

**EQUILIBRIO DE FASES LÍQUIDO VAPOR DE LA MEZCLA ACETATO DE ETILO
+ β -PINENO + NOPOL**

MARÍA JOSÉ HIDALGO ZAMBRANO

Proyecto de investigación para optar por el título de Ingeniero Químico

Asesor:

PhD. Edwin Alexis Alarcón Durango



**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
GRUPO CATÁLISIS AMBIENTAL
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Medellín
2016**

CONTEIDO

RESUMEN.....	3
ABSTRACT	4
1. INTRODUCCIÓN.....	5
2. OBJETIVOS	7
2.1 OBJETIVO GENERAL	7
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	8
3. MARCO TEÓRICO	8
3.1 NOPOL.....	8
3.2 β -PINENO.....	11
3.3 ACETATO DE ETILO.....	12
3.4 EQUILIBRIO DE FASES.....	13
3.5 MODELOS PARA LA ENERGÍA DE GIBBS EN EXCESO.....	18
3.5.1 MODELO NRTL.....	18
3.5.2 MODELO UNIQUAC.....	19
3.5.3 MODELO UNIFAC.....	22
3.6 CONSISTENCIA TERMODINÁMICA.....	24
3.6.1 PRUEBA DE VAN NNESS-BYER-GIBBS	24
3.6.2 PRUEBA DE LA INTEGRAL.....	25
3.6.3 PRUEBA DIFERENCIAL.....	26
3.7 MÉTODOS Y EQUIPOS PARA LA DETERMINACIÓN DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR.....	28
3.7.1 MÉTODO ESTÁTICO	28
3.7.2 MÉTODO DEL PUNTO DE BURBUJA Y DE ROCÍO.....	28
3.7.2.1 PRINCIPIO DE ASCENSO CAPILAR	29
3.7.2.2 ROTO EVAPORADOR	30
3.7.3 MÉTODO DE FLUJO.....	31
3.7.4 MÉTODO DE CIRCULACIÓN.....	32
4. EXPERIMENTACIÓN	32
4.1 MÉTODO DE ASCENSO CAPILAR.....	33
4.2 ROTO EVAPORADOR	33
5. MÉTODO DE ANÁLISIS.....	34
5.1 CURVA DE CALIBRACIÓN	35
5.2 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN.....	35
5.2.1 CORRELACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES.....	37

6. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	38
6.1 EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR PARA LA MEZCLA AGUA + ETANOL	38
6.1.1 MÉTODO DE ASCENSO CAPILAR.....	38
6.1.2 ROTO EVAPORADOR	40
6.2 EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR PARA LA MEZCLA B-PINENO + NOPOL + ACETATO DE ETILO	41
6.2.1 EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR PARA LOS SISTEMAS BINARIOS DE LA MEZCLA B-PINENO + NOPOL + ACETATO DE ETILO	41
6.2.2 EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR PARA LA MEZCLA β -PINENO + NOPOL + ACETATO DE ETILO.....	46
7. CONCLUSIONES.....	48
8. RECOMENDACIONES.....	49
9. BIBLIOGRAFÍA.....	50

RESUMEN

El equilibrio líquido vapor (ELV) de la mezcla multicomponente β -pineno + nopol + acetato de etilo se determinó a partir de los parámetros de interacción binaria de sus pares conjugados para los modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC. Los parámetros de interacción binaria se reportaron en función de la temperatura y se estimaron empleando una metodología rápida y eficiente a nivel de laboratorio basada en el principio de ascenso capilar, y aplicando una rutina de optimización numérica en el software Matlab. El estudio de este sistema es de interés en el diseño del proceso de separación posterior a la síntesis del nopol, la cual ha sido estudiada previamente en el Grupo Catálisis Ambiental.

En el proceso experimental para determinar el ELV de los sistemas binarios de la mezcla de interés se midió el punto de burbuja a lo largo del rango de composiciones usando dos métodos: uno emplea el principio de ascenso capilar y el otro un roto evaporador. Los resultados de estos métodos se contrastaron con base en el ELV de la mezcla agua+etanol, un equilibrio ampliamente estudiado. Como la temperatura de burbuja medida con el método de ascenso capilar para la mezcla agua + etanol presentó desviaciones (RMSD) menores a 0.5 respecto a lo reportado y para los modelos UNIQUAC y NRTL, se seleccionó esta metodología para aplicarla a los sistemas binarios de la mezcla de interés. En promedio los errores en las medidas de ascenso capilar se estiman alrededor de 1.5 °C con una desviación estándar de 0.83 °C.

Con ayuda de una rutina de optimización numérica, en el software Matlab, se correlacionaron los datos experimentales con los modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC, así se obtuvieron los parámetros de interacción binaria de los pares conjugados de la mezcla de interés para dichos modelos. Con base en ellos se evaluó la predicción del ELV del sistema multicomponente y se compararon con las predicciones de UNIFAC-DMD. Los resultados indican una buena correlación de los datos experimentales con los modelos UNIQUAC y NRTL para la mezcla β -pineno + acetato de etilo y una baja correlación para las mezclas nopol + acetato de etilo y nopol + β -pineno. UNIFAC DMD con las opciones que genera por defecto ASPEN para predecir la presión de saturación no fue eficiente para reproducir los datos experimentales de las nuevas mezclas.

Con el objetivo de evaluar la calidad de la información experimental obtenida, se aplicó, tanto para los datos experimentales de agua + etanol como para los de la mezcla de interés, la prueba de consistencia termodinámica Van Ness-Byer-Gibbs (Van Ness, et al., 1973). Los datos experimentales tomados para las mezclas agua + etanol y β -pineno + acetato de etilo resultaron consistentes termodinámicamente, mientras que para las mezclas nopol + acetato de etilo y nopol + β -pineno, no. Estas inconsistencias se atribuyen a las dificultades en la correlación apropiada de los datos experimentales por la falta de unos parámetros de Antoine adecuados para el nopol y las dificultades de la medición de la temperatura de burbuja para las muestras concentradas, las cuales presentaron una gran variabilidad.

Palabras clave: Nopol, Equilibrio líquido vapor, UNIQUAC, NRTL, UNIFAC DMD, ascenso capilar

ABSTRACT

The vapor-liquid equilibrium (ELV) of the multicomponent mixture β -pinene + nopol + ethyl acetate was determined from the binary interaction parameters of its conjugate pairs for the thermodynamic models NRTL and UNIQUAC. The binary interaction parameters were reported as a function of temperature and were estimated using a fast and efficient methodology at the laboratory level based on the capillary ascent principle and applying a numerical optimization routine in Matlab software. The study of this system is of interest in the design of the separation process after the synthesis of nopol, which has been previously studied in the Group Environmental Catalysis.

In the experimental process to determine the ELV of the binary systems of the mixture of interest the bubble point was measured over the range of compositions using two methods: one uses the capillary ascent principle and the other a rotary evaporator. The results of these methods were contrasted based on the ELV of the water + ethanol mixture, a widely studied balance. As the bubble temperature measured with the capillary ascent method for the water + ethanol mixture showed deviations (RMSD) less than 0.5 compared to that reported and for the UNIQUAC and NRTL models, this methodology was selected to be applied to the binary systems of the Mixture of interest. On average the errors in capillary ascent measurements are estimated around 1.5 ° C with a standard deviation of 0.83 ° C.

With the help of a numerical optimization routine, in the Matlab software, the experimental data were correlated with the thermodynamic models NRTL and UNIQUAC, thus obtaining the binary interaction parameters of the conjugate pairs of the mixture of interest for these models. Based on these, the multicomponent system ELV prediction was evaluated and compared to UNIFAC-DMD predictions. The results indicate a good correlation of the experimental data with the UNIQUAC and NRTL models for the β -pinene + ethyl acetate mixture and a low correlation for nopol + ethyl acetate and nopol + β -pinene mixtures. UNIFAC DMD with the options that ASPEN generates by default to predict the saturation pressure was not efficient to reproduce the experimental data of the new blends.

In order to evaluate the quality of the experimental data obtained, the Van Ness-Byer-Gibbs thermodynamic consistency test was applied for both the water + ethanol experimental data and those of the mixture of interest (Van Ness, et al., 1973). The experimental data taken for the water + ethanol and β -pinene + ethyl acetate mixtures were thermodynamically consistent, whereas for the blends nopol + ethyl acetate and nopol + β -pinene, no. These inconsistencies are attributed to the difficulties in proper correlation of the experimental data by the lack of suitable Antoine parameters for the nopol and the difficulties of the bubble temperature measurement for the concentrated samples, which presented a great variability.

Key words: Nopol, liquid vapor equilibrium, UNIQUAC, NRTL, UNIFAC DMD, capillary ascent

1. INTRODUCCIÓN

El nopol, 2-(6,6-dimetilbicyclo[3.1.1] hept-2-en-2-il)-etanol, es un alcohol bicíclico primario insaturado. (Alarcón & Villa, 2012)

Los principales usos son como agente aromatizante, perfume o saborizante, pero puede también ser utilizado como intermediario en la síntesis de productos empleados en la producción de saborizantes, pesticidas, fragancias de detergentes, ceras y en general de productos para el hogar (Bauer, et al., 2002). Como alcohol posee actividad contra bacterias Gram positivas (Murningsih, et al., 2000). En aplicaciones farmacológicas los derivados del nopol se han utilizado como broncodilatadores (T. Kawasuji), agentes contra secreciones mucosas (C. Corvi-Mora) y sustancias antibacteriales (S.Walker-Kahne).

Entre otras aplicaciones se destaca su uso en formulaciones de bioinsecticidas (Loginova, et al., 1989), pesticidas, fertilizadores foliares (G.Dufau, et al., 2003) y tintas de impresión (Yang, et al.). Similarmente, es usado en formulaciones biodegradables de pinturas reactivas, evitando el uso de compuestos menos amigables ambientalmente (Stevens, 1995). También se destaca su utilización en la producción de polímeros (Gilbert & Allen, 1995), membranas de separación de aminoácidos (Drioli & giorno, 1999) y como ligando de complejos para síntesis asimétrica (Paquette, 2003).

El nopol está presente en algunas fuentes naturales como componente de aceites esenciales. Sin embargo, el nopol se obtiene mayoritariamente mediante rutas sintéticas a través de la denominada reacción de Prins. Mediante esta reacción ocurre una condensación entre un alqueno y un aldehído; que en el caso de la síntesis de nopol corresponden al β -pineno y el paraformaldehído, respectivamente, utilizándose temperaturas de alrededor 200°C o menores si la reacción se realiza en presencia de catalizadores en fase homogénea o heterogénea. (Alarcón & Villa, 2012)

Recientemente, diferentes tipos de catalizadores heterogéneos han sido objeto de estudio para la producción de nopol. Entre éstos se encuentran: fosfato de hierro mesoporoso (Pillai & Sahle-Demessie, 2004), hierro-zinc metálico doble complejo de cianuro (Patil, et al., 2007), Sn-SBA-15 (Selvaraj & Choe, 2010) (Ramaswamy, et al., 2008), MWW-tipo zeolitas (Wang, et al., 2011), sulfatado zirconia (Jadhav, et al., 2012) y Sn-MCM-41 (Alarcón, et al., 2010). (Casas, et al.)

Posterior a la reacción catalítica para la síntesis de nopol es necesario purificar el compuesto de interés; por tanto, en el diseño de la torre de destilación para la purificación de nopol se requiere conocer las relaciones termodinámicas de equilibrio líquido vapor que rigen la mezcla β -pineno + nopol + acetato de etilo, con el fin de determinar las condiciones de operación que generen la mayor recuperación de nopol. Por lo anterior, en esta investigación se determinará el equilibrio de fases líquido vapor para la mezcla multicomponente: β -pineno + nopol + acetato de etilo. Éste se estimará a partir de los parámetros de interacción binaria de sus pares conjugados para los modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC y realizando comparaciones con modelos predictivos como UNIFAC DMD.

Los parámetros de interacción para los sistemas binarios se determinarán experimentalmente con una metodología de fácil implementación por su bajo costo y tiempo de experimentación en relación al método que incluye el uso de cromatografía

con headspace (Arango & Villa, 2012), o mediante el diseño de celdas de equilibrio que requieren tiempos prolongados para alcanzar el equilibrio y costos de inversión elevados (Chasoy, 2012). Los datos experimentales se evaluaron con Van Ness-Byer-Gibbs, una prueba de consistencia termodinámica.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL



Determinar el equilibrio de fases líquido vapor (ELV) para la mezcla acetato de etilo + β -pineno + nopol a través de una metodología rápida y eficiente a nivel de laboratorio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la mejor metodología experimental, entre el método que usa el principio de ascenso capilar y el que usa un roto evaporador, para establecer el ELV de una mezcla binaria.
- Determinar experimentalmente el ELV de los pares binarios de la mezcla: acetato de etilo + β -pineno + nopol, con el fin de establecer los parámetros de interacción binaria de los modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC.
- Evaluar la predicción del ELV del sistema ternario acetato de etilo + β -pineno + nopol en base a sus equilibrios binarios.
- Evaluar la capacidad de predicción de los equilibrios de fases binarios y multicomponente usando modelos predictivos como UNIFAC DMD.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 NOPOL (Alarcón & Villa, 2012)

El nopol, 2-(6,6-dimetilbicyclo[3.1.1] hept-2-en-2-il)-etanol, es un alcohol bi-cíclico primario, insaturado y ópticamente activo. Las propiedades físicas del alcohol puro son: índice de refracción 1.4920 a 20°C, densidad 0.9647 g/ml, punto de ebullición 110.5°C a 10 Torr y 232-236°C a condiciones normales (BAIN, 1946).

Como se mencionó anteriormente, los principales usos del nopol son como agente aromatizante, perfume o saborizante, sin embargo el nopol y sus derivados se destacan en múltiples aplicaciones.

En aplicaciones farmacológicas los derivados del nopol se han utilizado como broncodilatadores (T. Kawasuji), agentes contra secreciones mucosas (C. Corvi-Mora) y sustancias antibacteriales (S.Walker-Kahne). El nopol y el dinopil éter, incluyendo otros compuestos terpénicos del aceite esencial del tabaco, se han usado en formulaciones de bioinsecticidas (Loginova, Mateeva, Dimitrov, Papanov, Iliev, & Malakov, 1989). Los alcoholes terpénicos, incluyendo el nopol, son potencialmente útiles en formulaciones de pesticidas y fertilizadores foliales, mejorando la adhesión de los ingredientes activos en las hojas (G.Dufau, et al., 2003) y en formulaciones de tintas de impresión como solventes biodegradables (Yang, Leu, et al.). Similarmente, sobresale su aplicación en formulaciones biodegradables de pinturas reactivas, evitando el uso de compuestos menos amigables ambientalmente tales como cloruro de metileno, fenol, metanol, tolueno, acetona y compuestos cáusticos o corrosivos (Stevens, 1995).

El nopol es un alcohol efectivo en la inhibición de la autoxidación de azufre, modificando drásticamente la cinética de la formación de la lluvia ácida en las nubes (Ziajka et al., 2003). El nopol inmovilizado en los poros de una membrana de polietileno es un medio eficiente para el transporte enantioselectivo de hidroclouros de aminoácidos (Bryjak, et al., 1993). El nopol fundido en hidróxido de sodio, y sus derivados sulfonados o fosforados, se han empleado con éxito en formulaciones de grasas lubricantes (Morway, 1957). Adicionalmente, el nopol se ha evaluado en formulaciones de pastas adhesivas de plata-vidrio sobre circuitos integrados basados en silicio (Dershem).

Entre otras aplicaciones específicas también se destaca su utilización en la producción de polímeros (Gilbert & Allen, 1995), membranas de separación de aminoácidos (Drioli & giorno, 1999) y como ligando de complejos para síntesis asimétrica (Paquette, 2003).

El nopol está presente en algunas fuentes naturales como componente de aceites esenciales. Estos incluyen los obtenidos de la especie de cedro japonés *Anthemis wernerii* cultivada en Grecia con 15% (Saroglou, et al., 2006), la especie *Curcuma soloensis* de la familia Zingiberaceae de origen indonesio hasta con 32% (Murningsih, et al., 2000) y la cúrcuma de origen chino con 22% (Ke-wen & Guo-bin, 2004). Se encuentra en concentraciones menores de 2% en las especies de cedro japonés *Cryptomeria japonica* (Cheng, Lin, & Chang, 2005), cedro noruego *Chamaecyparis lawsoniana* (Oshadhi) y *Pinus brutia* y *Pinus nigra* en Turquía (Ucar, 2000), también en comestibles como la zanahoria (Alabran, et al., 1975) y las moras (Qian & Wang, 2005).

A pesar de la disponibilidad de nopol en la naturaleza, se obtiene en su mayoría por medio de rutas sintéticas a través de la reacción de Prins entre β -pineno (alqueno) y paraformaldehído (aldehído). Para favorecer la reacción se utilizan temperaturas de alrededor 200 °C (reacción térmica) o menores si la reacción se realiza en presencia de catalizadores en fase homogénea o heterogénea.

La reacción térmica para la producción de nopol se lleva a cabo en un recipiente a presión autógena usualmente entre 180 y 220 °C, condiciones bajo las cuales la depolimerización del paraformaldehído se favorece termodinámicamente.

Después del primer reporte de Bain sobre el uso de $ZnCl_2$ para la producción de nopol, este catalizador se ha usado ampliamente para tal fin (Bain, 1946). Normalmente las reacciones se han efectuado en ausencia de solvente a temperaturas entre 100 y 120 °C. En la producción de nopol con catalizadores homogéneos se han observado subproductos de alto peso molecular atribuidos a reacciones colaterales promovidas por el ácido Lewis y que en el proceso térmico ocurren a temperaturas superiores a 200 °C. Las reacciones colaterales corresponden a la isomerización y polimerización de β -pineno y de nopol, a la condensación de nopol con formaldehído o a la deshidratación de nopol. La formación de isómeros y productos de polimerización del nopol se favorece en el proceso térmico a temperaturas superiores a 225 °C (Bain, 1946) (Bain, et al., 1952).

Los sistemas catalíticos heterogéneos, además de ofrecen una alternativa de producción más limpia que su contraparte en fase homogénea, operan bajo condiciones moderadas de reacción, es decir, bajas temperaturas y tiempos cortos de reacción, lo cual implica beneficios económicos. Los primeros reportes conocidos de la síntesis de nopol con catalizadores heterogéneos se publicaron en el año 2002 (Alarcón, et al., 2002).

La actividad de los materiales utilizados en la síntesis de nopol mediante procesos catalíticos heterogéneos depende de sus características estructurales y de la acidez.

3.2 β -PINENO

El β -pineno (6,6-Dimetil-2-biciclometileno[3.1.1]heptano) es un monoterpeno bicíclico con fórmula química $C_{10}H_{16}$ (Figura 1). Se presenta como un líquido incoloro, y su olor se asemeja al de las resinas de pino. El β -pineno es soluble en los aceites esenciales e insoluble o prácticamente insoluble en agua y propilenglicol, también es soluble en alcoholes, 1 ml de β -pineno se disuelve en 3 ml de etanol al 95%. A condiciones normales la temperatura de ebullición es aproximadamente $165^{\circ}C$. (The United States Pharmacopeial Convention, 2016)

La trementina es una mezcla de monoterpenos, sus principales componentes son α - y β -pineno y en menor proporción suelen encontrarse limoneno, canfeno, p-cimeno, β -felandreno, α -terpineol, entre otros (Bledsoe, 1997). Esta mezcla se usa principalmente en la fabricación de pegamentos, fijadores y solventes de pinturas y barnices, materiales para lustrar y de limpieza, tinturas y soluciones desengrasantes (Eastman, et al., 1990). De aproximadamente 100 especies de pino, cerca de una docena han sido comercializadas para la producción de la oleoresina exudada de la cual se obtiene la colofonia y trementina. La oleoresina también se genera como subproducto del proceso Kraft o pulpa al sulfato de la industria papelera con un rendimiento promedio de 5–10 Kg de trementina/tonelada de pulpa (Stenius, 2000).

Como medicina, el β -pineno es empleado tanto en la práctica general y veterinaria como rubefaciente, vesicante y antiséptico. La principal aplicación industrial de β -pineno es la reacción de isomerización térmica no catalítica en fase de vapor para producir β -mircenol (Behr & Johnen, 2009) (además limoneno y p-mentadieno) como un intermedio para la producción comercial de productos químicos de saborizantes y aromas (Figura 1), tales como los alcoholes terpénicos geraniol, nerol y linalool, y aromas sintéticos (citral, citronelal, mentol, y mircenol) (Kolicheski, et al., 2007). (Pandey, et al., 2015)

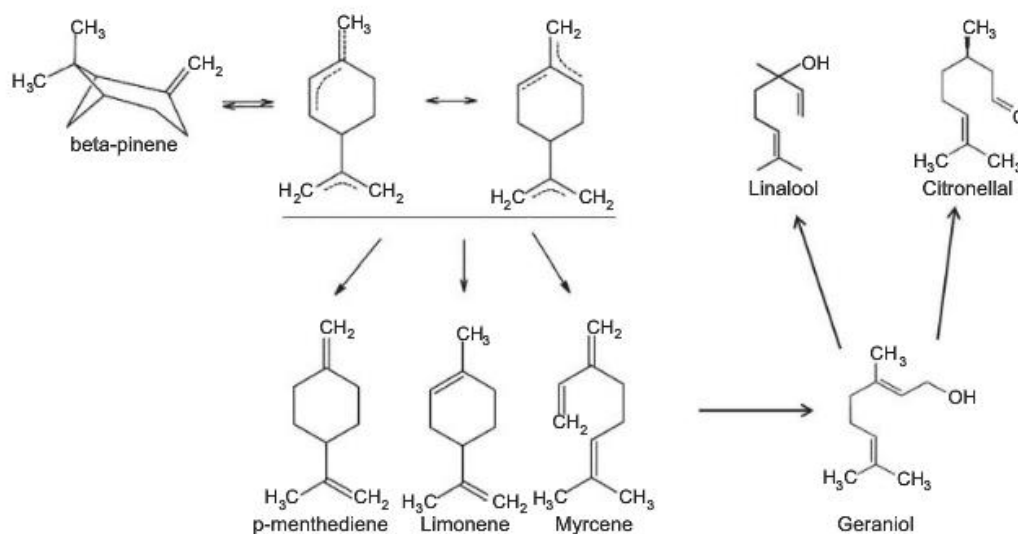


Figura 1. Sabor y aroma de los productos químicos derivados de β -pineno (Pandey, et al., 2015).

3.3 ACETATO DE ETILO

El acetato de etilo es un éster de fórmula química $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$. Se presenta como un líquido incoloro, volátil a bajas temperaturas e inflamable. Es miscible en alcohol éter, glicerina, aceites esenciales y aceites volátiles. 1 ml de acetato de etilo se solubiliza en 10 ml de agua. Su punto de ebullición es aproximadamente 77 °C. (The United States Pharmacopeial Convention, 2016).

Los ésteres volátiles pequeños son compuestos industriales importantes, y el acetato de etilo se destaca como uno de los más importantes (Park, Shaffer, & Bennett, 2009). Está disponible en 3 grados de pureza: 85.0-88.0%, 99.0%, y 99.5% (Mujtaba), Se utiliza como disolvente químico y se aplica en la síntesis de biodiésel, pinturas, adhesivos, herbicidas, resinas (Alavijeh et al., 2015, Löser, 2011, Modi, et al., 2007, Uthoff et al., 2009), saborizantes, perfumería (Daintith, 2008), productos farmacéuticos (Dutia, 2004), entre otros. (Kruis et al., 2007)

Aparte de su amplia gama de aplicaciones, el acetato de etilo también es popular porque es relativamente no tóxico y totalmente biodegradable (Chan & Su, 2008).

Generalmente el acetato de etilo se produce por esterificación de etanol y ácido acético. Debido a la limitación de equilibrio, se ha informado que el acetato de etilo con la pureza máxima de 52,0% se puede obtener en un reactor discontinuo. Para conseguir una mayor pureza se añade una unidad de purificación adicional. Alternativamente, para superar la limitación, se propone una columna de destilación reactiva por lotes que combina la reacción y la separación en una sola etapa. El acetato de etilo se destila y se retira la zona de reacción desplazando el equilibrio hacia la derecha. (Konakom et al., 2010)

3.4 EQUILIBRIO DE FASES

La termodinámica de equilibrio trata de sistemas en equilibrio. El concepto de equilibrio puede concretarse en los tres tipos siguientes. En el *equilibrio mecánico*, tanto las fuerzas que actúan sobre el sistema como las existentes en su interior están equilibradas; en consecuencia, no existe aceleración en el sistema y no hay turbulencia. En el equilibrio material, no suceden reacciones químicas globales en el sistema ni hay transferencia neta de material desde una parte del sistema a otra; las concentraciones de las especies químicas en las distintas zonas del sistema son constantes. Por último, para que se dé el equilibrio térmico entre un sistema y un medio ambiente, no debe existir variación en las propiedades del sistema o del medio cuando están separados por una pared térmicamente conductora; de igual forma podemos colocar una pared de este tipo entre dos partes del sistema, para ver si ambas están en equilibrio térmico entre sí. En el equilibrio termodinámico deben ocurrir los tres tipos de equilibrio.

Existen dos tipos de equilibrio de material: equilibrio de fases y equilibrio químico. Una fase es una porción homogénea de un sistema. Un equilibrio de fases implica que las mismas sustancias químicas están presentes en diferentes fases; en un equilibrio químico se encuentran diferentes especies químicas que pueden o no estar en la misma fase.

La condición del equilibrio material en un sistema cerrado con trabajo P-V es la siguiente, se cumple para cualquier cambio infinitesimal del número de moles n_i^α .

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = 0 \quad (1)$$

Donde,

μ_i^α : Potencial químico de la sustancia i en la fase α

n_i^α : Número de moles de la sustancia i en la fase α

Los potenciales químicos son propiedades termodinámicas intensivas que gobiernan el flujo de materia de una fase a otra, a partir de ellos es posible calcular todas las demás propiedades molares parciales y propiedades termodinámicas de la disolución. (El flujo de una sustancia de una fase a otra modifica las composiciones de las fases y, por tanto, sus potenciales químicos.) Del mismo modo en el que la diferencia de temperatura es la fuerza impulsora del flujo de calor entre dos fase, la diferencia de los potenciales químicos μ_i es la fuerza impulsora del flujo de la especie química i de una fase a otra.

El potencial químico de la especie i en la mezcla se define como:

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (2)$$

Considerando un sistema de varias fases en equilibrio y suponiendo que dn_j moles de la sustancia j fluyen de la fase β (beta) a la fase δ (delta), la ecuación (1) se transforma en:

$$\sum_j \mu_j^\beta dn_j^\beta + \sum_j \mu_j^\delta dn_j^\delta = 0$$

Donde,

$$dn_j^\beta = -dn_j \quad y \quad dn_j^\delta = dn_j$$

Entonces,

$$\mu_j^\beta = \mu_j^\delta \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (3)$$

La sustancia j fluye espontáneamente de la fase con potencial químico (μ_j) mayor a la fase con potencial químico menor. Este flujo continuará hasta que el potencial químico del componente j sea igual en todas las fases del sistema. Lo mismo ocurre para el resto de componentes (N).

En estos términos, fases múltiples con valores iguales de temperatura (T) y presión (P) se hallan en equilibrio cuando el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases.

Cuando un componente (j) no se encuentra presente en una fase (δ), la condición de equilibrio pasa la siguiente. Esta indica que hay definido un potencial así el componente no se encuentre en alguna de las fases. (Levine, 2004)

$$\mu_j^\delta \geq \mu_j^\beta \quad (4)$$

La aplicación de la ecuación (2) en problemas específicos de equilibrio de fases requiere del uso de modelos del comportamiento de soluciones, que proporcionen expresiones para la energía libre de Gibbs (G) y μ_i como funciones de la temperatura, presión y composición. Por tanto, la aplicación del criterio de equilibrio se facilita mediante la introducción de la *fugacidad*. Una propiedad que toma el papel de μ_i pero que no muestra sus características menos deseables.

La definición de la fugacidad de una especie en solución es paralela a la definición de la fugacidad de una especie pura. Para la especie i en una mezcla de gases reales o en una solución de líquidos, la expresión del gas ideal es:

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (5)$$

Donde $\Gamma_i(T)$, la constante de integración a T constante depende de la especie y es una función únicamente de la temperatura. Sustituyendo la presión parcial $y_i P$, \hat{f}_i es la fugacidad de la especie i en la solución. Ya que todas las fases en equilibrio se encuentran a la misma temperatura, el siguiente es un criterio alternativo e igualmente general que es consecuencia inmediata de la ecuación anterior.

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (6)$$

De esta manera, fases múltiples a las mismas T y P están en equilibrio cuando la fugacidad de cada especie componente es igual en todas las fases.

Se considera al equilibrio líquido vapor (ELV) como el estado de coexistencia de las fases vapor y líquido. Para el caso específico de ELV multicomponente, la ecuación (6) queda:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (7)$$

La siguiente es la definición de una propiedad residual.

$$M^R \equiv M - M^{ig} \quad (8)$$

Donde M representa el valor molar (o por unidad de masa) de cualquier propiedad termodinámica extensiva (por ejemplo, V, U, H, S, G, etc.), y Mig es el valor que la propiedad tendría para un gas ideal de igual composición a las mismas T y P. La ecuación que define a una propiedad residual parcial \bar{M}_i^R es consecuencia de esta ecuación. Al multiplicarla por n moles de la mezcla, y derivar con respecto a n_i a T, P y n_j constantes se observa que cada término posee la forma de una propiedad molar parcial. Así,

$$\bar{M}_i^R \equiv \bar{M}_i - \bar{M}_i^{ig} \quad (9)$$

Escrita para la energía de Gibbs residual parcial, la ecuación (9) queda:

$$\bar{G}_i^R \equiv G_i - \bar{G}_i^{ig} \quad (10)$$

Al restar las ecuaciones del potencial químico de la solución y la de gas ideal (ecuación 1), ambas escritas para las mismas T y P, se obtiene:

$$\mu_i - \mu_i^{ig} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P}$$

Este resultado se combina con la ecuación (10) y con la identidad $\mu_i \equiv \bar{G}_i$ para obtener:

$$\bar{G}_i^R = RT \ln \hat{\Phi}_i \quad (11)$$

Donde por definición,

$$\hat{\Phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (12)$$

A la relación adimensional, Φ_i , se la conoce como coeficiente de fugacidad de la especie i en la solución. Sus valores se encuentran fácilmente a partir de ecuaciones

de estado o correlaciones generalizadas. Si bien, usualmente se aplica a los gases, el coeficiente de fugacidad también se utiliza para líquidos; en este caso, la fracción mol y_i se sustituye por x_i .

Entonces, la fugacidad de la especie i en fase vapor es:

$$\hat{f}_i^v = \hat{\Phi}_i y_i P \quad (13)$$

Con frecuencia las mediciones de EVL se hacen a presiones lo bastante bajas ($P < 1$ bar) como para considerar a la fase vapor como un gas ideal. En tal caso, $\hat{\Phi}_i = 1$ y la ecuación anterior se reduce a:

$$\hat{f}_i^{ig} = y_i P$$

Por otra parte, las soluciones líquidas con frecuencia se abordan a través de propiedades que miden sus desviaciones, no desde el comportamiento de gas ideal sino desde su comportamiento como solución ideal. En estos términos, el formalismo matemático de las propiedades de exceso es análogo al de las propiedades residuales.

Una propiedad de exceso M^E se define como la diferencia entre el valor real de la propiedad de una solución y el valor que tendría como solución ideal a las mismas temperatura, presión y composición. Así,

$$M^E \equiv M - M^{id} \quad (14)$$

La energía de Gibbs de exceso es de particular interés. La ecuación (5) es posible describirla de la siguiente manera.

$$\bar{G}_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (15)$$

De acuerdo con la regla de Lewis/Randall,

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i$$

La energía de Gibbs para una solución ideal es:

$$\bar{G}_i^{id} \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln x_i f_i \quad (16)$$

Restando,

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} \equiv RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (17)$$

El lado izquierdo de esta ecuación es la energía de Gibbs de exceso parcial \bar{G}_i^E ; la relación adimensional $\frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$ que aparece en el lado derecho es el coeficiente de actividad de la especie i de la solución, y su símbolo es γ_i . Así, por definición,

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (18)$$

De donde,

$$\bar{G}_i^E \equiv RT \ln \gamma_i \quad (19)$$

Según lo anterior, la fugacidad de la especie i en fase líquida es:

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i \quad (20)$$

Relacionando las ecuaciones (13) y (20) con la (7), la expresión que representa el criterio de equilibrio líquido vapor es:

$$\hat{\Phi}_i y_i P = \gamma_i x_i f_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (21)$$

En este caso, los superíndices v y l no se usan debido a la suposición de que $\hat{\Phi}_i$ se refiere a la fase vapor y que γ_i y f_i son propiedades de la fase líquida. Al sustituir f_i por la expresión conocida como el factor de Poynting y considerando un sistema con presión baja a moderada, se obtiene:

$$\Phi_i y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (22)$$

La ecuación (22), llamada la formulación gamma/phi de ELV, se reduce a la ley de Raoult cuando $\Phi_i = \gamma_i = 1$, Y a la ley de Raoult modificada cuando $\Phi_i = 1$.

La aplicación de la ecuaciones (22) depende de la disponibilidad de correlaciones de la información a partir de las cuales se pueden obtener valores para P_i^{sat} , γ_i y Φ_i . La presión de vapor de una especie pura se conoce de manera general por la ecuación de Antoine,

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (23)$$

(Smith, et al., 2007)

3.5 MODELOS PARA LA ENERGÍA DE GIBBS EN EXCESO

Los coeficientes de actividad [γ_i en la ecuación (22)] se evalúan a partir de modelos para G^E (ecuación 19). De este modo, para la información a temperatura constante se supone la disponibilidad de una correlación de la forma:

$$\frac{G^E}{RT} = g(x_1, x_2, \dots, x_{N-1}) \quad (T \text{ constante}) \quad (24)$$

Por lo regular, G^E/RT es una función de temperatura, presión y composición, pero en líquidos a presiones de bajas a moderadas casi no influye la presión, por tanto, se acostumbra ignorar la dependencia con la presión de los coeficientes de actividad.

Los desarrollos teóricos en la termodinámica molecular del comportamiento de una solución líquida con frecuencia se apoyan en el concepto de composición local. Se hace la suposición de que, dentro de una solución líquida, las composiciones locales, diferentes de la composición global de las mezclas, se supone que explican el orden de corto alcance y de las orientaciones moleculares no aleatorias que resultan de las diferencias en el tamaño molecular y de las fuerzas intermoleculares. El concepto lo introdujo G. M. Wilson en 1964 con la publicación de un modelo de comportamiento de soluciones conocido como la ecuación de Wilson. El éxito de esta ecuación en la correlación de la información del equilibrio líquido vapor (EVL) aceleró el desarrollo de modelos alternativos de composición local, el más notable es la ecuación NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de Renon y Prausnitz y la ecuación UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chernical) de Abrams y Prausnitz. Un avance adicional importante, apoyado en la ecuación UNIQUAC, es el método UNIFAC, en el cual los coeficientes de actividad se calculan a partir de las contribuciones de los diferentes grupos que constituyen las moléculas de una solución (Smith, et al., 2007).

3.5.1 MODELO NRTL

Para sistemas moderadamente no ideales (ley de los gases ideales para gases y ley de Raoult para líquidos), la ecuación NRTL (Non-Random-Two-Liquid) (Renon & Prausnitz, 1968) no presenta especiales ventajas sobre la de Van Laar o la de Margules con tres subíndices. Sin embargo, para sistemas que se apartan mucho de la idealidad, y específicamente para sistemas parcialmente miscibles, la ecuación NRTL proporciona una buena representación de los datos experimentales si se obtiene cuidadosamente los parámetros ajustables (Prausnitz, et al., 2000).

La ecuación NRTL es una extensión de la de Wilson y usa la mecánica estadística y la teoría de las celdas líquidas para representar la estructura líquida. Esto sumado al concepto de concentración local del modelo de Wilson la hace muy útil para estimar equilibrios L-V, L-L y L-L-V. Además, contrario a la ecuación de Van Laar, NRTL puede emplearse en sistemas diluidos y en mezclas de hidrocarburos-alcoholes aunque en este caso su comportamiento no sea tan bueno como el de Wilson.

Una ventaja adicional de este modelo es que como los parámetros g_{ij} y g_{ji} son dependientes de la temperatura, la ecuación es flexible y aplicable a una variedad de casos. (Godoy, et al., 2016)

La ecuación NRTL incluye tres parámetros para un sistema binario y se escribe como:

$$\frac{G^E}{X_1 X_2 RT} = \frac{G_{21} \tau_{21}}{X_1 + X_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{X_2 + X_1 G_{12}} \quad (25)$$

$$\ln \gamma_1 = X_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{X_1 + X_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(X_2 + X_1 G_{12})^2} \right] \quad (26)$$

$$\ln \gamma_2 = X_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{X_2 + X_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(X_1 + X_2 G_{21})^2} \right] \quad (27)$$

Donde,

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT}$$

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT}$$

Donde α , b_{12} y b_{21} son parámetros específicos para un par de especies en particular, son independientes de la composición y la temperatura (Smith, et al., 2007).

Las siguientes son las ecuaciones para sistemas multicomponente.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j (\tau_{ji} G_{ji} X_j)}{\sum_k (G_{ki} X_k)} + \dots + \sum_j \left[\frac{G_{ij} X_j}{\sum_k (G_{kj} X_k)} \left(\tau_{ji} - \frac{\sum_k (\tau_{kj} G_{kj} X_k)}{\sum_k (G_{kj} X_k)} \right) \right] \quad (28)$$

Con $G_{ij} \neq G_{ji}$ y $G_{ii} = G_{jj} = 1$

La influencia de la temperatura está dada por:

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (29)$$

Donde,

$$\tau_{ji} = \frac{b_{ji}}{RT}$$

$$b_{ji} = g_{ji} - g_{ii} = \Delta g_{ji}$$

3.5.2 MODELO UNIQUAC

La ecuación UNIQUAC (UNiversal QUAsi-Chemical) (Abrams & Prausnitz, 1975) apunta a representar moléculas que difieren apreciablemente en tamaño y forma, a la vez que toma en cuenta los efectos de las diferencias de polaridad. Se retiene el concepto de concentraciones locales empleado en los modelos de Wilson y NRTL, pero en vez de usar una fracción local de volumen o una fracción molar local, la ecuación UNIQUAC usa la fracción local de área θ_{ij} como variable primaria de concentración.

Esta fracción local de área se determina representando cada molécula por medio de un juego de segmentos ligados entre sí como si fuese un modelo espacial de la molécula. Cada molécula se caracteriza por dos parámetros estructurales que se determinan con relación a un segmento standard o de referencia, tomando como una esfera equivalente a una unidad o monómero de una molécula lineal de polimetileno de longitud infinita. Esto equivale a decir que se compara cada molécula con una unidad standard, la que cumple la misma función que un "metro patrón". Los dos parámetros estructurales que se usan para caracterizar cada molécula son el número relativo de segmentos por molécula r (parámetro de volumen), y la superficie relativa de la molécula q (parámetro de superficie). Estos parámetros se miden a través de los ángulos de las uniones químicas y sus longitudes medias y se encuentran listas de ambos en la literatura. También se pueden calcular por medio de un método de contribuciones de grupo. (Godoy, et al., 2016)

La ecuación UNIQUAC Puede representar los equilibrios L-V, L-L y L-L-V (Carlson, 1996), es aplicable a una gran variedad de mezclas líquidas de no electrolitos formadas por fluidos polares o no polares, tales como hidrocarburos, alcoholes, nitrilos, cetonas, aldehídos, ácidos orgánicos, etc., y agua, incluyendo mezclas parcialmente miscibles y polímeros. Con sólo dos parámetros binarios ajustables, no siempre puede reproducir con gran precisión los datos de alta calidad, pero para muchas mezclas de las que aparecen en los problemas prácticos, UNIQUAC proporciona una descripción satisfactoria.

Las principales ventajas de UNIQUAC son: primero, su relativa simplicidad, porque usa sólo dos parámetros ajustables, y segundo, su amplio margen de aplicabilidad. (Praunsnitz, et al., 2000)

La ecuación UNIQUAC para energía de Gibbs en exceso (g^E) consta de dos partes, una parte combinatoria que intenta describir la contribución entrópica dominante y una parte residual debida principalmente a las fuerzas intermoleculares, que son responsables de la entalpía de mezcla. La parte combinatoria se determina solo por la composición y por la forma y tamaño de las moléculas, y precisa solamente información de los componentes puros. La parte residual, sin embargo, depende también de las fuerzas intermoleculares; los parámetros binarios ajustables aparecen solamente en la parte residual.

$$g \equiv g^C + g^R \quad (30)$$

La función g^C contiene únicamente parámetros de especie pura, mientras que la función g^R incorpora dos parámetros binarios para cada par de moléculas. Para un sistema multicomponente,

$$g^C = \sum_i X_i \ln \frac{\Phi_i}{X_i} + 5 \sum_i q_i X_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (31)$$

$$g^R = - \sum_i q_i X_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (32)$$

Donde,

$$\Phi_i \equiv \frac{X_i r_i}{\sum_j X_j r_j} \quad (33)$$

$$\theta_i \equiv \frac{X_i q_i}{\sum_j X_j q_j} \quad (34)$$

El subíndice i identifica a la especie y j es un índice ficticio; todas las sumatorias se realizan sobre todas las especies. Se hace notar que $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$. En estas ecuaciones, r_i (un volumen molecular relativo) q_i (un área de superficie molecular relativa) son parámetros de especie pura. La influencia de la temperatura sobre g entra a través de los parámetros de interacción τ_{ij} de la ecuación (32), que dependen de la temperatura:

$$\tau_{ij} = \exp \frac{-(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \quad (35)$$

Los parámetros para la ecuación UNIQUAC son, por tanto valores $(u_{ji} - u_{ii})$.

Se puede encontrar una expresión para el $\ln \gamma_i$, aplicando la ecuación:

$$\ln \gamma_i = \frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i} \quad (36)$$

A la ecuación UNIQUAC para g , ecuaciones (30) a la (32). El resultado se plasma en las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (37)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i}\right) \quad (38)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j}\right) \quad (39)$$

Donde, adicionalmente a las ecuaciones (34) y (35),

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j X_j} \quad (40)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j X_j} \quad (41)$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{li} \quad (42)$$

De nuevo, el subíndice identifica a la especie j y l y i son índices ficticios. Todas las sumatorias se realizan sobre todas las especies, y $\tau_{ij} = 1$ para $i = j$. Se pueden

encontrar valores para los parámetros ($u_{ij} - u_{jj}$) por medio de una regresión de la información en el EVL binario, pudiéndose encontrar en Gmehling y colaboradores (Smith, et al., 2007).

3.5.3 MODELO UNIFAC

En ingeniería suele ser necesario hacer estimaciones de coeficientes de actividad para mezclas de las que sólo hay algunos datos disponibles, o incluso en defecto de datos experimentales. Para el equilibrio líquido-vapor, estas estimaciones pueden hacerse usando un método de contribución de grupos, UNIFAC es uno de ellos.

En los métodos de contribución de grupos una molécula se divide en grupos funcionales (de forma algo arbitraria). Las interacciones molécula - molécula se consideran como sumas ponderadas adecuadamente de las interacciones grupo-grupo. Por consiguiente, para un componente multifuncional en un sistema multicomponente, los métodos de contribución de grupos suponen que cada grupo funcional se comporta independientemente a la molécula a la que pertenece. Una vez obtenida la información cuantitativa de las necesarias interacciones grupo-grupo, a partir de la correlación de los datos experimentales de sistemas binarios, es posible calcular las interacciones molécula - molécula (y, por tanto, el equilibrio de fases) de otros pares moleculares aunque no haya datos experimentales disponibles. La ventaja fundamental de este procedimiento es que el número de posibles grupos funcionales distintos en las mezclas típicas de no electrolitos, es menor que el número de posibles moléculas diferentes, o más directamente, el número de posibles interacciones distintas grupo-grupo es mucho menor que el número de posibles interacciones distintas molécula-molécula. (Praunsnitz, et al., 2000)

El método UNIFAC es probablemente la herramienta de cálculo más poderosa con que cuenta el ingeniero especializado en problemas de modelado de sistemas multicomponentes. Sin embargo, tiene limitaciones que traban su exactitud y versatilidad. Por lo tanto se debe tener cuidado de no sobrepasar esas limitaciones, se debe contemplar que:

- La cantidad de grupos funcionales debe ser menor de 10.
- La presión de la mezcla debe ser menor de 3-4 atm, a menos que se utilice una corrección para la no idealidad de la fase vapor.
- La temperatura de la mezcla no debe ser menor de 80 ni mayor de 300 °F (27 a 152 °C).
- Los componentes deben estar bien por debajo de sus puntos críticos.
- Los parámetros de interacción se suponen en la técnica UNIFAC independientes de la temperatura; no obstante eso tiene poco sustento teórico, y puede ser causa de error.
- UNIFAC no puede manejar sistemas inmiscibles.
- UNIFAC no puede manejar sistemas en los que existen incondensables.
- El uso de UNIFAC en su forma clásica no es posible para representar el comportamiento de los polímeros ni de los electrolitos.
- UNIFAC da errores muy superiores al promedio cuando se utiliza a bajas concentraciones.

(Godoy, et al., 2016)

Dadas las anteriores limitaciones, diferentes autores han propuesto extensiones para el método UNIFAC (tabla 1). Éstas permiten predecir mejor el ELV, el calor de la mezcla, y el ELL sobre un rango de temperatura más amplio. (Carlson, 1996)

Tabla 1. Revisión y extensiones del método UNIFAC

Modelo	Predicción
Dortmund-modified UNIFAC (1993)	ELV, ELL, H^E , γ
Kleiber extension (1994)	ELV de hidrocarburos fluorados
Lyngby-modified UNIFAC (1986)	ELV, H^E (entalpia en exceso)
UNIFAC LLE (1980)	ELL
UNIFAC revisión 5 (1991)	ELV

Para diseños de ingeniería las correlaciones (como los métodos de contribución de grupos) son atractivas porque es casi siempre, más fácil y más rápido hacer un cálculo que llevar a cabo un experimento. Sin embargo, como UNIFAC (y los métodos similares) suele proporcionar solamente estimaciones aproximadas, es necesario obtener, al menos, unos pocos datos experimentales fiables, bien sea en el laboratorio o procedentes de bibliografía. Por otra parte, muchos resultados experimentales publicados en la bibliografía son de poca calidad y, en ese caso, un coeficiente de actividad calculado puede ser más exacto. No hay nada que sustituya al buen criterio, utilizar correlaciones es un privilegio que debe ejercerse con cautela. (Praunsnitz, et al., 2000)

3.6 CONSISTENCIA TERMODINÁMICA (Jackson & Wilsak, 1995)

La ecuación de Gibbs/Duhem impone una restricción sobre los coeficientes de actividad deducidos de información P - x_i - y_i que posiblemente no satisfagan un conjunto de valores experimentales. La ecuación de Gibbs/Duhem se encuentra implícita en la ecuación (36), por lo que los coeficientes de actividad deducidos de esta ecuación necesariamente deben cumplir con la ecuación de Gibbs/Duhem. Si la información experimental es inconsistente con la ecuación de Gibbs/Duhem, necesariamente es incorrecta como resultado de los errores sistemáticos en la información. Además, ya que las ecuaciones de correlación para G^E/RT imponen la consistencia en los coeficientes de actividad deducidos, no existe tal correlación que pueda reproducir exactamente la información P - x_i - y_i que sea inconsistente. (Smith, et al., 2007)

3.6.1 PRUEBA DE VAN NESS-BYER-GIBBS

La prueba de Van Ness-Byer-Gibbs (Van Ness et al., 1973) puede considerarse como una prueba de modelado, ya que se debe encontrar un modelo termodinámicamente consistente que sea capaz de ajustar los datos experimentales antes de que se pueda aplicar la prueba. El modelo consiste no sólo en el modelo de coeficiente de actividad, sino también en ecuaciones de estado en fase vapor y en el supuesto comportamiento volumétrico de la fase líquida. Estos modelos pueden ser funciones empíricas, aunque las ecuaciones tradicionales son generalmente preferidas ya que las características limitantes apropiadas ya están incorporadas en ellas.

Al aplicar la prueba de Van Ness-Byer-Gibbs, el modelo matemático se ajusta a los datos experimentales de Px , proporcionando un conjunto de valores para los parámetros ajustables. Estos parámetros ajustables son típicamente los coeficientes en los modelos de coeficientes de actividad y, si se utiliza la convención asimétrica, la constante de Henry, el modelo es necesariamente termodinámicamente consistente ya que satisface la ecuación de Gibbs-Duhem. Como los datos experimentales de y no se usan en la regresión, la comparación de los valores experimentales de y con los predichos por el modelo representa una medida de consistencia termodinámica.

Al interpretar los resultados de esta prueba se recomienda revisar tres tipos gráficas antes de sacar conclusiones. La primera es el diagrama presión-composición que muestra los datos experimentales y el modelo y el segundo y tercero son el gráfico residual de P y y respectivamente. Las dos primeras gráficas son útiles para determinar si los datos de Px han sido o no modelados con éxito, el diagrama de presión-composición permite que los residuos de presión sean vistos en perspectiva. Si las dos primeras parcelas implican que el modelo fue ajustado exitosamente a los datos experimentales de Px , la última gráfica mostrará claramente si hay sesgo en los residuos y . Esta prueba es notablemente sensible y puede detectar sutiles inconsistencias termodinámicas si se aplica correctamente.

A pesar de que ésta es sin duda la prueba de consistencia termodinámica más definitiva actualmente disponible, no está exenta de deficiencias. Primero, un modelo apropiado debe ser elegido a priori, una elección inadecuada se manifestará como un sesgo en una o más de las tres gráficas discutidas anteriormente, lo que podría llevar a un usuario inexperto a la conclusión prematura de que los datos son de mala calidad.

Además, si no se puede encontrar un modelo apropiado, esta prueba no puede ser utilizada.

Segundo, el énfasis se coloca directamente en la ubicación discreta de los puntos experimentales. Si un modelo excesivamente flexible se ajusta a un conjunto de datos que es escaso en una región del diagrama presión-composición, es posible que el modelo muestre comportamiento anómalo entre los puntos de la región escasa. Esta es una razón importante para revisar los datos y el modelo en el diagrama presión-composición, ya que tal comportamiento anómalo no se notará en las parcelas residuales.

Tercero, las regresiones empleadas para esta prueba suelen ajustarse a la recomendación de Barker (1953) en lugar de tener en cuenta la incertidumbre experimental en todas las variables medidas, como sería el caso si se usara una regresión de máxima verosimilitud. Una variación estadísticamente insignificante de una variable medida en una región altamente sensible puede inducir resultados sesgados.

Cuarto, los resultados pobres a veces pueden ser difíciles de interpretar. Si los datos se encuentran en una región donde las suposiciones estándar están en duda, las inconsistencias pueden ser una indicación de datos incorrectos, un modelo inadecuado o ambos. Usando sólo esta prueba, a veces puede ser difícil determinar la causa de las inconsistencias.

Finalmente, se pueden encontrar problemas para conseguir que las regresiones converjan para algunos sistemas, mientras que para otros el número de parámetros ajustables en el modelo puede exceder el número de puntos de datos disponibles. En tales casos, la prueba no se puede utilizar en absoluto.

El ensayo de Van Ness-Byer-Gibbs se ha utilizado muchas veces en la literatura para establecer la consistencia termodinámica de los datos $PTxy$ experimentales. Sin embargo, no todas las aplicaciones han hecho uso de la potencia total de esta prueba. Por ejemplo, Gmehling y Onken (1977) han hecho un uso extensivo de esta prueba en su compilación de datos de equilibrio de fase. Probablemente, con el fin de automatizar el procedimiento, se decidió considerar un conjunto de datos como siendo termodinámicamente consistentes siempre que la magnitud media del residuo y sea inferior a 0.010. Este criterio no tiene en cuenta el sesgo en los datos. En una compilación más reciente de datos, en Gess et al. (1991) sólo se presentaron las gráficas y residuales como evidencia de consistencia termodinámica. No incluyeron diagramas de composición de presión ni diagramas de residuo P . Sin al menos uno de estos gráficos o alguna estadística apropiada, no hay indicación de que los modelos utilizados en la prueba realmente ajustaran los datos Px dentro de la incertidumbre experimental. Situaciones como estas pueden llevar a conclusiones inapropiadas.

3.6.2 PRUEBA DE LA INTEGRAL

De todas las pruebas de consistencia termodinámica, la prueba integral es probablemente la más conocida. Reorganizando apropiadamente la ecuación de Gibb-Duhem, el resultado integrado es:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0$$

Debido a que los límites de integración cubren todo el rango de composición, la ecuación anterior puede aplicarse rigurosamente sólo a los coeficientes de actividad isotérmica-isobárica que también abarcan todo el intervalo de composición.

La implicación gráfica de esta ecuación es sencilla. Si $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ es graficado es función de x_1 , el área por encima de la abscisa debe ser igual al área debajo de ella. En la práctica, se ajusta primero una función de suavizado a los datos $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ y, a continuación, se integra la función. La función de suavizado puede ser uno de los modelos de coeficientes de actividad estándar, como la ecuación de Wilson, o cualquier función conveniente, tal como un polinomio simple en términos de x_1 . El único requisito es que la función de suavizado se ajuste bien a los datos de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$.

La prueba integral es una condición necesaria para la consistencia termodinámica, pero no es una condición suficiente. No es tan completo como el ensayo de Van Ness-Byer-Gibbs y es altamente insensible a los errores en las mediciones de presión. Por lo tanto, se recomienda que esta prueba se utilice siempre junto con otras pruebas de consistencia termodinámica. Sin embargo, la prueba es útil. En primer lugar, es muy fácil ajustar con precisión los datos $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$. Este es un beneficio real cuando no se puede encontrar un buen modelo o se encuentran problemas de convergencia con la prueba de Van Ness-Byer-Gibbs. En segundo lugar, el error experimental se propaga de forma diferente en la prueba integral que en las otras pruebas de consistencia termodinámica. Al igual que la volatilidad relativa, la relación de coeficientes de actividad es sensible a errores en las mediciones de la composición, pero insensible a errores en las mediciones de la presión. Esto puede proporcionar a los analistas información valiosa al tratar de identificar las razones de los malos resultados de las otras pruebas. De forma similar, puede proporcionar a los experimentadores información adicional sobre la exactitud de sus técnicas experimentales.

3.6.3 PRUEBA DIFERENCIAL

La ecuación de Gibb-Duhem puede manipularse fácilmente para obtener la siguiente ecuación diferencial ordinaria:

$$-x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1}$$

Esta ecuación relaciona las pendientes de las curvas de coeficiente de actividad entre sí. Al aplicar esta prueba, los valores de $\ln \gamma_1$ se determinan a partir de los datos experimentales y se representan gráficamente en función de x_1 . Una función de suavizado se ajusta a estos valores. Al igual que con la prueba integral, la función de suavizado puede ser cualquier función conveniente, aunque usar un modelo de

coeficiente de actividad estándar es particularmente ventajoso ya que garantiza la pendiente límite adecuada cuando x_1 se aproxima a la unidad. Otros ajustes también son útiles cuando hay pocos puntos experimentales disponibles o cuando los datos son inusualmente difíciles de ajustar. Después de haber ajustado los valores de $\ln \gamma_1$, se repite el procedimiento para los valores de $\ln \gamma_2$. Como estos ajustes son independientes entre sí, las funciones de suavizado resultantes pueden derivarse y compararse de acuerdo con la ecuación anterior.



3.7 MÉTODOS Y EQUIPOS PARA LA DETERMINACIÓN DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

El procedimiento experimental para determinar el ELV permite obtener los valores de la composición de las fases vapor y líquida, a temperatura y presión de equilibrio. Estos pueden tomarse a temperatura y/o presión constante.

A continuación se presentan los métodos para determinar el ELV, se destacan los métodos empleados en esta investigación, el que usa el principio de ascenso capilar y mediante un roto evaporador.

3.7.1 MÉTODO ESTÁTICO

En este método la mezcla se carga en la celda de equilibrio, la cual debe permanecer cerrada, conectada a un medidor de presión y sumergida en un termostato. El contenido de la celda se agita hasta que las temperaturas de la fase líquida y vapor son iguales, estado de equilibrio, y en este momento se retiran las muestras de ambas fases para su análisis.

La celda es de bronce, tiene un volumen de 9 ml y se usa para el análisis de sistemas a condiciones por encima de 225 atm. Las válvulas para la toma de muestras son fijas y poseen extensiones que permiten retirar la muestra sin tener contacto directo con la celda (Hála, 1958).

El método estático ofrece resultados más precisos para aquellas situaciones en las que la temperatura de equilibrio está cerca del punto crítico de uno de los componentes de la mezcla.

(Chasoy, 2012)

3.7.2 MÉTODO DEL PUNTO DE BURBUJA Y DE ROCÍO

Para alcanzar el punto de rocío y de burbuja, esta técnica utiliza un método de cambio de presión por variación del volumen de una mezcla de composición conocida. Este es un método experimentalmente simple y favorable. El punto de rocío y burbuja se puede detectar en estos procedimientos mediante un monitoreo continuo del perfil presión-volumen.

El método de punto de burbuja y de rocío se usa principalmente para sistemas compuestos de hidrocarburos y, en general, de compuestos de bajo peso molecular, que son gases o líquidos de bajo punto de ebullición a condiciones normales (Hála, 1958).

El equipo requerido para estos procedimientos consiste de una celda de equilibrio de volumen variable con sistemas para la medición precisa del volumen y de la presión, y mecanismos para mantener la operación isotérmica. Los puntos de burbuja y de rocío se identifican visualmente por la generación de condensados o mediante la

aparición de la primer burbuja en el líquido en la etapa de descompresión. (Chasoy, 2012)

3.7.2.1 PRINCIPIO DE ASCENSO CAPILAR

Con base al principio de ascenso capilar, Siwoloboff (1886) planteó un método para determinar el punto de ebullición de sustancias puras. En este trabajo se pondrá a prueba su precisión en mezclas binarias y ternarias.

El proceso experimental para determinación del punto de ebullición de acuerdo al método planteado por Siwoloboff es el siguiente.

Un capilar de 3-4 mm de diámetro interno y 50-100 de largo se sella en un extremo y 2-3 gotas de la sustancia se introducen con una pipeta capilar, se obtiene una columna de líquido de 6-8 mm de altura. Otro capilar más pequeño sellado en el otro extremo, aproximadamente de 1mm de diámetro y 80 a 100mm de largo, se sumerge en el líquido. Los capilares se fijan entonces al termómetro y se sumergen en un baño de calentamiento. En el calentamiento, las burbujas escapan del capilar interior. Tan pronto como su velocidad aumenta hasta tal punto que salen de forma continua (en una cadena) el calentamiento se interrumpe y la temperatura se deja caer 5-10 °C. La corriente de burbujas se detiene entonces y la velocidad de aumento de temperatura se regula a 1 °C/min. Tan pronto como una corriente rápida de burbujas comienza a salir del capilar, se lee la temperatura y se detiene el calentamiento (Figura 2). La segunda lectura se realiza en el momento en que el líquido entra de nuevo en el capilar. Este intervalo de temperatura representa el punto de ebullición, y en el caso de sustancias puras es pequeño. La determinación se repite y se lleva a cabo simultáneamente con una sustancia patrón que tenga un punto de ebullición muy cerrado; esta última determinación sirve para hacer la corrección de la primera. Las siguientes sustancias pueden servir como patrón (a 760 mmHg): bromuro de etilo 38,4°C, acetona 56,1°C, cloroformo 61,3°C, tetracloruro de carbono 76,8°C, benceno 56,1°C, agua 100,0°C, tolueno 110,6°C , entre otros.

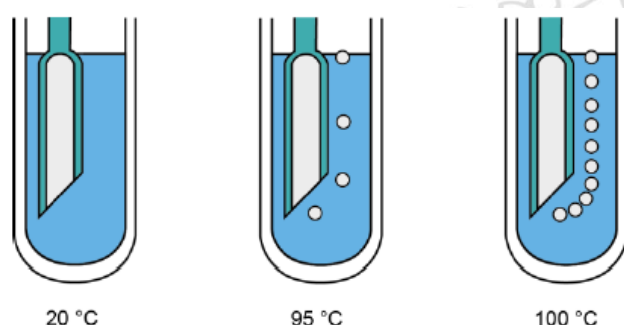


Figura 2. Determinación del punto de ebullición del agua según Siwoloboff. Para el agua se observa una cadena de burbujas creciente constante a 100 ° C. (BÜCHI, 2013)

Para pequeñas cantidades de sustancias (menos de una gota) se puede aplicar el método propuesto por Emich (1917) para la determinación del punto de ebullición. También se describen dispositivos para determinar los puntos de ebullición bajo presión reducida (García, 1943) (Roseblum, 1938). La desventaja de todos estos

métodos consiste en el hecho de que la presencia de incluso una pequeña cantidad de impureza influye grandemente en el resultado. Por lo tanto, es aconsejable combinar esta determinación con un control de pureza mediante cromatografía de gas-líquido.

Si el analista dispone de una cantidad suficiente de muestra, la determinación del punto de ebullición puede combinarse con la destilación de la muestra o su fraccionamiento (curva de destilación). (Vecera & Gasparic, 1971)

El fenómeno de ascenso capilar se explica debido a que en el punto de burbuja, el fluido en fase gaseosa generado por el aumento de la temperatura del sistema, desplaza el aire del interior del capilar hacia afuera en forma de un flujo constante de burbujas; entonces, en el momento en el que dejando de suministrar calor el sistema alcanza nuevamente el punto de burbuja, el gas se condensa y como (por efecto de la disminución de la temperatura) la presión al interior del capilar es menor que la del exterior, el diferencial de presión hace que el fluido se desplace desde la región de alta presión hacia la región de menor presión, generando que el fluido ascienda y/o se condense en el capilar hasta que el sistema recupere la condición de equilibrio. (Levine, 2004)

3.7.2.2 ROTO EVAPORADOR

Un evaporador rotativo es un instrumento especialmente diseñado para la evaporación de disolventes (destilación en una sola etapa o destilación directa) bajo vacío de forma rápida y cuidadosa. Consta, esencialmente, del grupo de accionamiento, baño de calefacción, sifón rápido y juego de vidrio (Figura 3). La velocidad de evaporación se regula con la temperatura del baño de calefacción, el tamaño del matraz, la presión de destilación y la velocidad de rotación.

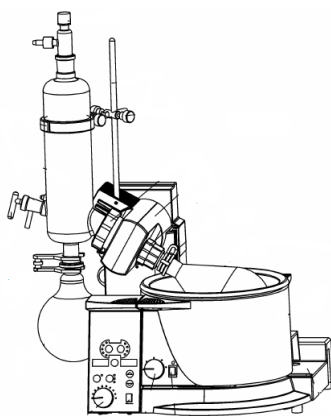


Figura 3. Roto evaporador

El disolvente se calienta a través del baño de calentamiento. La transmisión de calor en el baño de calentamiento así como en el interior del matraz se mejora en gran medida por la rotación del matraz de evaporación; por tanto, la unidad de accionamiento proporciona una rotación constante del matraz de evaporación. Además, se garantiza una mezcla homogénea de la muestra y se evita el sobrecalentamiento en el interior del matraz.

La rotación aumenta considerablemente la superficie activa dentro del matraz formando una fina película de disolvente en la superficie interna del matraz de evaporación rotatorio, dando como resultado una mayor velocidad de evaporación. La capacidad de evaporación de un evaporador rotatorio es aproximadamente 4 veces mayor que la de un aparato convencional de destilación estática.

Debido a las intensas turbulencias en el matraz, se transporta constantemente nuevo líquido a la superficie. De esta forma, prácticamente solo se evapora líquido de la superficie, y no del fondo del matraz, donde la presión hidrostática produciría cierto aumento en el punto de ebullición. Con ello queda garantizado un punto de ebullición exacto, en relación, con el vacío correspondiente. (BÜCHI-Thechnik AG)

Con el líquido permaneciendo en un punto cualquiera de la pared del matraz durante un corto tiempo solamente, está sometido a una tensión mínima durante la destilación (sin sobrecalentamiento, sin incrustaciones). Los golpes y la formación de espuma son muy reducidos.

Durante la destilación, el vapor de disolvente fluye a alta velocidad dentro de la parte de condensación (condensador) del roto evaporador. En este punto, la energía dentro del vapor de disolvente se transfiere al medio de enfriamiento (usualmente agua) y el disolvente se condensa. El disolvente condensado fluye ahora por fuerza de gravedad al interior del matraz receptor. (BÜCHI, 1998)

El roto evaporador es un dispositivo en el que además de llevarse a cabo destilaciones, por las condiciones de equilibrio que implica un proceso como estos, es posible medir y/o ajustar diferentes parámetros de operación (temperatura, presión y composición inicial) que permiten determinar el punto de burbuja y con ello el ELV de una mezcla o sustancia pura. Otras mediciones importantes para determinar el equilibrio de fases son las composiciones de los fondos y el destilado obtenidos a determinadas condiciones, esto se hace con el uso de métodos de análisis instrumental (Agudelo & Barrera, 2016).

La gran ventaja de este dispositivo es que permite evaporar una mezcla o sustancia pura bajo condiciones controladas, entre ellas se destacan el control de la presión y la temperatura del baño y la medición de la temperatura de ebullición (Heidolph, 2008). Además, destilar productos bajo vacío incrementa el rendimiento comparado con el manejo a presión ambiental, ayuda a proteger los productos y, dependiendo del proceso, elimina emisiones de vapores no deseadas o peligrosas durante el mismo. (BÜCHI, 2009)

3.7.3 MÉTODO DE FLUJO

El método de flujo se originó por la necesidad de analizar sistemas de miscibilidad limitada que tienen gran importancia en las operaciones de destilación y en técnicas que permitieran alcanzar el estado estable para la determinación experimental de los datos de ELV de una forma más rápida. En este método se alimenta a la celda de equilibrio con un flujo estable de composición conocida de líquido, vapor o una mezcla vapor/líquido del sistema a analizar. Implica alto consumo de reactivos.

En esta categoría los equipos más reconocidos son el equipo de Colburn (Colbourn, 1943), el ebulómetro de Cathala (Cathala, 1951) y el de flujo simple.

(Chasoy, 2012)

3.7.4 MÉTODO DE CIRCULACIÓN

El método de circulación es el más conveniente para ser usado a condiciones de baja y media presión. Además, es el más usado en la actualidad en la determinación experimental de los equilibrios líquido/vapor.

Aunque los equipos que hacen parte de esta clasificación varían entre sí en los detalles de su construcción, su funcionamiento se basa en el mismo principio. En la siguiente figura, se presenta el diagrama esquemático del método de circulación.

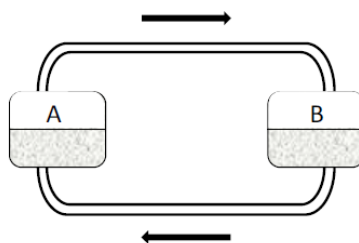


Figura 4. Diagrama esquemático de los equipos de circulación. (Hala, 1958)

La mezcla alimento se adiciona al reservorio A (celda de evaporación), donde se generan vapores mediante el calentamiento de esta. El condensado del vapor generado llega al reservorio B a través del conducto que los une y que es representado en el diagrama por la línea superior (\rightarrow). Cuando el reservorio B se llena con el condensado de vapor, este regresa a la celda de evaporación a través del conducto inferior, representado por la línea (\leftarrow). Cuando el proceso comienza con el reservorio B vacío, este empieza a llenarse con el componente más volátil presente en la mezcla. Continuando con la operación, el contenido de la celda de evaporación empieza a ser más rico en el componente menos volátil. Este proceso continúa hasta que se llega al estado estable, es decir, cuando la composición de las dos celdas no cambia con el tiempo.

(Chasoy, 2012)

4. EXPERIMENTACIÓN

MEDICIÓN DE TEMPERATURA DE BURBUJA

4.1 MÉTODO DE ASCENSO CAPILAR

Tomando como base el método propuesto por Siwoloboff (1886) para determinar el punto de ebullición de una sustancia pura, se planteó la siguiente metodología para determinar el punto de burbuja de una mezcla multicomponente.

Tener en cuenta que la masa total de la muestra equivalga a 1ml y que el baño de calentamiento tenga una temperatura aproximada de 10°C o 10% (el menor) por encima de la temperatura de burbuja esperada según la literatura o la estimación con un método predictivo. Es importante que el transcurso entre la medición de la composición de la mezcla y la de la temperatura de burbuja, sea lo más corto posible, esto con el fin de minimizar al máximo la pérdida de masa por contacto con el ambiente y por tanto evitar que se modifique la composición de la muestra.

Dentro de un tubo de ensayo de 7mm de diámetro interno y 74mm de largo se dispone la muestra y se introduce el sensor de temperatura unido, por medio de una banda elástica, a un capilar con el extremo superior cerrado, éste mide aproximadamente 1mm de diámetro y 74mm de largo. Se emplean soportes para asegurar el sistema y suspender, en la parte central de la solución, el conjunto sensor-capilar. Para calentar el sistema, se usa un baño de aceite de silicona con agitación magnética.

En el calentamiento, las burbujas escapan del capilar, cuando su velocidad aumenta y se emiten de forma continua, se suspende el calentamiento retirando el sistema (tubo de ensayo-sensor-capilar) del baño de calentamiento. En este punto el flujo de burbujas que sale por el capilar disminuye hasta desaparecer, tan pronto comienza el ascenso del flujo por el capilar se lee la temperatura en el controlador, se registra como la temperatura de burbuja de la solución.

En contraste con su precisión, la gran ventaja de este método es su sencillez, el tiempo de experimentación y la baja cantidad de reactivos empleada. Esto permite estudiar equilibrios con sustancias de alto costo minimizando gastos de todo tipo.

4.2 ROTO EVAPORADOR

En esta investigación se utilizó un equipo roto evaporador Heidolph, laborota 4010 digital. La velocidad de evaporación se reguló con la temperatura del baño de calefacción, el tamaño del matraz, la presión de destilación y la velocidad de rotación.

Por razones prácticas ha dado buenos resultado una temperatura del baño de unos 60°C, ya que: genera baja pérdida de energía, y el matraz del evaporador puede sustituirse sin peligro de que se produzcan quemaduras. A fin de poder conseguir una capacidad de evaporación suficiente, es preciso que la temperatura del baño se encuentre por lo menos 20°C por encima de la temperatura de ebullición. Esta diferencia conduce a una temperatura de ebullición deseada de 40°C. A fin de que sea posible trabajar con una temperatura de ebullición de 40°C, es preciso destilar solventes usuales en el laboratorio. (BÜCHI-Thechnik AG)

Para utilizar el aparato se debe proceder de la siguiente manera:

- Conecte el aparato
- Haga que el agua de refrigeración fluya por el condensador a una temperatura no superior a 20°C a aprox. 40–50 L/h.
- Ajuste la temperatura del baño calefactor hasta el valor deseado tal y como se ha descrito con anterioridad y espere hasta que el medio calefactor haya alcanzado la temperatura de funcionamiento.
- Introduzca la solución que desea destilar en el matraz de evaporación y asegúrese de que el peso del relleno no exceda de 3 kg.
- Monte el matraz de evaporación
- Para ajustar la velocidad de rotación del matraz de evaporación, gire el botón de la parte delantera de la unidad de accionamiento. La velocidad de rotación se puede ajustar entre 20 y 280 rpm.
- Para aplicar el vacío necesario al instrumento, conecte la fuente de vacío externa o abra la válvula de asilamiento correspondiente. El vacío se puede ajustar mientras se cierre o se abra la llave de vidrio del condensador.

En el modo T auto el vacío se regula a través del sensor de temperatura T auto (accesorio). Este modo ofrece las siguientes ventajas: se absorben sólo pequeñas cantidades de disolvente a través de la bomba de vacío, el punto de ebullición se encuentra automáticamente y se rastrea en las mezclas, la destilación de mezclas puede realizarse sin adaptaciones manuales y no es necesario conocer los datos termodinámicos de las sustancias. La temperatura de ebullición aparece en la pantalla del roto evaporador cuando el sensor de temperatura de ebullición está conectado. (Heidolph, 2008)

En este caso, se dispuso la muestra (10ml) en un matraz de 50ml. Se programó 60rpm para la velocidad de rotación, 15° de inclinación con respecto a la vertical y 60°C para la temperatura del baño. Posteriormente se activó el modo T auto de despresurización automático del equipo. La temperatura de ebullición se lee cuando en la pantalla del roto evaporador se indique que se alcanzó la presión de ebullición..

5. MÉTODO DE ANÁLISIS

5.1 CURVA DE CALIBRACIÓN

Una forma de lidiar con los errores sistemáticos asociados a equipos es el uso de una curva de calibración. Se construye a partir de datos experimentales y se utiliza en el análisis de muestras ensayadas bajo las mismas condiciones experimentales. (Miller & Miller, 2002)

Para corregir los errores sistemáticos del equipo de medición de temperatura, compuesto por un controlador de temperatura marca Maxthermo MC5838 y una termocupla tipo K marca Termocuplas S.A., se usó una curva de calibración. Los datos experimentales se tomaron para solventes con puntos de ebullición conocidos como: acetona, acetato de etilo, agua, etanol, metanol, 2-propanol y tolueno y se ajustaron a una línea recta con siguientes características.

Tabla 2. Ajuste temperatura del controlador (OriginPro 8.5)

Ajuste temperatura del controlador		
Ecuación	$T_{\text{Experimental}} = a + b * T_{\text{Real}}$	n = 8
Suma residual de cuadrados	39.27646	Sy/x
Pearson's r	0.99954	2.55853039
Adj. R-cuadrado	0.99905	
	Valor	Error Estándar
	Intercepto	-2.53409 0.61344
	Pendiente	1.03453 0.00592

5.2 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN

En la sección 3.4 se hace evidente la naturaleza de los cálculos para los puntos de rocío y de burbuja. Tales cálculos, realizados a través de la formulación gamma/phi, requieren de un procedimiento iterativo debido a su complejidad funcional:

$$\begin{aligned}\Phi_i &= \Phi(T, P, y_1, y_2, \dots, y_{N-1}) \\ \gamma_i &= \gamma(T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}) \\ P_i^{sat} &= f(T)\end{aligned}$$

A presiones moderadas en las que el planteamiento gamma/phi es apropiado para el ELV, se consideran los coeficientes de actividad independientes de la presión y, en este caso, los coeficientes de fugacidad iguales a uno. Estas consideraciones reducen un poco los cálculos; entonces, un cálculo de temperatura de burbuja para obtener y_i requiere valores de γ_i .

La siguiente figura muestra un algoritmo iterativo para determinar la temperatura de burbuja en una mezcla multicomponente. Las entradas son: P , $[x_i]$ y los parámetros de interacción. En ausencia de los valores de T y $\{y_i\}$, se inicia con $\Phi_i = 1$.

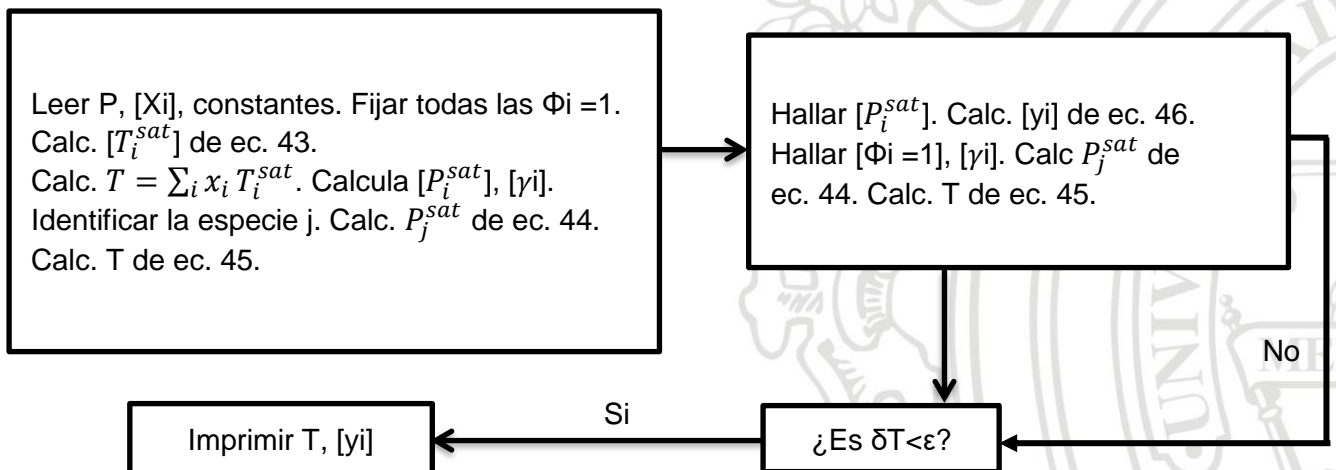


Figura 5. Algoritmo para cálculo de temperatura de burbuja

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i \quad (43)$$

$$P_j^{sat} = \frac{P_j^{sat}}{\sum_i (x_i \gamma_i / \Phi_i) \frac{P_i^{sat}}{P_j^{sat}}} \quad (44)$$

$$T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{sat}} - C_j \quad (45)$$

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad (46)$$

En los cálculos de temperatura de burbuja para la mezcla de interés, β -pineno + nopol + acetato de etilo, y sus sistemas binarios se utilizaron los siguientes parámetros para la ecuación de Antoine (ecuación 43, 45). Además, en la tabla 4 se presenta los

valores de r_i (un volumen molecular relativo) q_i (un área de superficie molecular relativa) empleados en el cálculo del coeficiente de actividad con el modelo UNIQUAC (ecuación 37).

Tabla 3 . Parámetros de Antoine para las sustancias de interés. P (mmHg), T (°C).

Sustancia	A	B	C	Rango de T (°C)	Referencia
Agua	8.0713	1730.6300	233.4260	No disponible	(Gmehling & and Onken, 1977)
Etanol	8.1122	1592.8640	226.1840	No disponible	(Gmehling & and Onken, 1977)
B-Pineno	7.0138	1583.3400	217.0630	(-61.54, 369.85)	(Yaws, 2009)
Nopol	8.8347	3027.6221	273.1289	(25, 240)	(Aspen Plus V8.0)
Acetato	7.2596	1338.4600	228.6080	(-83.55, 250.15)	(Yaws, 2009)

Tabla 4. Volumen molecular relativo (r) y área superficial molecular relativa (q) para las sustancias de interés

Sustancia	r	q	Referencia
Agua	0.9200	1.4000	(Riddick, et al., 1996)
°	2.1055	1.9720	(Riddick, et al., 1996)
B-Pineno	6.0560	4.7600	(Li & Tamura, 2006)
Nopol	7.5096	6.0320	Calculado con UNIFAC
Acetato	3.4786	3.1160	(Xu, et al., 2017)

5.2.1 CORRELACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES

En esta investigación, el procedimiento experimental conduce a valores de P , $[x_i]$ y temperatura de burbuja del sistema; por tanto, en el algoritmo anterior (Figura 5), los parámetros de interacción son la incógnita. Para determinarlos se emplea una función de optimización que itera los valores de los parámetros tal que se obtenga la mejor correlación entre la predicción del modelo termodinámico y los datos experimentales. Este procedimiento se desarrolla en el software Matlab.

La función objetivo elegida para minimizar la diferencia entre los datos del modelo y los experimentales es la siguiente.

$$F0 = \sum_{i=1}^M \frac{(T_i^M - T_i^E)^2}{\sigma^2} \quad (28)$$

Donde

F0: función objetivo

T_i^E : temperatura de burbuja experimental promedio

T_i^M : temperatura de burbuja estimada con el modelo termodinámico

σ^2 : varianza

M: número de datos

6. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1 EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR PARA LA MEZCLA AGUA + ETANOL

Con el objetivo de determinar la mejor metodología experimental, entre el método que usa el principio de ascenso capilar y el que usa un roto evaporador, para establecer el ELV de una mezcla binaria, se contrastaron los resultados obtenidos con cada método con los datos reportados en la literatura para la mezcla agua + etanol (Delgado et al., 2007) (Zhang, et al., 2015).

6.1.1 MÉTODO DE ASCENSO CAPILAR

El sistema experimental fue isobárico, la presión de equilibrio corresponde a la presión atmosférica de la ciudad de Medellín, 640 mmHg.

Los valores experimentales de temperatura de burbuja se reportan con cierto grado de desviación, en la figura 6, es representada por las barras de error. Teniendo en cuenta los errores aleatorios asociados a la curva de calibración del controlador de temperatura y a las réplicas de cada experimento, el mayor valor de desviación fue de 0.83; lo cual corresponde (95% de confianza y distribución normal), a una incertidumbre de $\pm 2.0^{\circ}\text{C}$. La incertidumbre promedio fue de $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$.

Los residuales de la temperatura de burbuja experimental (Figura 7) son menores a uno y están distribuidos aleatoriamente al rededor del cero. Esto da indicios de la consistencia de los datos experimentales.

Para decidir si la diferencia entre la cantidad medida y la conocida se puede atribuir a errores aleatorios, se aplicó una prueba estadística denominada contraste de significación. Con ella se comprueba la veracidad de una hipótesis nula (Miller & Miller, 2002). En este caso, adoptamos como hipótesis nula aquella medida la cual un método analítico no está sujeto a errores sistemáticos. En cada punto de composición estudiado se obtuvo un valor para el estadístico t menor al valor crítico correspondiente (95% de confianza), por tanto se acepta la hipótesis nula y se afirma que el método no está sujeto a errores sistemáticos.

La comparación cuantitativa entre los resultados experimentales y los reportados en la literatura o los ajustados con los modelos, para el ELV de las mezcla estudiadas, se hizo a partir del cálculo de la desviación estándar, RMSD (). En este caso, para todo el rango de composición se logró una desviación estándar de 0.40 y 0.34 con referencia a Zhang, et al. y Delgado, et al. respectivamente. Estos valores indican una buena aproximación del método teniendo en cuenta que la desviación estándar se calculó para once puntos de composición, incluyendo los extremos. Además la diferencia entre los datos experimentales y los reportados en la literatura no superan los 0.5°C en cada punto de composición.

Otra comparación importante es el punto azeótropo característico de este sistema, el cual se presenta en composiciones molares de agua de entre 0 y 0.2 (Ménendez, et

al., 2011). En este caso, la magnitud del error con el que se obtienen los datos experimentales no permite predecir el azeótropo de la mezcla.

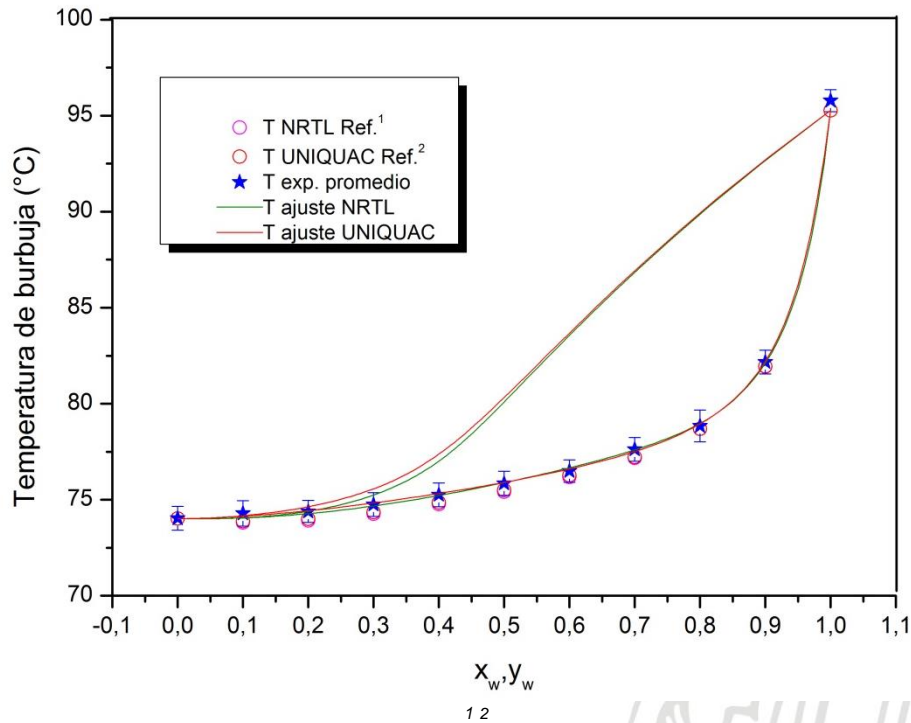


Figura 6. ELV de la mezcla agua + etanol. Método de ascenso capilar.

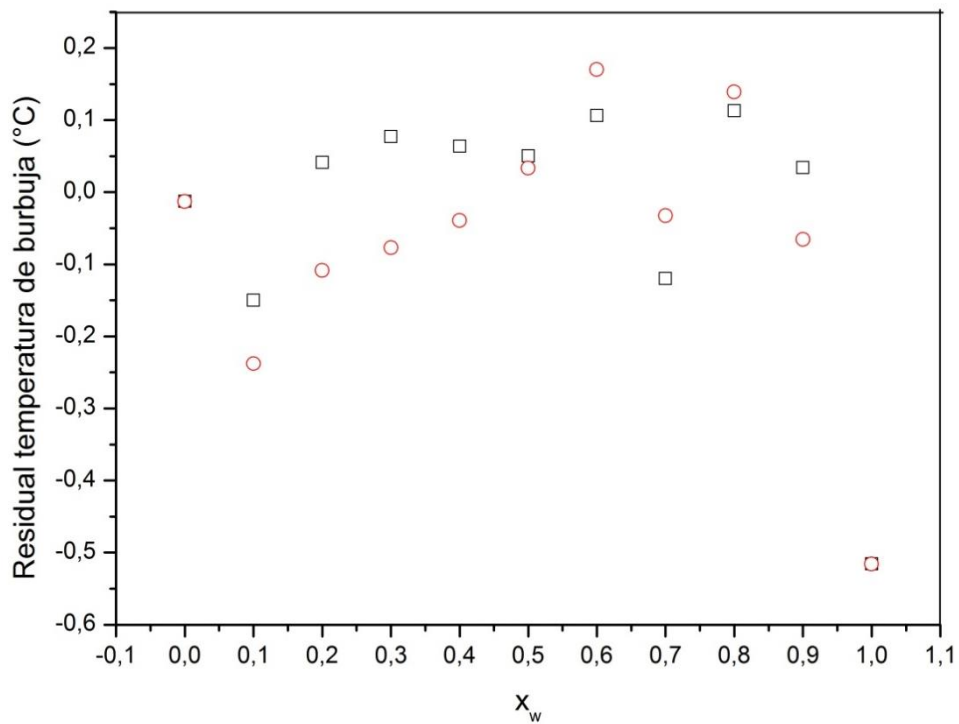


Figura 7. Residuales de temperatura de burbuja para los modelos (o) NRTL y (□) UNIQUAC. Mezcla agua + etanol

Los parámetros de interacción binaria T_{ij} se determinaron en función de la temperatura para los modelos UNIQUAC (ecuación 29) y NRTL (ecuación 30). En la tabla 3 se presentan los valores de las constantes a_{ij} y b_{ij} .

La baja desviación (tabla 5) obtenida para las temperaturas de burbuja ajustadas con cada modelo respecto a las experimentales indican que los modelos NRTL y UNIQUAC representan de forma satisfactoria la temperatura de burbuja de la mezcla agua + etanol. Esto también se puede observar de forma cualitativa en la figura 6.

$$\tau_{ij} = \exp\left[-\frac{a_{ij} + b_{ij} T}{T}\right] \quad (29)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (30)$$

Tabla 5. Constantes a_{ij} y b_{ij} para los parámetros de interacción binaria del sistema agua (1) + etanol (2)

	a_{12}	a_{21}	b_{12}	b_{21}	RMSD
NRTL*	1.9462	-0.2232	1.1924	0.5624	0.1899
UNIQUAC	2253.8000	-7998.0000	-6.6207	23.4560	0.1764

*El parámetro α del modelo NRTL se tomó igual a 0.3 para todas las mezclas de este estudio

6.1.2 ROTO EVAPORADOR

Los resultados obtenidos en el roto evaporador se presentan en la tabla 6. Se obtuvo baja reproducibilidad en las mediciones y altos porcentajes de error con respecto a las referencias.

El contraste chi-cuadrado se utiliza para contrastar si las frecuencias observadas, difieren significativamente de las que cabría esperar con la hipótesis nula (Miller & Miller, 2002). En este caso, se espera que no haya diferencia significativa entre las presiones de vapor experimentales y las reportadas en la literatura para la temperatura correspondiente. En las sustancias puras el valor del estadístico (χ^2) es menor que el valor crítico y en la muestra equimolar es mayor (95% de confianza); por tanto, según la hipótesis nula, las frecuencias observadas para las sustancias puras no presentan diferencia significativa con lo esperado, pero la muestra equimolar sí.

Por lo anterior, se descarta la idea de obtener de forma fácil y eficiente datos de ELV precisos y exactos, con este método para mezclas binarias.

Tabla 6. ELV de la mezcla agua + etanol. Roto evaporador

X_{agua}	$T_{\text{burbuja}} (\text{°C})$	$P_{\text{burbuja Exp.}} (\text{mBar})$	$P_{\text{burbuja ref.}} (\text{mBar})$	% Error
-------------------	----------------------------------	---	---	---------

1	29.4	45	41.168 ⁽¹⁾	9.31
1	29.6	52	41.598 ⁽¹⁾	25.00
1	28.9	42	40.091 ⁽¹⁾	4.76
1	28.5	42	39.229 ⁽¹⁾	7.06
0.5	30.1	143	97.432 ⁽²⁾	46.77
0.5	28.6	139	89.506 ⁽²⁾	55.30
0.5	29.4	93	93.721 ⁽²⁾	0.77
0	25.7	84	82.508 ⁽²⁾	1.81
0	25.7	84	82.508 ⁽²⁾	1.81
0	28.5	91	96.772 ⁽²⁾	5.96

¹(Borgnakke & Sonntag, 1997) ²(Aspen Plus V8.0)

6.2 EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR PARA LA MEZCLA B-PINENO + NOPOL + ACETATO DE ETILO

Por los resultados expuestos en la sección 6.1 y por presentar una metodología rápida y eficiente para determinar el ELV de mezclas binarias a nivel de laboratorio, se escogió el método de ascenso capilar para determinar experimentalmente el ELV de los sistemas binarios de la mezcla: β -pineno + nopol + acetato de etilo. Esto con el fin de establecer los parámetros de interacción binaria que permitan predecir el ELV de la mezcla multicomponente de interés con los modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC.

6.2.1 EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR PARA LOS SISTEMAS BINARIOS DE LA MEZCLA B-PINENO + NOPOL + ACETATO DE ETILO

Actualmente no se ha reportado el ELV para los sistemas binarios de la mezcla: β -pineno + nopol + acetato de etilo; por tanto, en las figuras 8, 10 y 12 se contrastan los resultados experimentales con los ajustados por el método predictivo UNIFAC DMD. Igualmente, las barras de error indican la desviación asociada a la curva de calibración para la temperatura y las réplicas experimentales.

Los gráficos de los residuales (Figuras 9, 11 y 13) de temperatura de burbuja dan indicio de la consistencia de los datos experimentales. La distribución aleatoria de los residuales alrededor del cero está dentro de lo esperado debido a los errores aleatorios; sin embargo, el ajuste pobre de los modelos UNIQUAC y NRTL con respecto a los datos experimentales, su desviación, y la gran magnitud de los residuales, en algunas composiciones de las mezclas: nopol acetato de etilo (0.9 y 1.0) y nopol + β -pineno (0.5, 0.8, 0.9 y 1.0), indican baja consistencia termodinámica y evidencian errores sistemáticos. Por tanto, no fueron tomados en cuenta en el ajuste de los modelos termodinámicos. En las figuras 8, 10 y 12, esta información se extrapoló numéricamente con los modelos ajustados, se observa que las predicciones son cercanas a los datos experimentales.

La tabla 7 presenta, para cada sistema binario, la incertidumbre promedio (95% de confianza y distribución normal) y la desviación de la temperatura de burbuja

experimental con respecto a las predicciones del modelo UNIFAC DMD. Se puede observar claramente que los valores de RMSD son muy altos para las mezclas con nopol, esto se debe en gran parte a las dificultades presentadas durante la experimentación para determinación del punto de burbuja de las mezclas con alto contenido de nopol, y a las desviaciones propias del método predictivo UNIFAC DMD. Experimentalmente se observó que el calentamiento modifica algunas de las propiedades físicas como la viscosidad y el color en muestras con alto contenido de nopol.

En general, con respecto a los resultados experimentales de temperatura de burbuja, en las figuras correspondientes, se observa cualitativamente que éstos conservan la misma tendencia que la información predicha con UNIFAC DMD. Sin embargo, teniendo en cuenta la baja desviación esperada con el método (1.5°C aprox.), la información predicha con UNIFAC DMD presenta mayor desviación.

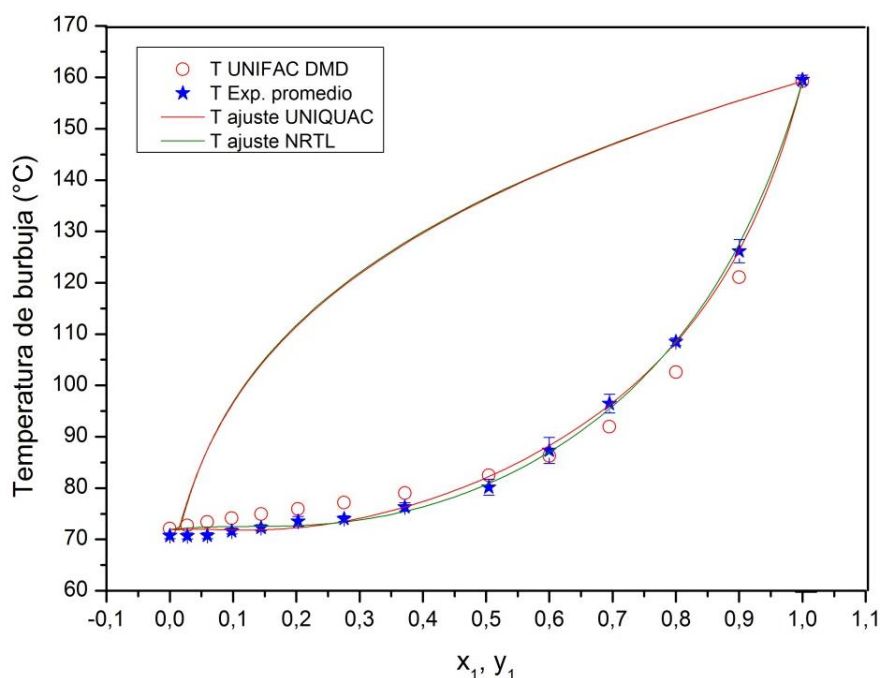


Figura 8. ELV de la mezcla β -pineno (1) + Acetato de etilo (3)

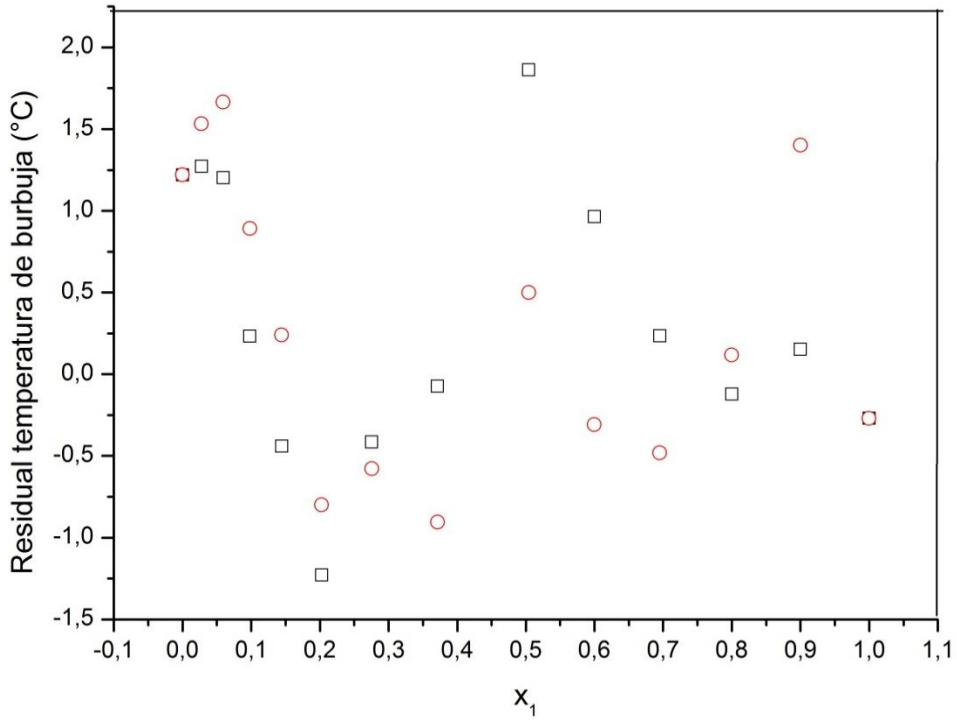


Figura 9. Residuales de temperatura de burbuja para los modelos (o) NRTL y (□) UNIQUAC. Mezcla β -pineno + acetato de etilo

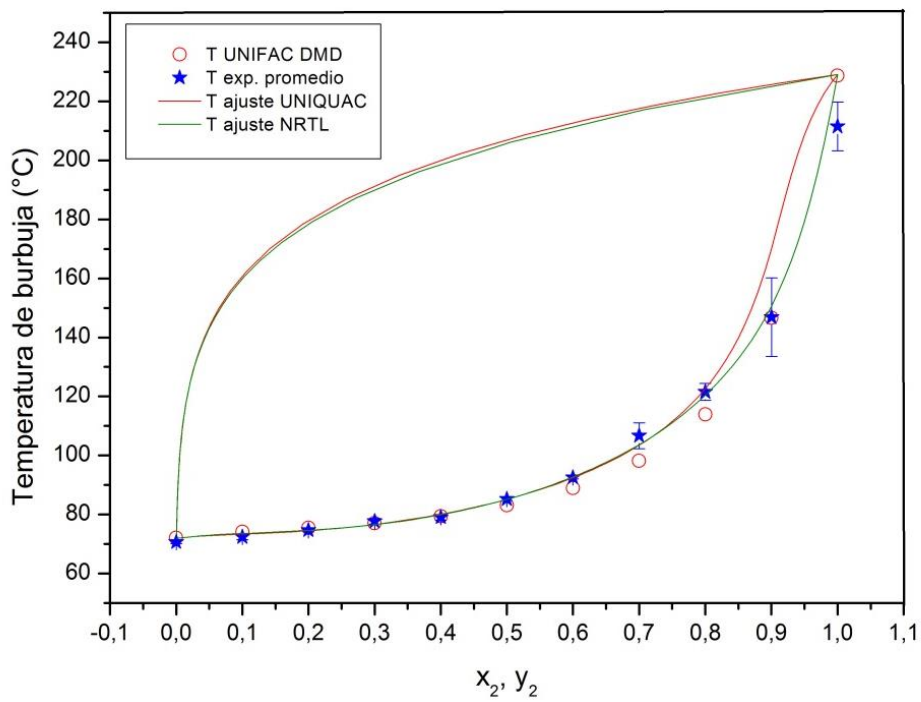


Figura 10. ELV de la mezcla Nopol (2) + Acetato de etilo (3)

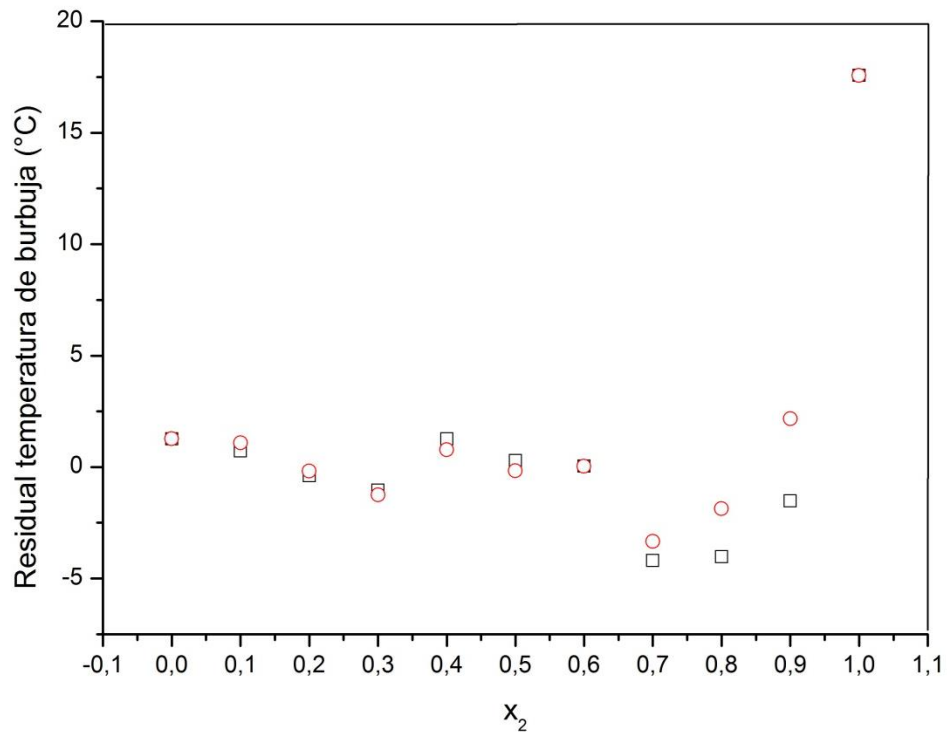


Figura 11. Residuales de temperatura de burbuja para los modelos (o) NRTL y (□) UNIQUAC. Mezcla nopol + acetato de etilo

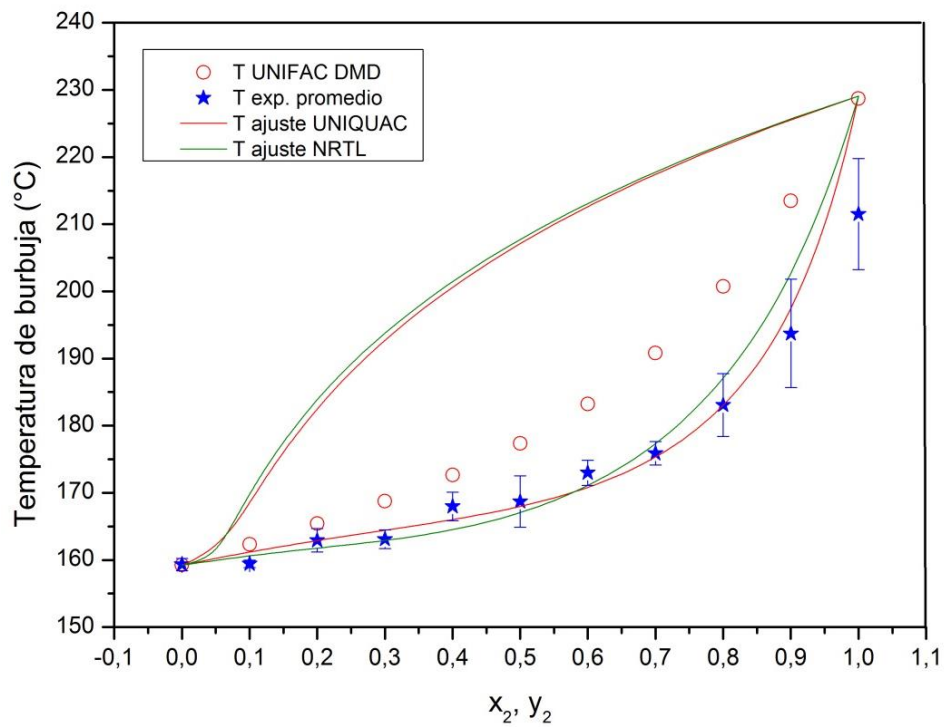


Figura 12. ELV de la mezcla Nopol (2) + β -pineno (1)

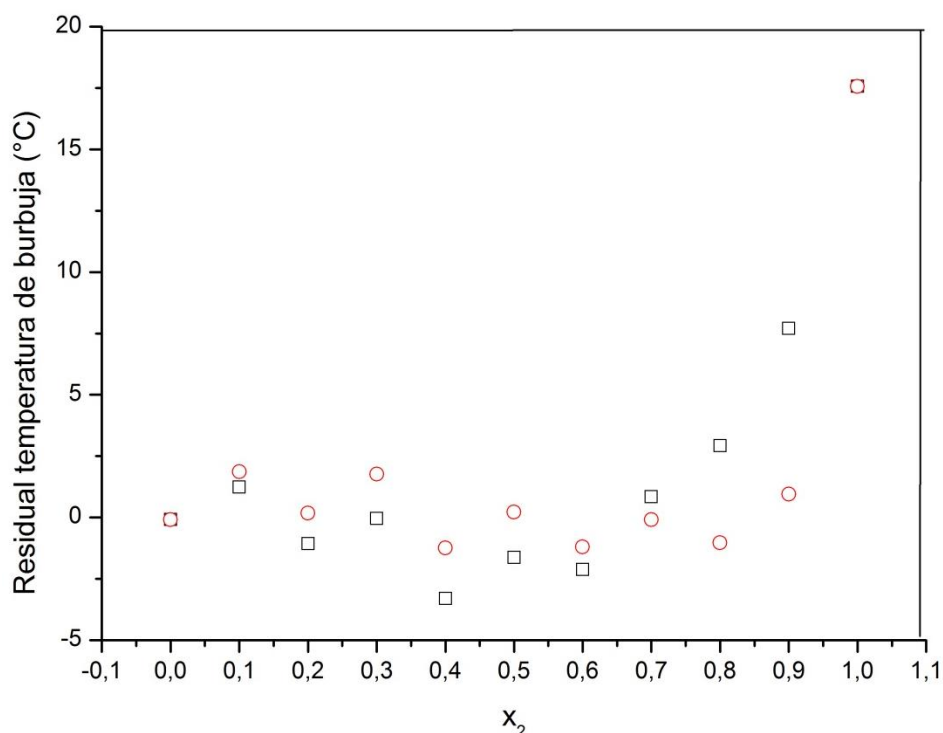


Figura 13. Residuales de temperatura de burbuja para los modelos (o) NRTL y (□) UNIQUAC. Mezcla nopol + -pineno

Tabla 7. RMSD de los datos experimentales con respecto a las predicciones del modelo UNIFAC DMD e incertidumbre promedio de los sistemas binarios de la mezcla multicomponente de interés

Mezcla	RMSD	Incertidumbre promedio (°C)
β-pineno + Acetato de etilo	3.1249	2.6
Nopol + Acetato de etilo	6.4032	6.6
Nopol+ β-pineno	11.5612	7.6

En la tabla 8 se presentan los valores de las constantes a_{ij} y b_{ij} para los parámetros de interacción binaria T_{ji} de los modelos UNIQUAC (ecuación 29) y NRTL (ecuación 30).

Las bajas desviación (tabla 8) obtenida para las temperaturas de burbuja ajustadas con cada modelo respecto a las experimentales indican que los modelos NRTL y UNIQUAC representan de forma satisfactoria la temperatura de burbuja de la mezcla β-pineno + acetato de etilo. Para las mezclas con nopol las desviaciones respecto a los modelos son altas, esto se debe a los inconvenientes experimentales descritos anteriormente en las mezclas con alto contenido de nopol y a la desviación propia que proveen los parámetros de Antoine utilizados para el nopol, los cuales, se ajustaron con bases al modelo predictivo UNIFAC DMD. Teniendo en cuenta que los modelos termodinámicos imponen la consistencia en los coeficientes de actividad deducidos y que los datos experimentales presentan gran desviación con respecto a los modelos en las mezclas con nopol, se evidencian errores sistemáticos en estas mediciones.

Tabla 8. Constantes a_{ij} y b_{ij} para los parámetros de interacción de los sistemas binarios de la mezcla multicomponente de interés

β-pineno (1) + Acetato de etilo (3)					
	a_{13}	a_{31}	b_{13}	b_{31}	RMSD
NRTL	-1.0290	3.9916	-2.8306	2.2468	0.5494
UNIQUAC	0.7752	2.3011	-0.7449	1.7755	0.5730
Nopol (2) + Acetato de etilo (3)					
	a_{23}	a_{32}	b_{23}	b_{32}	RMSD
NRTL	-1.2029	3.5219	1.8315	1.8213	1.3254
UNIQUAC	496.810	1458.5000	0.9636	-3.2204	1.9185
Nopol (2) + β-pineno (1)					
	a_{21}	a_{12}	b_{21}	b_{12}	RMSD
NRTL	-0.3149	2.2018	-0.7191	0.2746	6.2459
UNIQUAC	0.0002	0.0005	0.0690	0.1890	5.5366

6.2.2 EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR PARA LA MEZCLA β -PINENO + NOPOL + ACETATO DE ETILO

Se evaluó por duplicado, en cinco muestras representativas, la predicción del ELV del sistema ternario β -pineno + nopol + acetato de etilo a partir de la formulación gamma/phi (ecuación 22) y los parámetros de interacción de sus sistemas binarios (tabla 8) para modelos UNIQUAC (ecuación 29) y NRTL (ecuación 30). Los resultados se presentan en la figura 14 y tabla 9.

El grado de desviación con el que se reportan las mediciones experimentales (barras de error, figura 14) se determinó a partir de los errores aleatorios asociados a la curva de calibración de temperatura. La incertidumbre es de $\pm 2.62^\circ\text{C}$, se calculó para un 95% de confianza y suponiendo una distribución normal.

El porcentaje de error de la temperatura de burbuja experimental con respecto a la predicción del modelo UNIFAC DMD es mayor al 5% en cada medición (tabla 9), esto se debe, en parte, a la incertidumbre con la que se reportaron los datos experimentales y a la naturaleza del método predictivo.

En general, los ajustes de los modelos UNIQUAC y NRTL presentan una importante desviación con respecto a los datos experimentales (tabla 9), sin embargo, sus predicciones son cubiertas por el error asociado a los datos experimentales, excepto en los experimentos 9 y 10, los cuales presentan la mayor concentración de nopol. Una causa de estas desviaciones son los errores sistemáticos acumulados en el cálculo de los parámetros de interacción binaria; por tanto, no es posible afirmar que los parámetros de interacción binaria (tabla 8) representen adecuadamente el comportamiento real de la mezcla multicomponente en el equilibrio.

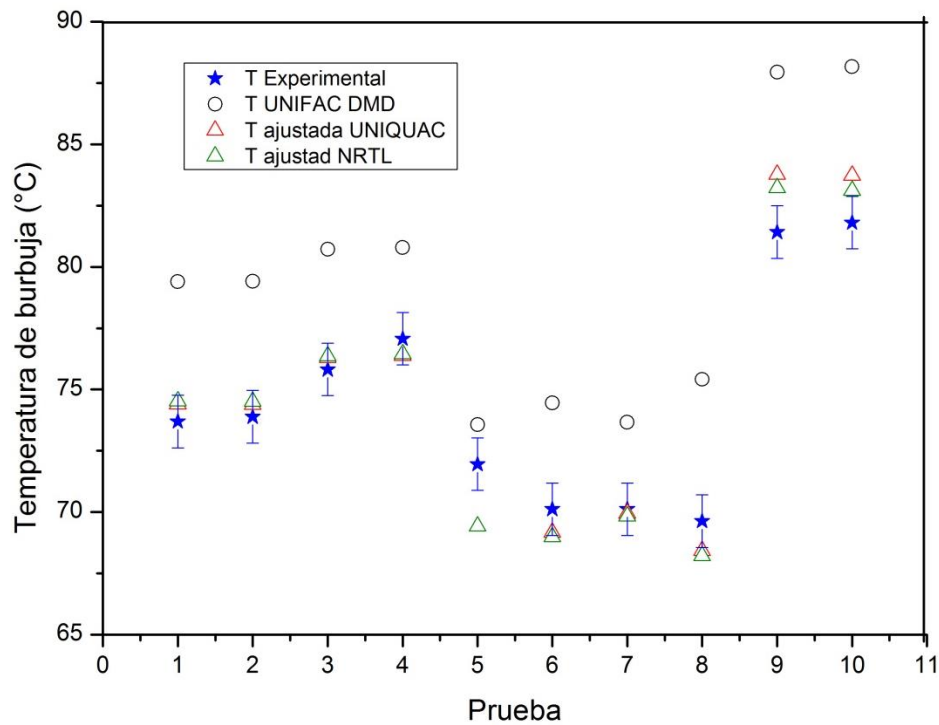


Figura 14. ELV de la mezcla β -pineno + Nopol + Acetato de etilo

Tabla 9. Composiciones experimentales de la fase líquida y predichas de la fase vapor para la mezcla β -pineno + nopol + acetato de etilo.

Prueba	Experimental			UNIQAC			NRTL		
	$x_{\beta\text{-pineno}}$	$x_{\text{Acetato de etilo}}$	% de error*	$y_{\beta\text{-pineno}}$	$y_{\text{Acetato de etilo}}$	RMSD	$y_{\beta\text{-pineno}}$	$y_{\text{Acetato de etilo}}$	RMSD
1	0.1129	0.7739	7.20	0.0122	0.9876		0.0139	0.9861	
2	0.1129	0.7737	6.97	0.0122	0.9876		0.0139	0.9861	
3	0.2036	0.7496	6.08	0.0065	0.9930		0.0076	0.9922	
4	0.2042	0.7479	4.60	0.0066	0.9929		0.0077	0.9920	
5	0.0255	0.9490	2.20	0.0097	0.9903		0.0086	0.9914	
6	0.0538	0.9215	5.81	0.0071	0.9928	1.3951	0.0069	0.9930	1.2838
7	0.0456	0.9476	4.81	0.0031	0.9968		0.0026	0.9973	
8	0.0427	0.8879	7.67	0.0117	0.9884		0.0123	0.9877	
9	0.2309	0.5843	7.42	0.0216	0.9774		0.0231	0.9760	
10	0.2287	0.5795	7.21	0.0224	0.9770		0.0237	0.9759	

* Porcentaje de error de los datos experimentales con respecto a las predicciones de UNIFAC DMD

7. CONCLUSIONES

La metodología de ascenso capilar extendida a mezclas es un método rápido y eficiente para la determinación experimental del equilibrio líquido vapor con un coeficiente de variación menor a 1%, determinado para una mezcla modelo como el agua - etanol.

En comparación con la metodología que usa un roto evaporador para determinar la temperatura de burbuja de una mezcla, según los resultados obtenidos para el ELV de la mezcla agua + etanol, la metodología propuesta con base al principio de ascenso capilar resultó ser rápida y eficiente a nivel de laboratorio.

Los parámetros de interacción binaria obtenidos para los modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC correlacionaron satisfactoriamente los resultados experimentales de ELV para la mezcla β -pineno + acetato. Los otros sistemas binarios de la mezcla multicomponente de interés (β -pineno + nopol + acetato de etilo) mostraron desviaciones considerables en mezclas con alta composición nopol, por lo que, aunque se estimaron los parámetros de interacción binaria, las predicciones de los modelos UNIQUAC y NRTL presentan errores sistemáticos.

En general, los resultados experimentales de temperatura de burbuja obtenidos para la mezcla multicomponente de interés y sus sistemas binarios, aunque difieren en magnitud, conservan la misma tendencia que la información predicha por UNIFAC DMD.

Debido a los errores sistemáticos en las mediciones de temperatura de burbuja en mezclas con alto contenido de nopol y a la falta de parámetros de Antoine confiables para el nopol, el ELV para la mezcla multicomponente de interés se evaluó en base a sus equilibrios binarios con cierta desviación; por tanto, hasta no contar con esta información no se podrá determinar de forma precisa el ELV del sistema de interés (β -pineno + nopol + acetato de etilo).

Los resultados de esta investigación son insumo importante para: cálculos de diseño donde se evalúe la separación del nopol como producto de interés, predicciones de ELV en mezclas de las cuales se desconozca esta información, y a nivel de docencia, en prácticas de laboratorio relacionadas con ELV.

8. RECOMENDACIONES

Identificar y cuantificar los cambios físicos y químicos que pueda sufrir el nopol con el sobrecalentamiento por encima de los 200 °C.

Con base en información experimental, determinar los parámetros de Antoine para el nopol.

Tomar mediciones experimentales de la composición de la fase vapor en los sistemas binarios estudiados, agua+ etanol, β -pineno + acetato de etilo, nopol + acetato de etilo y nopol + β -pineno. Con ellos completar el análisis de consistencia termodinámica propuesto, Van Ness-Byer-Gibbs.



9. BIBLIOGRAFÍA

- Alarcón, E. A., & Villa, A. L. (julio-diciembre de 2012). Síntesis de nopol a partir de trementina:revisión del estado del arte. *ing. cienc.*, 8(16), 281-305.
- A. Siwoloboff. (1886). Ueber die Siedepudctbeathmung kleiner Mengen Flüssigkeiten. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 19(1), 795–796.
- Abrams, D. S., & Prausnitz, J. M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE*, 116-128.
- Agudelo, Y., & Barrera, R. (2016). Simulation and model-validation of batch. *Ingeniería y desarrollo*, 204-224.
- Alabran, D., Moskowitz, H., & Mabrouk, A. (1975). Carrot-root oil components and their dimensional characterization of aroma. *J. Agric. Food Chem*, 23(2), 229-232.
- Alarcón, E., A. Villa, A., & de Correa, C. (2002). Synthesis of nopol over MCM-41 catalysts. *Chem. Commun*(22), 2654-2655.
- Alarcón, E., Correa, L., Montes, C., & Villa, A. (2010). Nopol production over Sn-MCM-41 synthesized by different procedures – Solvent effects. *Microporous Mesoporous Mater*, 136:59–67.
- Alavijeh, R., Tabandeh, F., Tavakoli, O., Karkhane, A., & Shariati, P. (2015). Enzymatic production of biodiesel from microalgal oil using ethyl acetate as an acyl acceptor. *J. Oleo Sci.*, 64, 69–74.
- Arango, I., & Villa, A. L. (2012). Equilibrio multifásico de mezclas binarias y ternarias de carbonato de dietilo (DEC), agua y etanol. *Ion*, 43-39.
- Aspen Plus V8.0, A. T. (s.f.). USA.
- Bain, J. (1946). Nopol. I. The reaction of B-pinene with formaldehyde. *Journal of the American Chemical Society vol. 68 n^o4*, 638-641.
- Bain, J., Best, A., & Webb, R. (1952). Nopol. III. Thermal Isomerization in the Liquid Phase. *J. Am. Chem. Soc.*, 74(17), 4292-4296,.
- Bauer, K., Garbe, D., & Surburg, H. (2002). Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses.
- Behr, A., & Johnen, L. (2009). Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: a critical review. *ChemSusChem*, 2(12), 1072–95.
- Bledsoe, J. (1997). Terpenoids. En *KirkOthmer Encyclopedia of Chemical Technology* (págs. 833-882). New York.
- Borgnakke, C., & Sonntag, R. (1997). *Thermodynamic and transport properties*. USA: Jhon Wiley & Soons.
- Bryjak, M., Kozłowski, J., Wieczorek, P., & Kafarski, P. (1993). Enantioselective transport of amino acid through supported chiral liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 85(3), 221-228.
- BÜCHI, L. A. (1998). *Training papers Distillation with a Rotary Evaporator*. Obtenido de <https://erowid.org/archive/rhodium/pdf/rotary.evaporator.pdf>
- BÜCHI, L. A. (2013). Short Note No. 111/2013. Boiling point determination according to Siwoloboff and Ph.
- BÜCHI, Labortechnik AG. (2009). *Manual de instrucciones Rotavapor R-3*. Obtenido de http://www.equipar.com.mx/web2012/wp-content/uploads/2012/info_man/buchi/Manual_Operacion_R-3.pdf

- BÜCHI-Thechnik AG. (s.f.). ¿cómo se opera de forma óptima el evaporador rotativo? Suiza.
- C. Corvi-Mora. (s.f.). *Patente nº US46440872003*. U.S .
- Carlson, E. C. (Octubre de 1996). *Chemical Engineering Progress*. *Don't gamble with physical properties for simulations*.
- Casas, D., Alarcón, E., & Villa, A. (2015). Kinetic study of the nopol synthesis by the Prins reaction over tin impregnated MCM-41 catalyst with ethyl acetate as solvent. *Fuel*, 130–137.
- Chan, W., & Su, M. (2008). Biofiltration of ethyl acetate and amyl acetate using a composite bead biofilter. *Bioresour. Technol.*, 99, 8016–8021.
- Chasoy, W. (2012). Determinación experimental del equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua-glicerina. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Cheng, S., Lin, H., & Chang, S. (2005). Chemical composition and antifungal activity of essential oils from different tissues of Japanese Cedar. *J. Agric. Food Chem*, 53(3), 614-619.
- Daintith, J. (2008). *Dictionary of Chemistry (6th Edition)*. Recuperado el 22 de Mayo de 2016, de Oxford University Press:
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpDCE00011/dictionary-chemistry/dictionary-chemistry>
- Delgado, P., María, S., & Beltran, S. (2007). Isobaric vapor–liquid equilibria for the quaternary reactive system: Ethanol + water + ethyl lactate + lactic acid at 101.33 kPa. *Fluid Phase Equilibri*, 17-23.
- Dershem, S. (s.f.). *Patente nº 53063331994*. U.S.
- Drioli, E., & giorno, E. (1999). *Biocatalytic Membrane Reactors: Applications in Biotechnology and the Pharmaceutical Industry*.
- Dufau, G., Querrioux, A., Molla, G., & Barsacq, M. (2003). *Patente nº FR2828064*. Europe.
- Dutia, P. (2004). Product focus. *Chemical Weekly*, 179-186.
- Eastman, B., Del Gallego, G., Quintero, J., & Giraldo, J. (1990). Aprovechamiento de los desechos de maderas coníferas para extracción de trementina y colofonia. Medellín: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia.
- Emich, F. (1917). *Monatsh*, 38, 219.
- Fredenshd, A., Jones, R. L., & Prausnitz, J. M. (1975). Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures . *AIChE (21)*, 1086-1099.
- García, C. R. (1943). *Ing. Eng. Chem.*, 15, 648.
- Gess, M., Danner, R., & Nagvekar, M. (1991). Thermodynamic Analysis of Vapor-Liquid Equilibria: Recommended Models and a Standard Data Base, Design Institute for Physical Property Data. *American Institute of Chemical Engineers, New York.*, 73-75, 111-112 and 123.
- Gilbert, A., & Allen, N. (1995). Polymer photochemistry. En *Photochemistry* (págs. 361-426). Cambridge: The Royal Society of chemistry.
- Gmehling, J., & Onken, U. (1977). Vapor Liquid Equilibrium Data Collection. *DECHEMA*, 1(1), XXII-XXIX and XL.
- Gmehling, J., Li, J., & Schiller, M. (1993). A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties . *I&EC Res.*, 32, 178.
- Godoy, S., Rodríguez, N., & Scenna, N. (7 de Julio de 2016). *Propiedades Termodinámicas de Equilibrio. Determinación de estado de equilibrio de*

- fases. . Obtenido de Modelado en ingeniería:
http://www.modeladoingenieria.edu.ar/mei/repositorio/catedras/intlV/apunte_s/apunte_prop_termodinamicas.pdf
- González, J. V. (2015). Liquid-Liquid Equilibria for the Water (1) + Acetic Acid (2) + Nopol (3) + Nopyl Acetate (4) Quaternary System at (298.15, 323.15, and 348.15) K and 85.8 kPa. *Journal of Chemical and Engineering* , 2280-2284.
- Hála, E. (1958). *Vapour-Liquid Equilibrium*. Pergamon Press Ltd.
- Heidolph. (2008). *Manual de instrucciones Laborota 4010 / 4011 digital* . Obtenido de http://www.heidolph-instruments.com/fileadmin/media/3._Support/Betriebsanleitungen/1_Rotationsverdampfer/Laborota_4000/PDF/BAL_Laborota_4000_4001_efficient_4010_4011_digital_4002_4003_control_01-01-005-004-24-1_27_de_en_es_fr_it.pdf
- Jackson, P., & Wilsak, R. (1995). Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhem. *Fluid Phase Equilibria*, 103, 155-197.
- Jadhav, S., Jinka, K., & Bajaj, H. (2012). Nanosized sulfated zinc ferrite as catalyst for the synthesis of nopol and other fine chemicals. *Catal Today* , 98–105.
- Ke-wen, T., & Guo-bin, C. (2004). Analysis of Chemical Component of Volatile Oil From Turmeric by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 25(3), 163-165.
- Kolicheski, M., Cocco, L., Mitchell, D., & M., K. (2007). Synthesis of myrcene by pyrolysis of β -pinene: analysis of decomposition reaction. *J Anal Appl Pyrolysis*, 80(1), 92–100.
- Konakom, K., Saengchan, A., Kittisupakorn, P., & Mujtaba, I. (2010). High Purity Ethyl Acetate Production with a Batch Reactive Distillation Column using Dynamic Optimization Strategy. *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science*, 2.
- Kruis, J., Levisson, K., Mars, A., Van der Ploeg, M., Daza, F., Kengel, S., y otros. (2007). Ethyl acetate production by the elusive alcohol acetyltransferase from yeast. *Metabolic Engineering*, 41, 92–101.
- Levine, I. N. (2004). *Fisicoquímica Vol 1*. Madrid: CLevineoncepción Fernandez Madrid .
- Li, H., & Tamura, K. (2006). *J. Chem. Thermodyn.*, 38, 1036–1041.
- Loginova, E., Mateeva, A., Dimitrov, J., Papanov, G., Iliev, S., & Malakov, P. (1989). Insecticidal effect of byproducts of tobacco processing and essential oil manufacture. *Plovdiv Nauchni Trudove*, 34(3), 179-186.
- Löser, C. U. (2011). Screening of *Kluyveromyces* strains for the production of ethyl acetate: design and evaluation of a cultivation system. *Eng. Life Sci.*, 11, 369–381.
- Ménendez, A., Montesano, J., Braga, E., García, D., & Taboada, J. (2011). *Estimación de la composición azeotrópica de la mezcla agua-etanol*. Obtenido de <http://www.fra.utn.edu.ar/upload/49120ccbb3f7909a70c442aed04d5919.pdf>
- Miller, J., & Miller, J. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*. Madrid: Pearson educación.
- Modi, M., Reddy, J., Rao, B., & Prasad, R. (2007). Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor. *Bioresour. Technol.*, 98, 1260–1264.
- Morway, A. (1957). *Patente nº 280197408*. U.S.
- Mujtaba, M. (s.f.). the School of Engineering, Design & Technology. *University of Bradford, Bradford BD7 1DP, UK* .

- Murningsih, T., Rezeki, S., Priyono, A., & Taufiq. (2000). The chemical composition and anti bacteria activity analysis of essential oil of "Temu gleyeh". *Warta AKAB*, vol. (no. 12), 37-45.
- Oshadhi, L. (s.f.). *Port Orford Cedar, Chamaecyparis lawsoniana essential oil*. Obtenido de <http://www.oshadhi.co.uk/port-orford-cedar-chamaecyparis-lawsoniana/>
- Pandey, Höfer, A., Larroche, R., Taherzadeh, C., Nampoothiri, M., & Madhavan, K. (2015). *Industrial Biorefineries and White Biotechnology*. Recuperado el 22 de Mayo de 2016, de Elsevier: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIBWB0001/industrial-biorefineries/industrial-biorefineries>
- Paquette, L. (2003). *Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Chiral Reagents for Asymmetric Synthesis*. Chichester, UK: John Wiley & Sons.
- Park, Y., Shaffer, C., & Bennett, G. (2009). Microbial formation of esters. *Appl Microbiol Biotechnol* 85, 13–25, 85, 13–25.
- Patil, M., Yadav, M., & Jasra, R. (2007). Prins condensation for synthesis of nopol from b-pinene and paraformaldehyde on novel Fe–Zn double metal cyanide solid acid catalyst. *J Mol Catal A Chem* , 273:39–47.
- Pillai, U., & Sahle-Demessie, E. (2004). Mesoporous iron phosphate as an active, selective and recyclable catalyst for the synthesis of nopol by Prins condensation. *ChemCommun (Camb)* , 826–7.
- Praunsnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & Gomes, E. (2000). *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*. Marid: Pearson Educación, S.A.
- Qian, M., & Wang, Y. (2005). Seasonal Variation of Volatile Composition and Odor Activity Value of 'Marion'(Rubus spp. hyb) and 'Thornless Evergreen'(R. laciniatusL.) Blackberries", *Journal of Food Science*,, 70(1), C13-C20.
- Ramaswamy, V., Shah, P., Lazar, K., & Ramaswamy, A. (2008). characterization and catalytic activity of Sn-SBA-15 mesoporous molecular sieves. *Catal Surv Asia* , 12:283–309.
- Renon, H., & Praunsnitz, J. M. (1968). Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE* , 135-144.
- Riddick, J., Bunger, W., & Sakano, T. (1996). *Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification; Techniques of Chemistry* (Vol. 2). New York: Wiley.
- Rosemblum, C. (1938). *Ing. Eng. Chem.*, 10, 449.
- S.Walker-Kahne. (s.f.). *Patente nº US6911318*. U.S.
- Saroglou, V., Dorizas, N., Kypriotakis, Z., & Skaltsa, H. (2006). Analysis of the essential oil composition of eight Anthemis species from Greece. *J Chromatogr A*,, 1104(1-2), 313-322.
- Selvaraj, M., & Choe, Y. (2010). Well ordered two-dimensional SnSBA-15 catalysts synthesized with high levels of tetrahedral tin for highly efficient and clean synthesis of nopol. *Appl Catal A Gen* , 373:186–91.
- Siwoloboff, A. (1886). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Vol. 19, issue 1, 795–796.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la termodinámica química*. México, D. F. : Mc Graw Hill.
- Stenius, E. (2000). *Forest Products Chemistry*. 1st ed. Helsinki, Finland: Fapet Oy.
- Stevens, E. (1995). *Patente nº US559778819*. U.S.
- T. Kawasaki, T. M. (s.f.). *Patente nº JP20032127632003*. U.S. .

- TAN, T., & GAN, S. (2005). Vapour–liquid equilibrium of water/ethanol/1-butanol/salt prediction and experimental verification. *Chemical Engineering Research and Design*, 1361-1371.
- The United States Pharmacopeial Convention. (2016). *Food Chemicals Codex (10th Edition)*. Recuperado el 22 de Mayo de 2016, de <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFCCE0031/food-chemicals-codex/food-chemicals-codex>
- Ucar, M. (2000). Composition of sulfate turpentine from Turkey. *European Journal of Wood and Wood Products*, 58(4), 292-293.
- Uthoff, S., Bröker, D., & Steinbüchel, A. (2009). Current state and perspectives of producing biodiesel-like compounds by biotechnology. *Microb. Biotechnol.*, 2, 551–565.
- Van Ness, H., Byer, S., & Gibbs, R. (1973). Vapor-liquid equilibrium: Part I. An appraisal of data reduction methods. . *AIChE J.*, 238-244.
- Vecera, M., & Gasparic, J. (1971). *detection and identification of organic compounds* . New York: Plenum Press corporation.
- Wang, J., Jaenicke, S., Chuah, G., Hua, W., Yue, Y., & Gao, Z. (2011). Acidity and porosity modulation of MWW type zeolites for Nopol production by Prins condensation. *Catal Commun* , 1131–5.
- Xu, D., Zhang, L., Gao, J., Pratik, D., Zhao, L., & Cui, Z. (2017). Liquid-liquid equilibrium for ternary systems of ethyl acetate/isopropyl acetate + 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol + water at 298.15, 318.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*, 106, 218–227.
- Yang, A., Leu, Y., Hsueh, T., Hsueh, J., Huang, C., & Rau, L. (s.f.). *Patente n° US6123757*. U.S.
- Yaws, C. L. (2009). *Yaws' Handbook of Antoine Coefficients for Vapor Pressure* (2nd ed.). Knovel.
- Zhang, L., Yang, B., & Zhang, W. (2015). Vapor–liquid equilibrium of water + ethanol + glycerol: experimental measurement and modeling for ethanol dehydration by extractive distillation. *J. Chem. Eng.*, 60, 1892–1899.
- Ziajka, J., & Pasiuk-Bronikowska, W. (2003.). “Autoxidation of sulphur dioxide in the presence of alcohols under conditions related to the tropospheric aqueous phase. *Atmospheric Environment*, 37(28), 3913-3922, sep.