	CHCH ₃	0.9424	-0.10	0	0	
	CH ₃ (B)/CH ₂ (B)	0.968	-0.0424	0	0	
	(CH ₃ CH) _{Cy CN}	0.97	-0.03793	0	0	
	(CH ₂) _{Cy CN}	0.9308	-0.06337	2	0	
	ACH	0.9572	-0.05	0.1	0.1	
	ACCH ₃	1	0	1	0	
CH ₂ O/CH ₃ O	CH ₃	0.90	-0.01	0	0	
	CH ₂ / CH ₂ (B)	0.935	-0.0613	0	0	
	CHCH ₃ / CH ₃ (B)	0.924	-0.0564	0	0	
	(CH ₂) _{Cy CN}	0.935	-0.0035	0	0	
	(CHCH ₃) _{Cy CN}	1	0	0	0	
	ACH	0.97	0	0	0	
	ACCH ₃	1	0	0	0	
	CH ₃ OH	0.95	0.04	4	0	
C ₂ H ₆ O	0.941	0.0036	0	0		

Continuación de Tabla VIII.22

CH ₂ O/CH ₃ O	CH ₂ OH	0.8965	0.0166	0	0
CH ₂ O	H ₂ O	1.08	-0.05	8	0
CH ₃ O	H ₂ O	1.03	-0.07	3	-1

Tabla VIII.23 Parámetros de asociación

Grupo Asociativo		ϵ_{ij}/K	$\kappa_{ij}/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
i	j		
H ₂ O	H ₂ O	2350	0.3787
	OH	2833	0.2576
	AR	1760	0.2300
OH	OH	2759	0.8709
	AR	1740	0.3000

Anexo III: Pasos para construir las curvas de destilación

- Alimentación inicial al programa GCDist

Para construir las curvas de destilación de las gasolinas A y B con cada uno de los aditivos analizados en el inciso VIII.4.4, se siguieron los mismos pasos que para las gasolinas A y B puras. La única variación fue el cálculo de los moles iniciales de la muestra a alimentar al programa GCDist.

Los pasos seguidos fueron los siguientes:

1. Se calculó el peso molecular de la gasolina de base, para las fracciones molares normalizadas (Tabla VIII.8):

$$PM_{gasolina} = \sum x_i PM_i$$

2. Se calculó la densidad molar de la gasolina, utilizando como dato la densidad relativa reportada en el trabajo de da Silva y col., (2005).

$$\rho_{gasolina} = \frac{\rho_{relativa}}{PM_{gasolina}}$$

Donde $\rho_{gasolina}$ es la densidad molar de la gasolina.

3. Se obtuvo el valor del volumen específico ($v_{aditivo}$) a temperatura ambiente de cada uno de los aditivos líquidos, utilizando como fuente experimental la base de datos DIPPR, (1998).
4. Se calcularon los moles de aditivo y de gasolina para cada uno de los blends estudiados. Por ejemplo, para 100 cm³ de blend al 10% en volumen, tendremos 10 cm³ de aditivo y 90 cm³ de gasolina. La cantidad de moles totales de aditivo y de gasolina contenidos en dichos volúmenes serán:

$$moles_{aditivo} = \frac{10 (cm^3)}{v_{aditivo} (cm^3 / mol)}$$

$$moles_{gasolina} = 90 (cm^3) \times \rho_{gasolina} (mol / cm^3)$$

5. Se computaron los moles de cada hidrocarburo en la gasolina

$$moles_i = x_i \times moles_{gasolina}$$

Para el caso de iso-octano y tolueno, como ya se encuentran presentes en las gasolinas A y B, el número de moles totales en la mezcla se calcula como la suma de los moles presentes en la gasolina más los que se agregan como aditivo.

Los valores de $moles_{aditivo}$ y $moles_i$ calculados para cada uno de los blends estudiados, se utilizaron como alimentación inicial al programa GCDist, a fin de iniciar el cálculo de la curva de destilación.

▪ **Construcción de la curva de destilación**

El programa GCDist provee, como resultado de cada corrida, el número de moles de cada componente que se obtienen como destilado y como producto de fondo. A fin de construir la curva de destilación del blend es necesario transformar los moles destilados en volumen total destilado $V_{destilado}$. Considerando un volumen de exceso nulo:

$$V_{destilado} = \sum n_{i,destilado} V_i$$

donde V_i son los volúmenes molares líquidos y n_i el número de moles de cada componente en el destilado. Los valores de V_i se obtuvieron de la base de datos DIPPR, (1998) para una temperatura de 298K, considerando que el condensador del destilador batch utilizado en las mediciones experimentales utiliza agua como corriente de enfriamiento.

CAPITULO IX: EXTRACCION Y DESHIDRATAACION DE ETANOL CON PROPANO SUPERCRITICO

IX.1 Introducción

La aplicación de fluidos supercríticos (FSC) para la separación de etanol y otros compuestos orgánicos oxigenados desde soluciones acuosas tiene varias características atractivas, tales como la baja solubilidad del fluido supercrítico en la fase acuosa, la facilidad de separación del fluido desde el extracto oxigenado y su bajo calor de vaporización. En la literatura se ha propuesto el uso de dióxido de carbono (Kuk y Montagna, 1983) y de hidrocarburo livianos, tales como propano y butano (Brignole y col., 1987) como FSC para la extracción de etanol desde sus soluciones acuosas.

Una dificultad de la separación radica en la mayor afinidad del alcohol por el agua que por el fluido supercrítico, lo que implica bajos valores del coeficiente de distribución del alcohol. Una forma de mejorar esta situación es incrementar la temperatura de extracción (Brignole y col., 1987). Las mezclas etanol/agua y etanol/fluido supercrítico presentan desviaciones positivas a la ley de Raoult. El aumento de temperatura es acompañado por una disminución del coeficiente de actividad del alcohol en la fase supercrítica (por ser soluciones con entalpía de exceso positiva) y por un aumento del coeficiente de actividad del alcohol en la fase acuosa (soluciones con entalpía de exceso negativa). Esto hace que el coeficiente de distribución del alcohol

$$K_{alcohol} = \frac{x_{alcohol}^{FSC}}{x_{alcohol}^{H2O}} = \frac{\gamma_{alcohol}^{H2O}}{\gamma_{alcohol}^{FSC}} \quad (1)$$

aumente con la temperatura, razón por la cual el proceso de extracción se ve favorecido si se trabaja a altas temperaturas (ecuación 1).

Esto hace que el CO₂ vea limitada su capacidad solvente como fluido supercrítico para la extracción de etanol, debido a que su baja temperatura crítica limita la temperatura de extracción a valores cercanos a la temperatura ambiente. El uso de solventes con valores más altos de temperatura crítica, tales como el propano o el butano, permite operar el proceso de extracción a mayores temperaturas a fin de tener valores más apropiados del coeficiente de distribución, conservando la alta densidad del fluido supercrítico y por ende su alta capacidad solvente (Brignole, 1987).

El fluido supercrítico no es totalmente selectivo hacia el etanol e inevitablemente la corriente de FSC que sale de la columna de extracción contendrá también cierta cantidad de agua. Sólo podrá obtenerse alcohol absoluto si, en la etapa de recuperación del solvente, éste arrastra el agua hacia la fase supercrítica, permitiendo la deshidratación del alcohol. Los FSC que tienen la capacidad de arrastrar el agua hacia la fase supercrítica en la etapa de recuperación del solvente, han sido definidos como *solventes de efecto dual* (Brignole y col., 1987), ya que presentan la doble capacidad de extraer y deshidratar al alcohol. Estudiando el equilibrio entre fases de los binarios agua + fluido supercrítico, Brignole (1985) demostró que, mientras que el propano y el butano presentan el efecto de arrastre de agua, el CO₂ y el etano no lo presentan. Por lo tanto el propano y el butano constituyen solventes adecuados para extraer etanol deshidratado a partir de soluciones acuosas.

La propiedad termodinámica que mide la capacidad de arrastre de agua en la columna de recuperación del solvente es la volatilidad relativa agua/ fluido supercrítico. Esta volatilidad debe tener un valor superior a la unidad, a fin de asegurar que el agua será eliminada junto con el fluido supercrítico por el tope de la columna, mientras que por el fondo se obtendrá alcohol deshidratado. Si esto no se cumple, el alcohol no podrá ser concentrado más allá de la composición azeotrópica.

El proceso de extracción y deshidratación de etanol con propano supercrítico fue inicialmente propuesto y analizado por Brignole y col., (1987), utilizando la ecuación GC-EoS original (Skjold-Jorgensen, 1984) como herramienta termodinámica. Los resultados de estos estudios fueron posteriormente corroborados por Zabaloy y col., (1992) y por Horizoe y col., (1993) mediante datos experimentales. En estudios posteriores (Gros y col., 1998, Díaz y col., 2000, Paulo y col., 2009) se utilizó la ecuación GCA-EoS y técnicas de programación no-lineal mixta entera, para analizar distintos esquemas de proceso en la búsqueda de estructuras que minimicen el consumo energético.

Este capítulo tiene como objetivo mostrar la capacidad predictiva de GCA-EoS de las propiedades claves en el proceso de extracción y deshidratación de etanol con propano supercrítico a partir de los parámetros ajustados en esta tesis.

IX.2 Esquema básico de un proceso de extracción/deshidratación de alcoholes con propano supercrítico

Gros, (1997) presenta distintos esquemas factibles para un proceso de extracción y deshidratación de compuestos órgano-oxigenados con fluidos supercríticos.

La Figura IX.1 muestra el esquema básico de dicho proceso. La mezcla agua + alcohol a separar (F) se pone en contacto con el fluido supercrítico (S) en la columna "1", que opera en contracorriente, a condiciones de presión y temperatura cercanas a las del punto crítico del solvente. El extracto (E) contiene el solvente, casi la totalidad del alcohol e, inevitablemente, pequeñas cantidades de agua. El refinado (R) es una fase acuosa prácticamente libre de alcohol y de solvente supercrítico. A fin de recuperar el solvente, se expande el extracto en una válvula y se lo alimenta a la columna de destilación 2. Para que en esta columna se produzca la deshidratación del alcohol es necesario que el fluido supercrítico sea capaz de arrastrar el agua hacia la fase vapor. Esto es factible si la volatilidad relativa del agua respecto del fluido supercrítico a las condiciones de operación de la columna "2" es mayor que la unidad. Por otra parte, para asegurar la separación efectiva del alcohol, éste no debe formar azeótropo con el fluido supercrítico. Cumplidos estos requisitos, de la columna "2" se obtiene el alcohol deshidratado por el fondo (B), mientras que en el producto del tope el fluido supercrítico arrastra el agua alimentada a la columna. Por condensación, esta corriente se separa en una fase acuosa (W) y otra rica en solvente. Parte de esta última fase reingresa a la columna "2" como reflujo (G) y el resto se realimenta a la columna de extracción, previo bombeo y calentamiento (D).

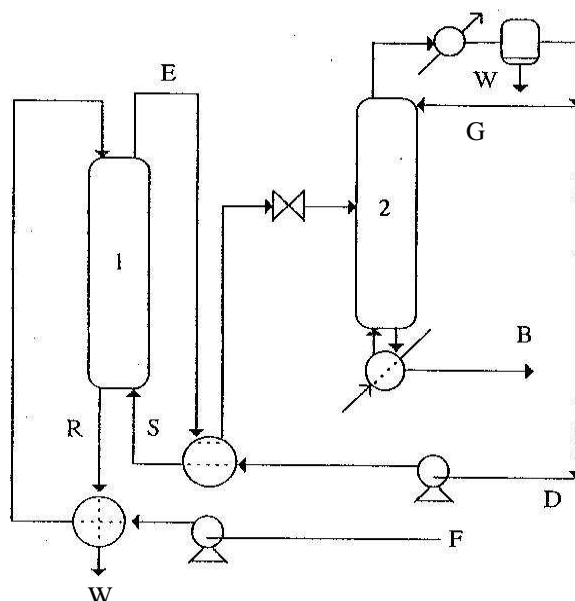


Figura IX.1 Esquema de un ciclo básico de extracción/deshidratación (Gros, 1997): “1” columna de extracción; “2” columna de deshidratación / recuperación del solvente; F: alimentación; S: fluido supercrítico; R: refinado; E: extracto; B: alcohol deshidratado; W: residuo acuoso; D: solvente recuperado; G: reflujo.

IX.3 Propiedades claves del proceso de extracción / deshidratación supercrítica

Como se discutió en la introducción de este capítulo, el funcionamiento del proceso de extracción / deshidratación supercrítica de alcoholes está controlado por ciertas propiedades claves de separación que determinan su factibilidad técnica y económica. Gros (1997) enumera las siguientes propiedades a ser evaluadas:

- i) **Coefficiente de distribución del alcohol entre las fases solvente y acuosa ($K_{alcohol}$):** El valor de esta propiedad, a la temperatura y presión del extractor, determina el requerimiento de solvente S necesario para lograr una recuperación determinada de alcohol en el extracto. Un aumento de la temperatura de extracción T_{ext} produce un incremento del coeficiente de distribución, con la consiguiente disminución del requerimiento del solvente, pero disminuye la selectividad de la extracción.
- ii) **Concentración de agua en el tope de la columna “2” de deshidratación / recuperación de solvente (y_{agua}):** Su valor depende del caudal de agua (E_{agua}) contenida en el extracto proveniente de la columna de extracción y se calcula como:

$$y_{agua} = \frac{E_{agua}}{V}$$

donde V representa el caudal de vapor en el tope de la columna “2” de deshidratación / recuperación del solvente. Esta concentración no debe superar el valor de saturación, para evitar la formación de una fase acuosa líquida que no podría ser arrastrada por el solvente. Esto impediría la obtención de una corriente de alcohol deshidratado por el fondo de esta columna.

- iii) **Volatilidad relativa agua/solvente ($\alpha_{\text{agua/solvente}}$):** Esta volatilidad debe ser mayor que la unidad a las condiciones de operación de la columna “2” de deshidratación / recuperación de solvente, a fin de asegurar la deshidratación del alcohol. Esta propiedad depende de la cantidad de solvente en la columna deshidratadora, y su valor puede incrementarse aumentando el caudal de vapor generado en el rebullidor.
- iv) **Volatilidad relativa solvente / alcohol ($\alpha_{\text{solvente/alcohol}}$) en columna “2”:** El valor de esta propiedad en las condiciones de operación de la columna de deshidratación determina el reflujo necesario para la separación especificada. Si es grande se requerirá menos reflujo (separación más fácil).

La restricción impuesta por la condición ii) puede ser eliminada si se enfría el extracto E antes de alimentarlo a la columna de deshidratación / recuperación del solvente (Gros, 1997). El enfriamiento genera dos fases líquidas: una fase acuosa (CA) que se realimenta al extractor previo calentamiento, y una fase orgánica (CO) que contiene la mayor parte del alcohol extraído en la columna “1” (ver Figura IX.2)

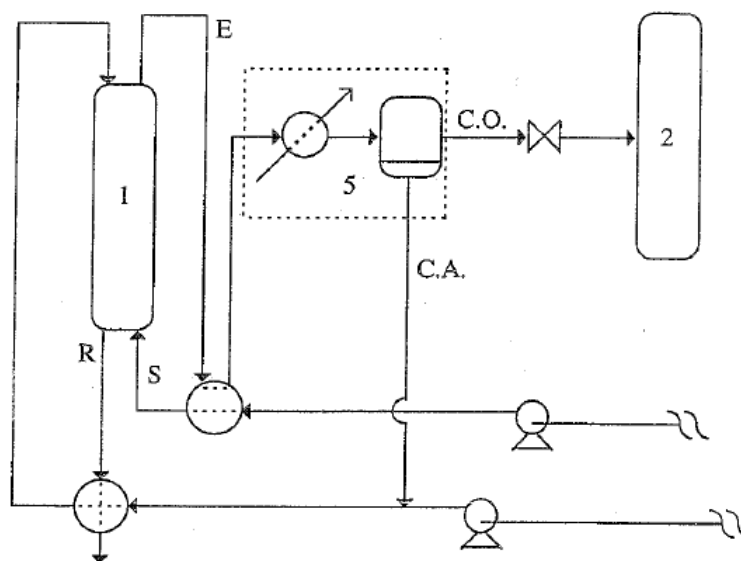


Figura IX. 2 Ciclo básico de extracción/deshidratación con enfriamiento del extracto (Gros, 1997) 1: extractor, 2: columna C_1 , 5: enfriamiento, S: solvente cuasicrítico, R: refinado, E: extracto, C.O: corriente orgánica, C.A.: corriente acuosa reciclada al extractor.

IX.4 Predicciones GCA-EoS de las propiedades claves del proceso de extracción / deshidratación con propano supercrítico

Se procedió a evaluar la capacidad predictiva de la ecuación GCA-EoS, con los parámetros obtenidos en este trabajo de tesis, respecto de las propiedades claves del proceso de extracción / deshidratación de etanol con propano supercrítico. Se consideró el ternario agua + etanol + propano, para el que se dispone de información experimental del equilibrio entre fases a alta presión en condiciones sub- y super-críticas del gas (Horizoe y col., 1993).

Es importante destacar que los resultados que se muestran a continuación son totalmente predictivos, ya que los datos experimentales no fueron utilizados en el proceso de parametrización. Por otra parte, el propano no es considerado en esta tesis como un compuesto molecular en la contribución dispersiva, como se hizo en parametrizaciones previas del modelo con y sin asociación (Brignole y col., (1987); Gros, (1997)), sino que es representado a través de los grupos parafínicos CH_3 y CH_2 .

La Figura IX.3 muestra el coeficiente de distribución del etanol entre el propano supercrítico y el agua, en función de la fracción molar de alcohol en la fase acuosa (expresada en base libre de propano, x_{etanol}^*). Como ya se discutió, el valor de esta propiedad determina la cantidad de solvente requerida en la columna de extracción.

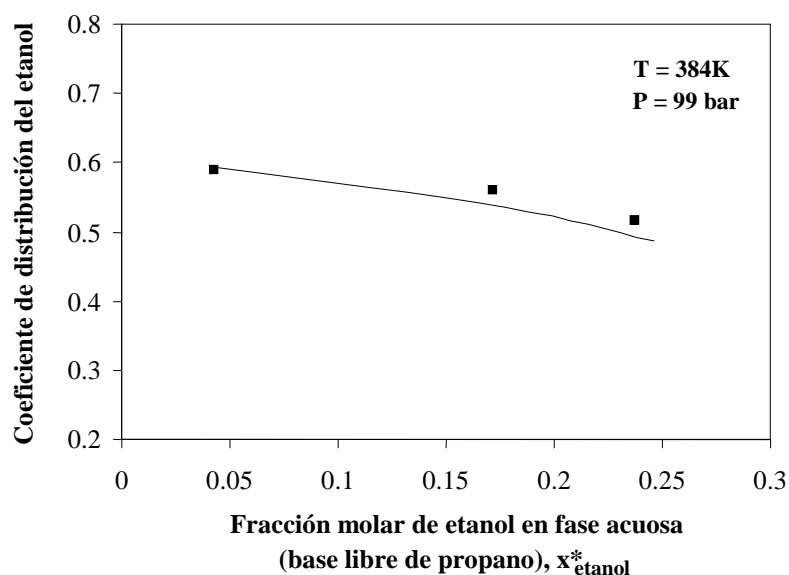


Figura IX.3 Coeficiente de distribución del etanol en función de la concentración del etanol en la fase acuosa. Datos experimentales (■) Horizoe y col., (1993). Línea continua: predicción GCA-EoS.

La Figura IX.4, por su parte, representa la variación del coeficiente de distribución con la temperatura. La ecuación GCA-EoS con los nuevos parámetros es capaz de reproducir adecuadamente cómo disminuye el coeficiente de distribución al bajar la temperatura, como producto del incremento de la asociación molecular a menores temperaturas. Esto pone de manifiesto la importancia de contar con un modelo termodinámico que cuantifique en forma adecuada este fenómeno.

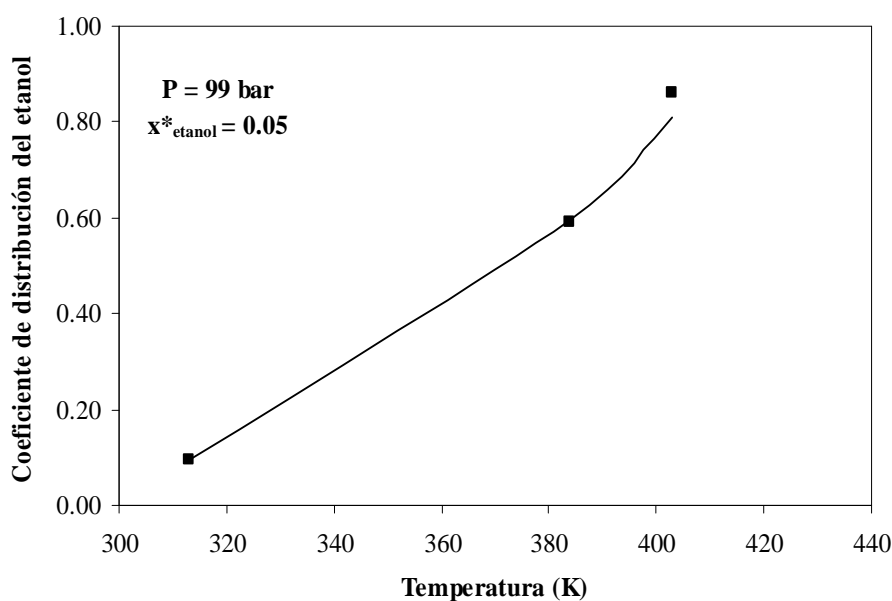


Figura IX.4 Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de distribución del etanol. Datos experimentales (■) Horioze y col., (1993). Línea continua: predicción GCA-EoS.

El efecto de la temperatura sobre el coeficiente de distribución del etanol, es predicho en forma indiscutible por el modelo asociativo con los nuevos parámetros, tanto a temperaturas subcríticas como supercríticas. La correcta descripción del mencionado efecto es un aspecto de relevancia en el modelamiento del proceso bajo estudio.

Por otra parte, el modelo GCA-EoS predice con exactitud la volatilidad relativa agua-propano en las condiciones de la columna deshidratadora/recuperadora, operando a una temperatura subcrítica del solvente y a altas concentraciones del mismo. La Figura IX.5 muestra la volatilidad relativa agua/propano a 363K, en función de la fracción molar de propano en la fase líquida. Los resultados mostrados en la figura corresponden

a una fracción molar de etanol en la fase orgánica líquida, en base libre de propano, de 0.88.

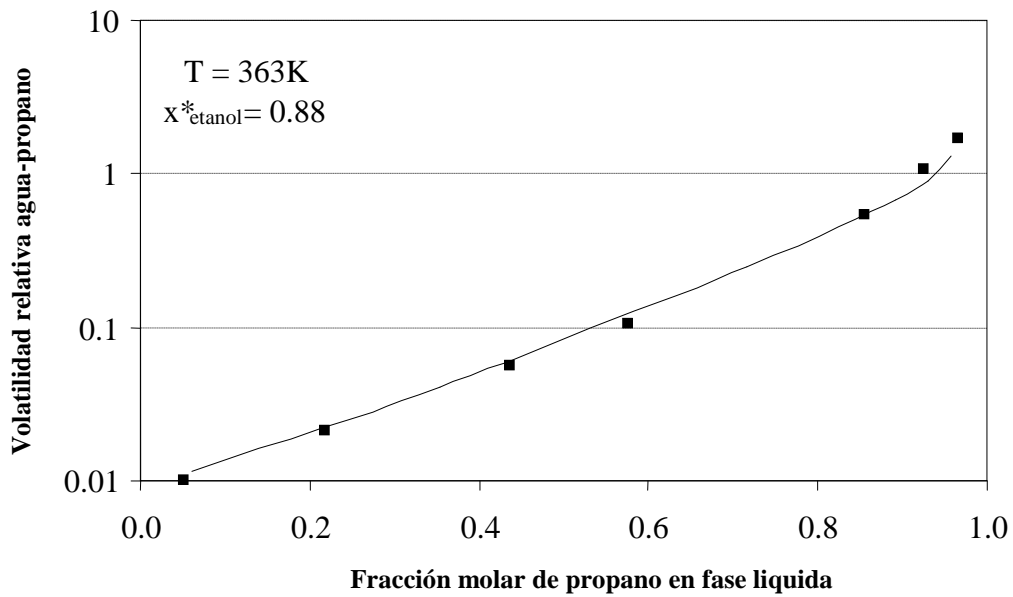


Figura IX.5 Volatilidad relativa agua-propano. Datos experimentales (■) Horizoe y col., (1993). Línea continua: predicción GCA-EoS.

Como se observa en la Figura IX.6, la ecuación GCA-EoS da también una excelente predicción de la volatilidad relativa etanol/propano en el mismo sistema ternario etanol + propano + agua.

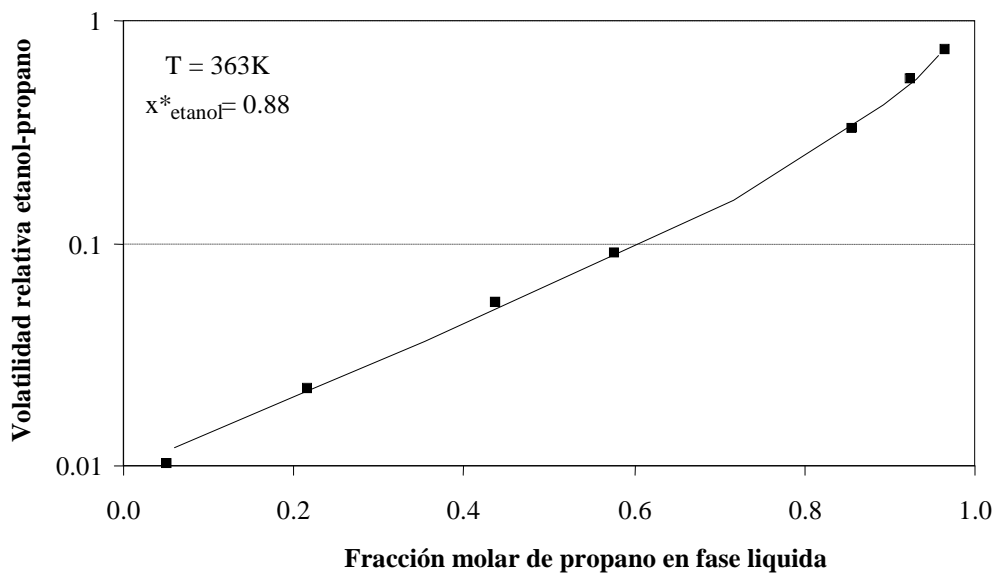


Figura IX.6 Volatilidad relativa etanol-propano. Datos experimentales (■) Horizoe y col., (1993). Línea continua: predicción GCA-EoS.

Los buenos resultados logrados en la predicción de las propiedades claves del proceso de extracción / deshidratación de etanol con propano supercrítico, transformada a la ecuación GCA-EoS, con los parámetros determinados en este trabajo de tesis, en una excelente herramienta para el diseño, simulación y optimización de este proceso.

IX.5 Simulación del ciclo de extracción con enfriamiento del extracto

Como se mencionó en la sección IX.3, el enfriamiento del extracto que sale de la columna de extracción genera dos fases líquidas: una fase orgánica (C.O.) que contiene la mayor parte del alcohol extraído, y una fase acuosa (C.A.) que se realimenta al extractor, previo calentamiento, a los efectos de no perder alcohol. Esto permite trabajar en condiciones de extracción menos selectivas, ya que la cantidad de agua en el extracto no estará limitada por la concentración de saturación del vapor en el tope de la columna de recuperación del solvente (columna deshidratadora). Como consecuencia, los requerimientos de solvente disminuyen.

A continuación se muestran los resultados de la simulación de la columna de extracción y de la etapa de enfriamiento. Utilizando el programa GCAextract, se simuló la operación de una columna de extracción de 10 etapas operando a una temperatura de 400K, una presión de 100 bar y un caudal de solución acuosa de 1000 mol/hr con una concentración de etanol del 6.4%. Por su parte la etapa de enfriamiento se simuló a través del programa GCAtree, que calcula condiciones de equilibrio de hasta tres fases fluidas.

IX.5.1 Columna de Extracción

La Figura IX.7 muestra claramente cómo aumenta la recuperación de etanol cuando se incrementa el caudal de propano utilizado en el proceso. A las condiciones simuladas, se requiere un caudal de 1500 mol/hr de propano para recuperar el máximo de etanol en la fase supercrítica.

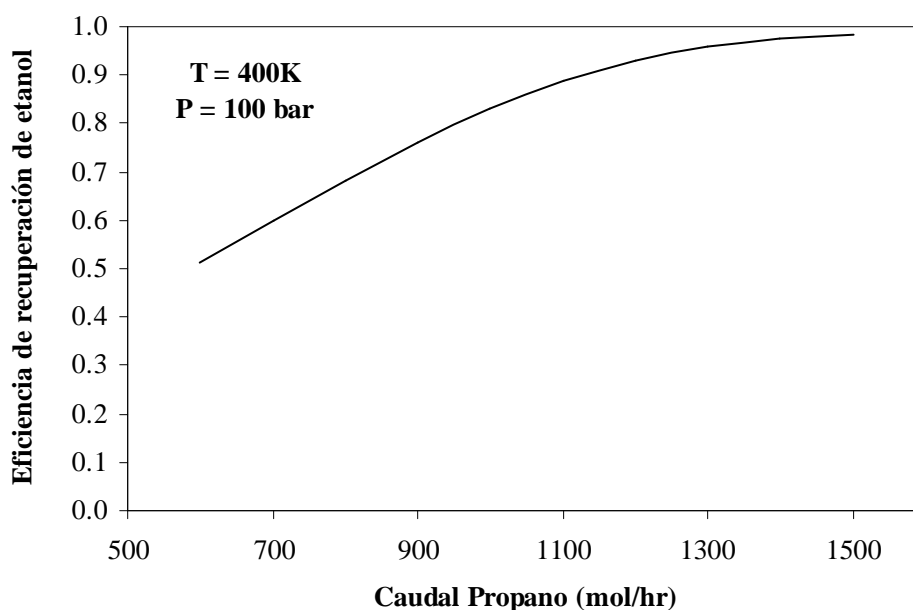


Figura IX.7 Predicción GCA-EoS de la eficiencia de recuperación de etanol en el extracto para distintos caudales de propano.

La Figura IX.8, por su parte, grafica cómo varía el caudal de etanol en el extracto dentro de la columna de extracción. La etapa “1” representa el tope de la columna “1” y la etapa “10” el fondo de la misma. La figura muestra los resultados para dos caudales distintos de propano: el caudal de 1500 moles/hr correspondiente a la recuperación máxima de etanol y un caudal inferior, de 1000 moles/hr. Se observa que con el uso del caudal mayor se obtiene mayor cantidad de etanol en el extracto, pero en las distintas etapas dentro de la columna el contenido de etanol es mayor en el caudal de propano menor (1000 moles/hr en el ejemplo). Esto demuestra que el etanol es rápidamente removido de la fase acuosa por el propano en las etapas superiores del extractor. El mayor caudal de propano genera concentraciones muy bajas de etanol en la parte inferior (salida del residuo acuoso) de la columna, disminuyendo la pérdida de etanol en este residuo.

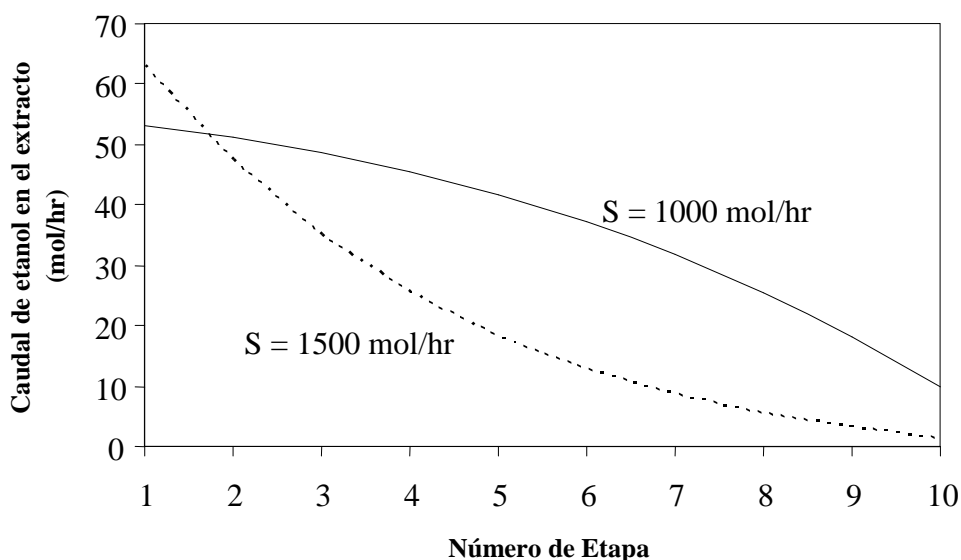


Figura IX.8 Predicciones GCA-EoS de la variación del contenido de etanol en el extracto E, en cada etapa de la columna. S: caudal de propano alimentado a la columna de extracción (columna “1”). Línea continua: 1000 mol/hr de propano. Línea discontinua: 1500 mol/hr.

IX.5.2 Etapa de enfriamiento del extracto

Se simuló el enfriamiento del extracto obtenido de la columna de extracción operando a 400K y 100 bar con un caudal de 1500 mol/hr de propano. La Tabla IX.1 muestra los resultados de las simulaciones para una unidad que opera a 30 bar y a temperaturas de 303K, 313K y 323K. Los valores reportados corresponden a las composiciones de las dos fases líquidas que abandonan el decantador la fase acuosa que se realimenta al extractor, y la fase orgánica, rica en propano, que se alimenta a la columna de recuperación de solvente o columna deshidratadora.

Tabla IX.1 Composición a la salida del enfriador para ambas fases líquidas

Fase	T/K	Fracción molar, x				Moles de etanol
		Fracción de fases	Agua	Etanol	Propano	
Fase acuosa	323	0.05913	0.76027	0.22838	0.01135	1.35
Fase orgánica	323	0.94087	0.00631	0.02634	0.96735	2.48
Fase acuosa	313	0.06573	0.71313	0.27157	0.01530	1.78
Fase orgánica	313	0.93427	0.00430	0.02188	0.97383	2.04
Fase acuosa	303	0.07213	0.66997	0.31059	0.01944	2.24
Fase orgánica	303	0.92787	0.00276	0.01712	0.98012	1.59

Como se observa en la tabla, la cantidad total de etanol en cada una de las fases varía con la temperatura de enfriamiento y puede suceder que se arrastre más cantidad de etanol en la fase acuosa que en la fase propano, como ocurre a 303K en los casos estudiados.

IX.6 Referencias

- Brignole, E.A. (1985) Ph.D. *Thesis*, Instituttet for Kemiteknik, Danmarks Tekniske Herjskole, Lyngby, Dinamarca.
- Brignole, E.A; Andersen, P.M.; Fredenslund, A. (1987) Supercritical fluid extraction of alcohols from water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 254-261.
- Diaz, M.S.; Gros H.P.; Brignole, E.A. (2000) Thermodynamic modeling, synthesis and optimization of extraction-dehydration processes, *Computers and Chemical Engineering* 24, 2069-2080.
- Gros, H.P. (1997) Extracción supercrítica de órgano-oxigenados: Equilibrio entre fases y síntesis. *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional del Sur.
- Gros, H.P.; Díaz, M.S.; Brignole, E.A. (1998) Near-critical separation of aqueous azeotropic mixtures: Process synthesis and optimization, *J. of Supercritical Fluids*, 12, 69-84.
- Horizoe, H.; Tanimoto, T.; Yamamoto, I.; Kano, Y. (1993) Phase equilibrium study for the separation of ethanol-water solution using subcritical and supercritical hydrocarbon solvent extraction, *Fluid Phase Equilib.*, 84, 297-320.
- Kuk, M.S.; Montagna, J.C. (1983) Solubility of oxygenated hydrocarbons in supercritical carbon dioxide. In *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*. Ed. Paulaitis, M.E., Penniger, J., Gray, R., Davidson, Ph., 101-113.
- Paulo, C.I.; Díaz, M.S.; Brignole, E.A. (2009) Energy consumption minimization of bioethanol dehydration with supercritical fluids, *Computer Aided Chemical Engineering*, 27(C), 1833-1838.
- Zabaloy, M.; Mabe, G.; Bottini, S.B.; Brignole, E.A. (1992) The application of high water-volatilities over some liquefied near-critical solvents as a means of dehydrating oxychemicals, *Fluid Phase Equilib.*, 5, 186-191.

CAPITULO X: CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

X.1 Conclusiones generales

Se ha logrado parametrizar el modelo GCA-EoS para las mezclas de interés de la presente tesis, relacionadas con la producción de bioetanol yalconaftas.

Dentro de los alcoholes, se abarcó al metanol y etanol, ambos representados como compuestos moleculares, y a alcoholes primarios, normales y ramificados, conteniendo hasta 8 átomos de carbono. Los hidrocarburos estudiados incluyeron alcanos normales, ramificados y cíclicos, así como hidrocarburos aromáticos. Asimismo, se incluyeron éteres, teniendo en cuenta su aplicación como aditivos de las naftas.

Como resultado del proceso de parametrización, se construyó una tabla de parámetros con la que se logró una muy buena representación de las condiciones de equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido-vapor de mezclas binarias, ternarias y multicomponentes. Se abarcó un amplio rango de temperaturas, presiones y composiciones, incluyendo condiciones de dilución infinita.

La estrategia de parametrización discutida en detalle en el Capítulo III, que fuera aplicada al cálculo de parámetros de asociación y diámetro crítico de grupos moleculares, de manera de reproducir fracciones no-asociadas y satisfacer las condiciones del punto crítico, incrementó significativamente la capacidad de la ecuación para predecir las condiciones de equilibrio líquido-líquido con los mismos parámetros con los que se predice el equilibrio líquido-vapor. Por primera vez la ecuación GCA-EoS fue capaz de representar adecuadamente la dependencia con la temperatura de la solubilidad de los hidrocarburos en agua.

El esfuerzo de parametrización de este modelo es muy alto, con un consumo de tiempo importante, particularmente cuando se abarca la gran cantidad de sistemas y condiciones estudiados en esta tesis, que sumaron más de 1800 puntos experimentales.

El resultado es una herramienta muy sólida para predecir todo tipo de equilibrios fluidos en un amplio rango de condiciones, utilizando un único conjunto de parámetros. Hasta donde conocemos, no existe otro modelo que presente esta versatilidad y calidad predictiva.

Los resultados del proceso de parametrización permitieron predecir propiedades de mezclasalconaftas, tales como presión de vapor Reid, curva de destilación, índice de manejabilidad y tolerancia al agua, logrando una muy buena representación de datos experimentales de la literatura. Como corolario se puede afirmar que el modelo GCA-EoS constituye una excelente herramienta para explorar las propiedades de volatilidad y tolerancia al agua de nuevos blends de biocombustibles y combustibles fósiles.

Finalmente, se realizó un análisis del proceso de extracción/deshidratación de etanol con propano supercrítico, obteniendo una muy buena predicción de propiedades claves del proceso, tales como coeficientes de distribución y volatilidades relativas.

Teniendo en cuenta la gran cantidad y variedad de procesos en los que intervienen hidrocarburos, alcoholes y agua, los resultados del trabajo de parametrización llevado a cabo en esta tesis no quedan limitados al área de lasalconaftas, pudiendo extenderse a un sinnúmero de aplicaciones.

X.2 Trabajo a futuro

En base a los buenos resultados logrados a la fecha, se concluye que resulta válido continuar con esta línea de investigación, construyendo una herramienta termodinámica sólida y flexible, aplicable al estudio de los procesos de transformación de la biomasa y que pueda acoplarse a simuladores de biorefinerías. Por tratarse de un modelo a contribución grupal, la ecuación GCA-EoS tiene características predictivas que permiten ahorrar tiempo y dinero en trabajos de laboratorio de características exploratorias.

Se vislumbran las siguientes tareas a encarar en el corto y mediano plazo:

- Incluir la parametrización de hidrocarburos olefínicos que, aunque en menores concentraciones, pueden estar presentes en los combustibles fósiles.
- Explorar la capacidad de la ecuación GCA-EoS para predecir propiedades de mezclas de etanol con diesel.
- Extender la parametrización a blends biodiesel/diesel
- Utilizando el enfoque del *diseño molecular de solventes*, desarrollar software para el diseño de blends de cumplan con propiedades especificadas por el usuario. Esto es, implementar una rutina de cómputo que calcule el tipo de

aditivo y la concentración necesaria para satisfacer determinadas propiedades de volatilidad y/o tolerancia al agua.

Lista de símbolos y abreviaturas

a	parámetro energético
a_m	parámetro energético de la mezcla
A	área superficial de las cicloparafinas
AAD	desviación absoluta promedio
A^{asoc}	término de asociación de la energía residual de Helmholtz
A^{atr}	término atractivo de la energía residual de Helmholtz
A^{rep}	término repulsivo de la energía residual de Helmholtz
A^{res}	energía residual de Helmholtz
AR	anillo aromático
ARD	desviación relativa promedio
b	co-volumen
b_m	co-volumen de la mezcla
C	carbono
calc	calculada
CN	número de átomos de carbono
col	colaboradores
cy	ciclo
D	paso de avance en la destilación
d_c^b	diámetro crítico en punto normal de ebullición del compuesto puro
d_c	diámetro de esfera rígida a la temperatura crítica ($\text{cm}\cdot\text{mol}^{-1}$)
d_i	diámetro de esfera rígida de especie i ($\text{cm}\cdot\text{mol}^{-1}$)
DI	índice de manejabilidad
DR	desviación relativa
ELL	equilibrio líquido–líquido
ELV	equilibrio líquido–vapor
ELLV	equilibrio líquido–líquido–vapor
ESL	equilibrio sólido–líquido
exp	experimental
\hat{f}_i	fugacidad de cada componente
f^{EQUI}	función residual de datos de equilibrio binario
f^{VAP}	función residual de datos de presión de vapor de componente puro

G^E	energía de Gibbs de exceso
g_{ii}^*	energía de superficie de grupo a la temperatura de referencia T^*
$g_{ii}, g_{ii}', g_{ii}''$	energía de superficie de grupo ($\text{atm}\cdot\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$) y dependencia con la temperatura
k	constante de Boltzmann
k_{ij}^*, k'_{ij}	parámetros de interacción binaria entre grupos
$L(T,P,x)$	propiedad en la fase líquida
\ln	logaritmo natural
M_i	número de sitios de asociación en el grupo i
mix	mezcla
MON	número de octanos del motor
n-	normal
N	número de puntos dato
NVAP	número de puntos dato de la presión de vapor
NC	número de componentes
NGA	número de grupos que asocian
n_i	cantidad de moles del componente i
n_i^*	número total de moles que asocian del grupo i
n_m	cantidad total de moles de la especie m
NR	regla de mezclado de energía atractiva
OF	función objetivo
OH	grupo oxhidrilo
P	presión
P_c	presión crítica (kPa)
P_i^{sat}	presión de vapor del componente i puro
PVR	presión de vapor Reid
PST	temperatura de separación de fases
q_i	número de segmentos de superficie asignado al grupo i
q_j	número de segmentos de superficie asignados al grupo j
\tilde{q}	número total de segmentos de superficie (área total)
r	reflujo en la destilación
R	constante universal de los gases
RON	número de octanos de investigación

sat	saturación
T	temperatura
TA	tolerancia al agua
T_c	temperatura crítica (K)
T_i^*	temperatura de referencia del grupo i (K)
T_r	temperatura reducida
V	volumen total de la mezcla
v/v	volumen del componente en la mezcla/volumen total de la mezcla
w_i	factor de peso de la función objetivo
$w_t\%$	fracción en peso porcentual
x_i	fracción molar del componente i en la fase líquida
x_{etanol}^*	fracción de etanol en base libre del solvente
$X^{(k,i)}$	fracción del grupo i no-enlazada a través del sitio k
X_{Ai}	fracción del sitio de asociación A no-enlazado en la molécula i
y_i	fracción molar del componente i en la fase vapor
Z	factor de compresibilidad

Letras griegas

α_{ij}, α_{ji}	parámetros de no-al azar
Δ	fuerza de asociación
$\Delta P\%$	desviación relativa promedio de la presión
$\Delta z\%$	desviación relativa promedio en la variable z
$\Delta y\%$	desviación relativa promedio en la variable y
ε_{ii}	energía de auto-asociación (K)
ε_{ij}	energía de asociación cruzada (K)
Φ	coeficiente de fugacidad
γ_i	coeficiente de actividad del componente i
γ^∞	coeficiente de actividad a dilución infinita
κ_{ii}	volúmen de auto-asociación ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
κ_{ij}	volúmen de asociación cruzada ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
ρ_j^*	densidad molar del grupo asociativo j
θ_k	fracción superficial del grupo k
$v_{\text{assoc}}^{(i,m)}$	número de grupos de asociación i presente en la molécula m

v_j^i número de grupos del tipo j en la molécula i
 ω factor acéntrico

