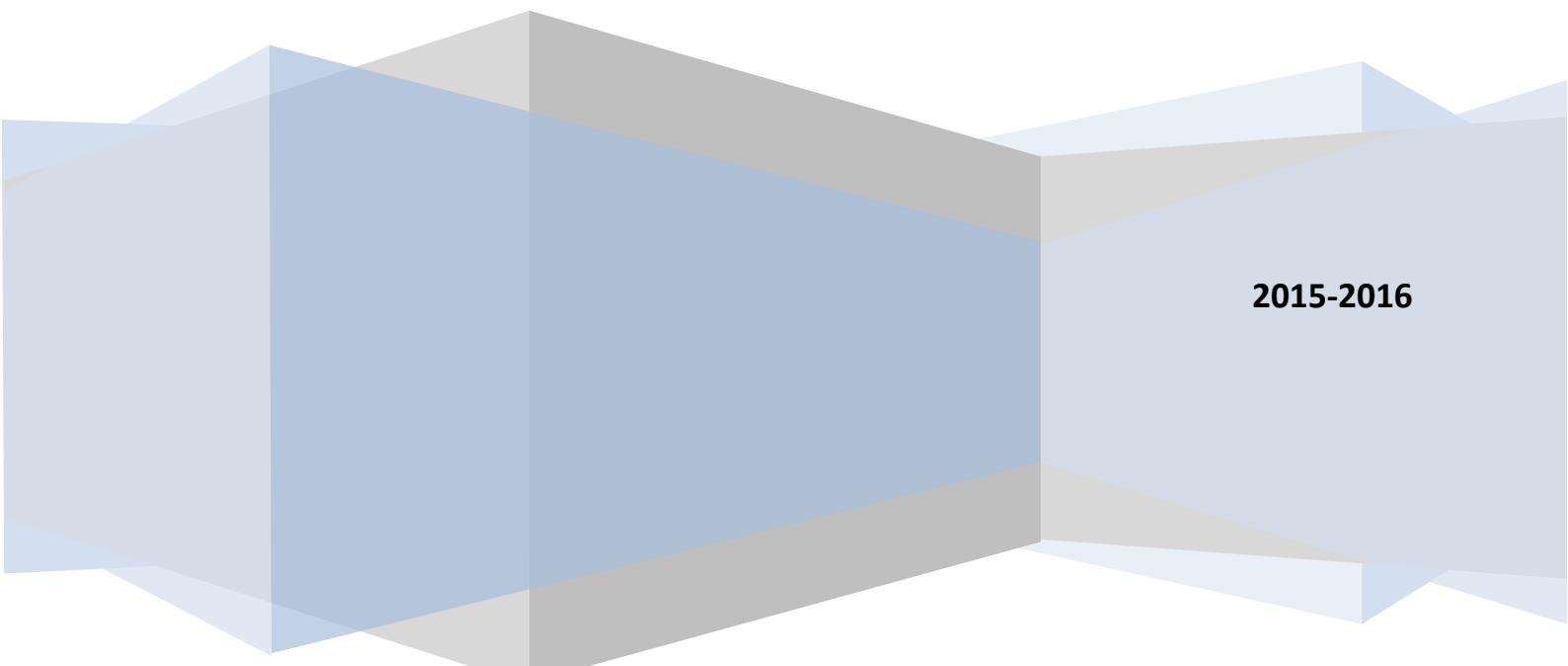




Determinación del equilibrio líquido-vapor de sistemas conteniendo un disolvente procedente de la biomasa y un alcohol de cadena corta

Trabajo de Fin de Máster

Autor: Rubén Ezquerra Gros



2015-2016

Titulo: Determinación del equilibrio líquido-vapor de sistemas conteniendo un disolvente procedente de la biomasa y un alcohol de cadena corta

Autor: Rubén Ezquerro Gros

Director: Dr. Carlos Enrique Lafuente Dios

Departamento: Química Física

Lugar de realización: Laboratorio del grupo de investigación Platón

Fecha de deposición: 14 de Septiembre de 2016

Índice

1. Resumen.....	1
a) Abstract	1
2. Introducción	2
3. Objetivos	3
4. Parte experimental.....	3
4.1. Reactivos	3
4.2. Ebullímetro.....	4
5. Resultados y discusión	6
5.1. Resultados experimentales	7
5.2. Correlación de los datos globales del equilibrio líquido-vapor (p, T, x_1) mediante una ecuación de Redlich-Kister.....	9
5.3. Discusión de los resultados	15
5.4. Método UNIFAC	15
6. Conclusiones.....	21
7. Bibliografía	22

1. Resumen

Los disolventes juegan un papel fundamental la industria química ya que están presentes en infinidad de procesos, desde la producción hasta la purificación de los productos finales. Es por esto que la demanda mundial de disolventes se prevé que aumente en los próximos años y, aunque el uso de compuestos con fuertes efectos sobre el medio ambiente disminuirá como consecuencia de regulaciones internacionales, las necesidades industriales darán lugar a un aumento de la demanda de nuevos tipos de disolventes más amigables con el medio ambiente. Dentro de este grupo de nuevos disolventes destacan los líquidos iónicos, los fluidos supercríticos y diversos compuestos procedentes de fuentes naturales.

En este Trabajo Fin de Master se ha realizado el estudio del equilibrio líquido-vapor en distintas condiciones experimentales (presión constante o temperatura constante) de diversos sistemas formados a partir de un compuesto procedente de la biomasa (lactato de metilo o lactato de etilo) y un alcohol de cadena corta (metanol o etanol).

También se han realizado predicciones del equilibrio líquido-vapor para los sistemas investigados usando un método de contribución de grupos (método UNIFAC).

a) Abstract

Solvents play an important role within chemical industry. As a consequence, their demand will increase in the following years although the using of dangerous compounds may decrease due to international regulations. This problem will make possible the development of new solvents including ionic liquids, supercritical fluids and different compounds derived from natural sources.

In this TFM, the study of liquid-vapor equilibrium in different environmental conditions was developed, considering different systems whose components are an alcohol (methanol or ethanol) and a product derived from the biomass (methyl lactate or ethyl lactate).

Also it has done a prediction of liquid-vapor equilibrium in order to investigate these systems using a group contribution method (UNIFAC method).

2. Introducción

El uso de disolventes es inherente a la industria química. Los disolventes juegan un papel fundamental en muchos procesos tales como reacciones químicas, procedimientos de separación y de purificación de productos, así como portadores de productos, en el lavado y la limpieza, y en las operaciones de transferencia de calor o de masa¹. Está previsto que la demanda mundial de disolventes aumente en los próximos años y, dado que el uso de compuestos con fuertes efectos sobre el medio ambiente disminuirá como consecuencia de las regulaciones internacionales, será necesario encontrar y utilizar nuevos disolventes medioambientalmente amigables². Muchas familias de diferentes disolventes “limpios” se han propuesto durante estos últimos años entre los que podríamos destacar como los más significativos los fluidos supercríticos y líquidos iónicos. A pesar del gran esfuerzo que la comunidad científica ha realizado para estudiar las propiedades y aplicaciones de estos dos grupos alternativos de disolventes, se está desarrollando otras alternativas útiles que derivan principalmente de fuentes de origen biológico. La familia de los ésteres de lactato es un grupo de compuestos que no son tóxicos y a su vez son alta y fácilmente biodegradables. Este conjunto de compuestos presentan excelentes propiedades como disolventes lo cual posibilitaría que sustituyesen a compuestos tóxicos y perjudiciales para el medioambiente. Los ésteres de lactato^{3,4} pueden ser obtenidos a partir de materias primas de hidratos de carbono, lo que unido a los recientes desarrollos de nuevos procesos de purificación ha conducido a una disminución notable de su precio. Es decir, técnicamente y económicamente, se han convertido en una alternativa válida para su utización como disolventes en una amplia gama de usos industriales y de consumo, en sustitución de disolventes perjudiciales para el medio ambiente incluyendo muchos compuestos orgánicos volátiles y fluidos.

La producción de los ésteres de lactato se suele llevar a cabo a través de la esterificación del ácido láctico con el correspondiente alcohol. Esta reacción química requiere un proceso de destilación posterior para la purificación de los ésteres obtenidos, para el diseño eficiente de las columnas es necesario disponer de la información termodinámica más completa posible, principalmente datos del equilibrio líquido-vapor de los compuestos implicados.

En este trabajo se ha determinado el equilibrio líquido-vapor tanto en condiciones isobáricas ($p = 101,325$ kPa) como isotérmicas ($T = 323,15$ K) de los sistemas binarios metil lactato y etil lactato con metanol y etanol.

En la literatura sólo se encuentran cuatro trabajos en los que se estudie el equilibrio líquido-vapor de estos sistemas, tres de los cuales presentan datos isobáricos^{5,6,7} y un tercero datos isotérmicos⁸.

3. Objetivos

Los objetivos generales de cualquier TFM están orientados a la adquisición y consolidación de las competencias propias alumno de Máster. Entre estas competencias se pueden mencionar:

- Reunir e interpretar datos relevantes.
- Aplicar conocimientos teóricos y prácticos al trabajo en el laboratorio y a la interpretación de resultados.
- Iniciarse o implementar habilidades en el manejo de equipos y programas científicos especializados.

Los objetivos específicos que se persiguen con la realización de este TFM son:

- El estudio de diversos sistemas binarios formados por un compuesto derivado de la biomasa y un alcohol de cadena corta.
- Adquisición de los datos experimentales de equilibrio L-V de los sistemas anteriormente mencionados.
- Construcción de las correspondientes curvas de equilibrio L-V.
- Comparativa de los datos experimentales respecto métodos predictivos.

4. Parte experimental

4.1. Reactivos

En este trabajo se ha estudiado el equilibrio líquido-vapor de una serie de mezclas constituidas por un alcohol de cadena corta (metanol o etanol) y un compuesto derivado de la biomasa (lactato de etilo o lactato de metilo)

En la *Tabla 1* se muestran los compuestos utilizados en este TFM, las purezas han sido comprobadas mediante cromatografía de gases.

Compuesto	Fuente	Pureza (% masa)
Metanol	Sigma-Aldrich	99,8
Etanol	Riedel de Häen	99,8
Lactato de metilo	TCI	99
Lactato de etilo	Sigma-Aldrich	99

Tabla 1. Procedencia y pureza de los compuestos utilizados.

4.2. Ebullímetro

Los datos experimentales para el equilibrio líquido-vapor (ELV) de las diferentes mezclas binarias se han determinado con un ebullímetro de recirculación de fases Fischer-Labodest. El ebullímetro fue modificado parcialmente en algunas de sus partes para conseguir que funcionase en unas condiciones óptimas. Algunas de las características principales del equipo son:

- Se obtienen representaciones gráficas del equilibrio líquido-vapor tanto en condiciones isobáricas como isotérmicas.
- El funcionamiento del ebullímetro se basa en un proceso dinámico.
- La máxima temperatura de trabajo del equipo es de 523,15 K.
- El intervalo de presiones de trabajo es amplio, ya que va desde 0,5 a 400 kPa.
- El instrumento consta de una bomba Cottrell.
- La temperatura es obtenida por un termómetro de precisión F25 (Automatic Systems Laboratories Ldt.) provisto de una sonda de platino que proporciona una precisión en la medida de la temperatura de $\pm 10^{-2}$ K.
- Se obtiene el valor de la presión de la bomba Cottrell gracias a la ayuda de un transductor Digiquartz 735-215A-102, marca Paroscientific, con una precisión en el valor de la presión dada de $\pm 10^{-3}$ kPa. A su vez consta de un display Digiquartz 735.
- La fase vapor se condensa a una temperatura adecuada haciendo uso de un baño termostático Lauda RE-110.
- El ebullímetro dispone de una bomba de vacío y un reservorio de aire para ajustar la presión de trabajo.

La muestra se introduce en una vasija con una capacidad de 200 mL aproximadamente. Ésta a su vez se colocará en un baño que contiene aceite de silicona para proporcionar un calentamiento lo más homogéneo posible con la ayuda además de un núcleo magnético contenido en la vasija. Ambas fases, es decir, la fase líquida y la fase vapor se mezclan en este lugar. En la parte superior de esta vasija se encuentra un embudo invertido por el cual ascenderá el vapor que se irá generando por el calentamiento de la muestra. Este vapor llegará a una espiral situada en la zona superior de la bomba Cottrell. Todo este conjunto se encuentra rodeado de una camisa de vidrio en el interior y de una manta calefactora eléctrica por el exterior que evita la posible condensación de la fase vapor.

El análisis del equilibrio líquido-vapor se fundamenta en la separación y estudio de la fase líquida y vapor de una muestra determinada. Al calentar la mezcla se genera un vapor que atravesará el embudo y la espiral hasta que llega a un plato donde se pone en contacto con el termómetro que mide la temperatura en el equilibrio de las dos fases. En este proyecto científico se ha estudiado en condiciones isotermas, por lo que interesa obtener los valores de la presión cuando se alcanza una temperatura dada. Para conseguir este resultado se va variando la presión mediante el sistema de vacío y las llaves del reservorio de aire hasta conseguir la temperatura deseada. Una vez que la temperatura y la presión se han estabilizado se deja recircular el sistema durante 45 min. Despues de anotar los valores experimentales de p y T , se procede a la obtención de las muestras, tanto de la fase líquida como de la fase vapor (esta última será líquida ya que se habrá condensado previamente) para la determinación de su composición de forma indirecta, que se explicará más adelante. Ambas fases se obtienen con el uso de unas válvulas electromagnéticas y de las llaves de igualación de la presión. Las muestras se recogen en ampollas de vidrio.

Una vez realizada una medida determinada se procederá a medir la siguiente mezcla. Se retirará si hace falta parte de la mezcla ya existente en la vasija y se introducirá una cierta cantidad de uno de los componentes de la muestra. Para llevar a cabo esta operación se aislará el ebullímetro del resto del equipo haciendo uso de las llaves necesarias.

La determinación de la composición de la fase líquida y de la fase vapor se lleva a cabo de forma indirecta, ya que previamente se realiza una calibración de la densidad en

todo el intervalo de composiciones. Se determina la densidad para ambas fases y mediante el uso de cálculos matemáticos se obtendrá la composición de la medida estudiada. El densímetro utilizado en el trabajo ha sido un Anton Paar DMA 5000. La incertidumbre en la medida de la densidad fue de $\pm 5 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-3}$.

5. Resultados y discusión

Las mezclas líquidas se estudian mediante la comparación del comportamiento entre una mezcla real y una mezcla ideal. La desviación entre comportamiento real de la mezcla y el supuesto comportamiento ideal está definida por los coeficientes de actividad, a partir de estos, γ_i , puede calcularse la energía de Gibbs de exceso, G^E , que viene expresada por la siguiente relación matemática.

$$G^E = \Delta G_{\text{mezcla}}(\text{real}) - \Delta G_{\text{mezcla}}(\text{ideal}) = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (1)$$

donde x_i , p y T tienen el significado habitual.

En la **Tabla 2** aparecen las propiedades de los compuestos puros: constantes de la ecuación de Antoine, A , B y C , parámetros críticos, T_c , p_c , y V_c , factor acéntrico, ω , momento dipolar, μ , presiones de vapor, p , a $T = 323,15 \text{ K}$, temperaturas de ebullición normales, T_{eb} , y volumen molar a $T = 298,15 \text{ K}$, V_m

Propiedad \ Compuesto	Lactato de metilo	Lactato de etilo	Metanol	Etanol
A	5,9066	6,0006	7,20519	7,16897
B	1236,8	1320,6	1581,993	1552,601
C	173,90	177,27	239,711	222,419
T_c / K	584	588	512,58	516,2
p_c / bar	40,87	34,39	80,98	61,48
$V_c / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	0,301	0,354	0,118	0,167
ω	0,554	0,625	0,565	0,649
μ / D	1,8	2,4	2,87	1,7
p / kPa	2,400	1,535	55,785	29,565
T_{eb} / K	416,27	426,40	337,71	351,40
$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	95,7348	114,8736	40,7467	58,6919

Tabla 2. constantes de la ecuación de Antoine, A , B y C , parámetros críticos, T_c , p_c , y V_c , factor acéntrico, α , momento dipolar, β , presiones de vapor, p , a $T = 323,15$ K, temperaturas de ebullición normales, T_{eb} , y volumen molar a $T = 298,15$ K, V_m

5.1.Resultados experimentales

Los coeficientes de actividad pueden relacionarse con la composición y la temperatura utilizando la ecuación de Wilson⁹. Esta ecuación para mezclas binarias viene dada por la siguiente expresión.

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (2)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{21}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1\Lambda_{12} + x_2} \right) \quad (3)$$

Los parámetros Λ_{12} y Λ_{21} se calculan:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^0}{V_1^0} \exp \left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right) \quad (4)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^0}{V_2^0} \exp \left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} \right) \quad (5)$$

En las expresiones 4 y 5, V_i^0 es el volumen molar del líquido puro a $T = 298,15$ K, λ_{ij} son los parámetros de interacción entre los componentes i, j de la mezcla, R es la constante de los gases. Estos parámetros han sido obtenidos mediante la minimización de la función objetivo¹⁰.

$$F = \sum_{i=1}^n \left(\frac{p_{exp} - p_{cal}}{p_{exp}} \right)_i^2 \quad (6)$$

La presión calculada ha sido obtenida teniendo en cuenta la no idealidad de la fase vapor, a través del segundo coeficiente del virial, y la variación de la energía de Gibbs de los componentes puros respecto a la presión^{11,12}.

$$p_{cal} = \sum_{i=1}^2 x_i \gamma_i p_i^0 \exp \left[\frac{(V_i^0 - B_{ii})(p - p_i^0) - (1 - y_i)^2 p \delta_{ij}}{RT} \right] \quad (7)$$

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj} \quad (8)$$

x_i e y_i son la composición de la fase líquida y de la fase vapor respectivamente. p es la presión total, p_i^0 es la presión de vapor del compuesto i puro, obtenida

experimentalmente, p_i^0 es el volumen molar del componente i , B_{ii} es el segundo coeficiente del virial para el componente i , por último B_{ij} es el segundo coeficiente del virial cruzado. Las presiones de vapor se calculan mediante las correspondientes ecuaciones de Antoine, los volúmenes molares se estiman utilizando la ecuación de Rackett¹³, finalmente los segundos coeficientes del virial pueden obtenerse haciendo uso del método de Tsonopoulos^{14,15}. Las constantes y parámetros necesarios para realizar estos cálculos se muestran en la **Tabla 2**^{16,17,18}.

Las desviaciones medias de la presión, Δp , las desviaciones medias de la temperatura, ΔT , y de la composición en la fase vapor, Δy , se obtienen a partir de las siguientes ecuaciones.

$$\Delta p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |p_{exp} - p_{cal}| \quad (9)$$

$$\Delta T = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |T_{exp} - T_{cal}| \quad (10)$$

$$\Delta y = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n (|y_{1,exp} - y_{1,cal}| + |y_{2,exp} - y_{2,cal}|) \quad (11)$$

donde n es el número de medidas, p_{exp} es la presión obtenida experimentalmente, p_{cal} es la presión calculada a través de la ecuación 7, T_{exp} es la presión obtenida experimentalmente, T_{cal} es la presión calculada, $y_{1,exp}$ es la composición de la fase vapor en equilibrio del componente 1 de la mezcla, $y_{2,exp}$ es la composición de la fase vapor en equilibrio del componente 2, e $y_{1,cal}$ e $y_{2,cal}$ son las composiciones calculadas de la fase vapor para los componentes 1 y 2 respectivamente.

Los parámetros de ajuste de la ecuación de Wilson, $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$, junto con las correspondientes desviaciones en temperatura, ΔT , o presión, Δp , y desviaciones en la composición de la fase vapor, Δy vienen dados en la **Tabla 3**.

Tabla 3. parámetros de ajuste de la ecuación de Wilson, $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$, junto con las correspondientes desviaciones en temperatura, ΔT , o presión, Δp , y desviaciones en la composición de la fase vapor, Δy .

Condiciones experimentales	$\lambda_{ij} - \lambda_{ii} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lambda_{ij} - \lambda_{ii} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta p / \text{kPa}$	Δy
Lactato de metilo (1) + metanol (2)					
$p = 101,325 \text{ kPa}$	-3262,46	3565,46	0,40		0,0053
$T = 323,15 \text{ K}$	-1592,40	1928,80		0,073	0,0026
Lactato de metilo (1) + etanol (2)					
$p = 101,325 \text{ kPa}$	825,39	274,92	0,37		0,0050
$T = 323,15 \text{ K}$	404,85	1291,09		0,044	0,0043
Lactato de etilo (1) + metanol (2)					
$p = 101,325 \text{ kPa}$	-2935,81	3397,25	0,45		0,0081
$T = 323,15 \text{ K}$	-3144,58	4380,66		0,091	0,0069
Lactato de etilo (1) + etanol (2)					
$p = 101,325 \text{ kPa}$	-416,00	1319,69	0,37		0,0074
$T = 323,15 \text{ K}$	-1745,05	2884,90		0,042	0,0047

5.2. Correlación de los datos globales del equilibrio líquido-vapor (p, T, x_1) mediante una ecuación de Redlich-Kister.

Se utiliza una expansión polinómica de Redlich-Kister para el ajuste de las funciones de Gibbs de exceso reducidas, g , en función de la presión, p , la temperatura, T , y la composición de la fase líquida, x_1 . Para lo cual se emplean parámetros ajustables dependientes de la presión y la temperatura:

$$\frac{G^E}{RT} = g = x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_{i=0} A_i (x_1 - x_2)^i \quad (12)$$

$$A_i = A_{i1} \cdot p + A_{i2} \cdot p/T + A_{i3} \cdot T + A_{i4} \cdot pT \quad (13)$$

A partir de esta ecuación pueden obtenerse los coeficientes de actividad, teniendo en cuenta la relación termodinámica existente entre la función de Gibbs de exceso y los correspondientes potenciales químicos de exceso:

$$\ln \gamma_1 = g + x_2 \cdot \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{p,T} \quad (14)$$

$$\ln \gamma_2 = g - x_1 \cdot \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{p,T} \quad (15)$$

En la **Tabla 4** se muestran los parámetros de ajuste de la *ecuación 12*, A_{ii} , junto con las correspondientes desviaciones en temperatura, ΔT , y desviaciones en la composición de la fase vapor, Δy .

A_{01}	A_{02}	A_{03}	A_{04}		
A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{14}	$\Delta T / \text{K}$	Δy
A_{21}	A_{22}	A_{23}	A_{24}		
Lactato de metilo (1) + metanol (2)					
-0.054416	0.000391	0.000663	0.000143		
0.017011	-0.000401	-0.000374	-0.000051	0.129	0.0032
0.020577	-0.001749	-0.000214	-0.000053		
Lactato de metilo (1) + etanol (2)					
0.250136	0.002880	0.000263	-0.000657		
-0.040394	0.002838	0.000488	0.000135	0.130	0.0261
-0.028825	-0.004205	0.000323	0.000079		
Lactato de etilo (1) + metanol (2)					
0.013626	0.000334	0.001079	-0.000042		
0.002805	-0.001059	0.000255	-0.000010	0.129	0.0071
-0.004627	-0.000185	-0.000018	0.000016		
Lactato de etilo (1) + etanol (2)					
-0.032715	0.001245	0.001430	0.000079		
0.038664	-0.001007	-0.000247	-0.000109	0.128	0.0043
-0.011010	-0.001974	0.000134	0.000033		

Asimismo puede utilizarse esta correlación para obtener el equilibrio líquido-vapor en otras condiciones experimentales, hemos realizado los cálculos a dos temperaturas (343,15 K y 373,15 K) y a dos presiones (40,0 kPa y 70,0 kPa). En las figuras 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16 se muestran los resultados obtenidos.

En las Figuras 1 hasta 8 se representan los diagramas $p-x_I-y_I$ y $T-x_I-y_I$ para el equilibrio líquido-vapor de las distintas mezclas a las diferentes temperaturas de trabajo junto con su correspondientes curvas de ajuste proporcionadas por la ecuación de Wilson.

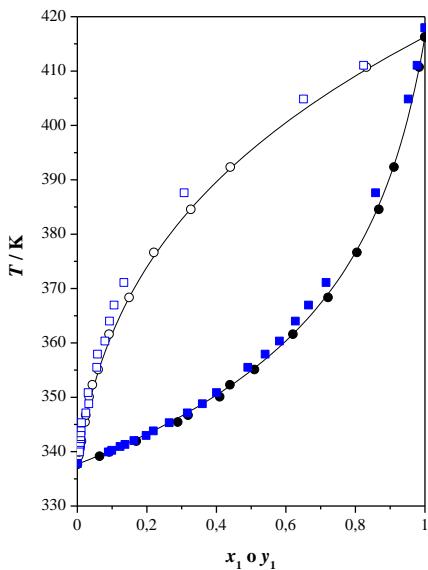


Fig. 1. Diagrama T - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + metanol (2) a $p = 101,325$ kPa: (●,○) experimental; (—) ecuación de Wilson; (■,□) *ref. 5.*

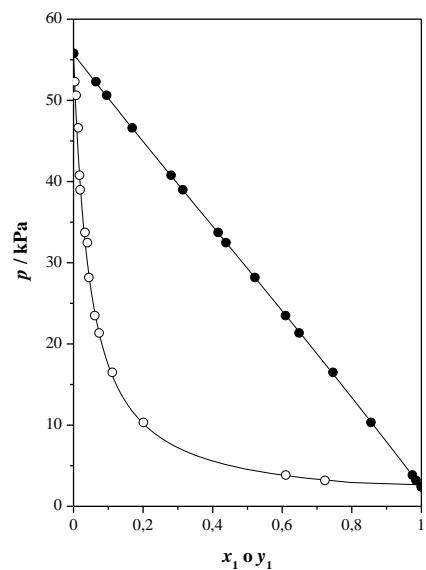


Fig. 2. Diagrama p - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + metanol (2) a $T = 323,15$ K: (●,○) experimental; (—) ecuación de Wilson.

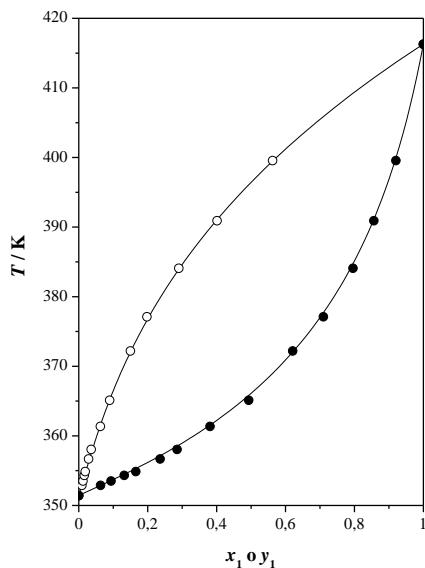


Fig. 3. Diagrama T - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + etanol (2) a $p = 101,325$ kPa: (●,○) experimental; (—) ecuación de Wilson.

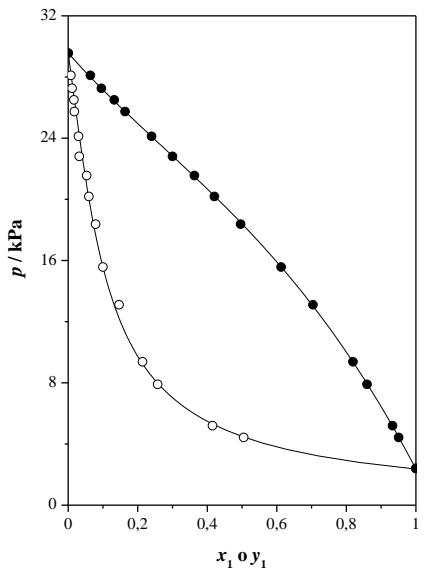


Fig. 4. Diagrama p - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + etanol (2) a $T = 323,15$ K: (●,○) experimental; (—) ecuación de Wilson.

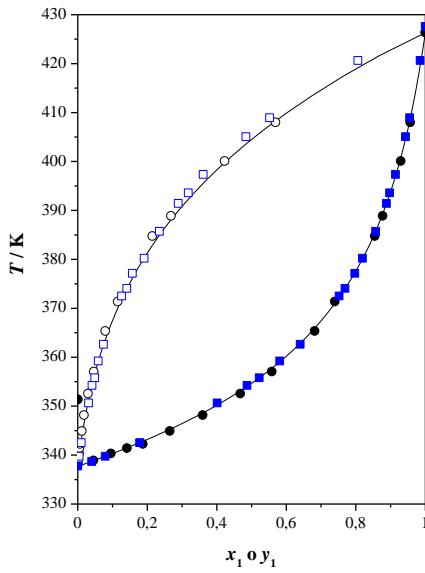


Fig. 5. Diagrama T - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + metanol (2) a $p = 101,325$ kPa: (●,○) experimental; (—) ecuación de Wilson; (■,□) ref. 8.

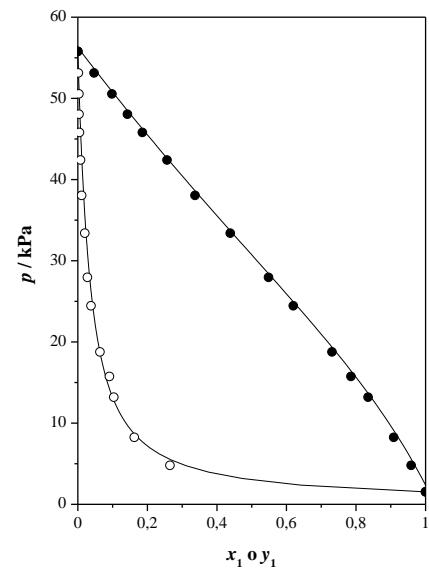


Fig. 6. Diagrama p - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + metanol (2) a $T = 323,15$ K: (●,○) experimental; (—) ecuación de Wilson.

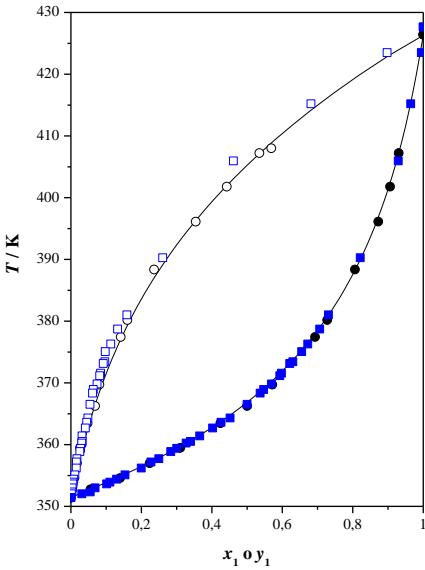


Fig. 7. Diagrama T - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + etanol (2) a $p = 101,325$ kPa: (●,○) experimental; (—) ecuación de Wilson; (■,□) ref. 6.

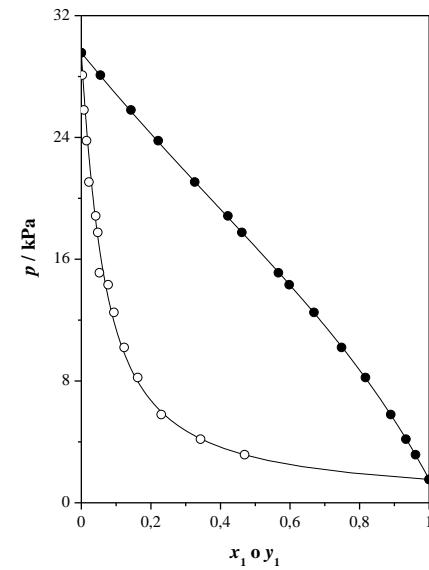


Fig. 8. Diagrama p - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + etanol (2) a $T = 323,15$ K: (●,○) experimental; (—) ecuación de Wilson.

En la siguiente **Tabla 5** se recoge la comparación de nuestros resultados con los encontrados en la literatura

Tabla 5. Comparación con resultados publicados previamente.

Sistema	p / kPa	ΔT / K	Δy
Lactato de metilo + metanol ^a	101.325	0,99	0,0075
Lactato de metilo + etanol ^b	101.325	0,28	0,0062
Lactato de etilo + etanol ^c	101.325	0,27	0,0145

^a Ref. 5, ^b Ref. 8, ^c Ref. 6.

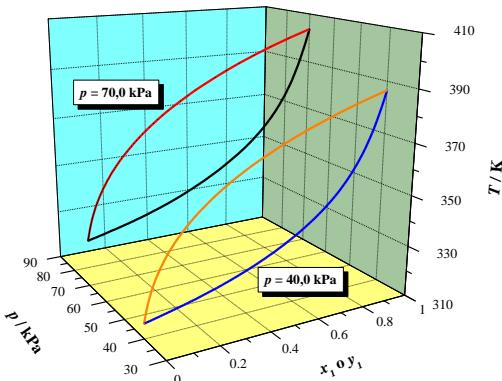


Figura 9. Diagramas T - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + metanol (2) a $p = 40,0$ kPa y $70,0$ kPa calculados mediante la ecuación 12.

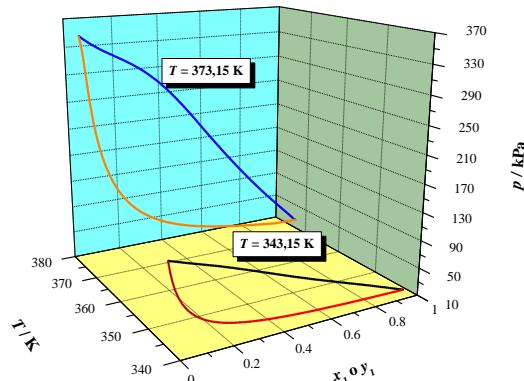


Figura 10. Diagramas p - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + metanol (2) a $T = 343,15$ K y $373,15$ K calculados mediante la ecuación 12.

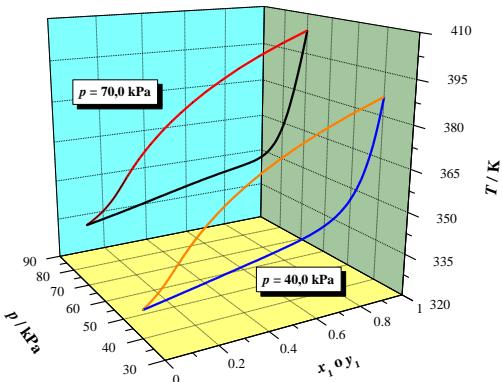


Figura 11. Diagramas T - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + etanol (2) a $p = 40,0$ kPa y $70,0$ kPa calculados mediante la ecuación 12.

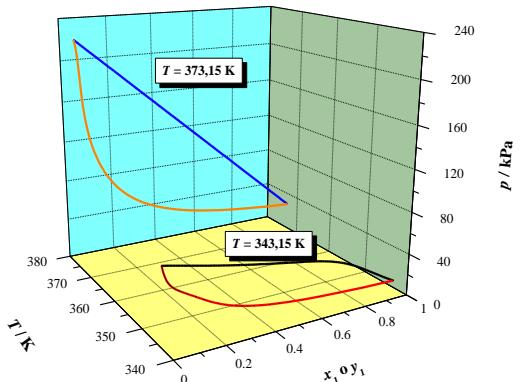


Figura 12. Diagramas p - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + etanol (2) a $T = 343,15$ K y $373,15$ K calculados mediante la ecuación 12.

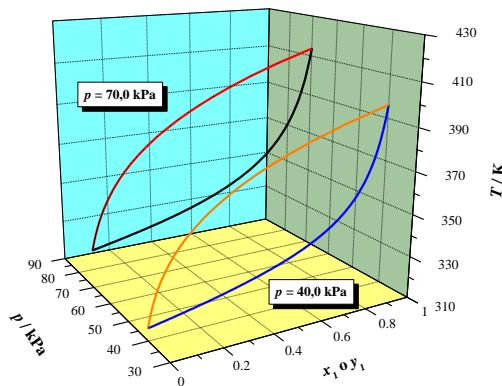


Figura 13. Diagramas T - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + metanol (2) a $p = 40,0$ kPa y $70,0$ kPa calculados mediante la ecuación 12.

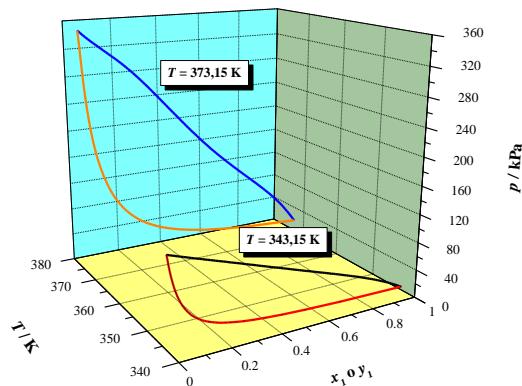


Figura 14. Diagramas p - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + metanol (2) a $T = 343,15$ K y $373,15$ K calculados mediante la ecuación 12.

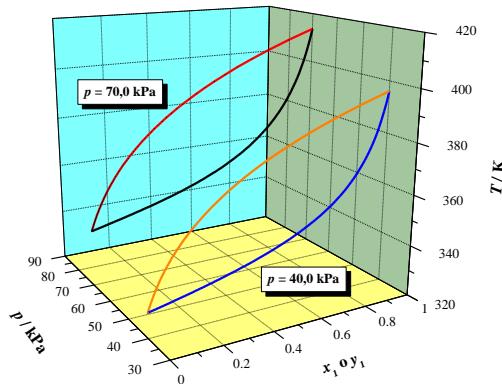


Figura 15. Diagramas T - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + etanol (2) a $p = 40,0$ kPa y $70,0$ kPa calculados mediante la ecuación 12.

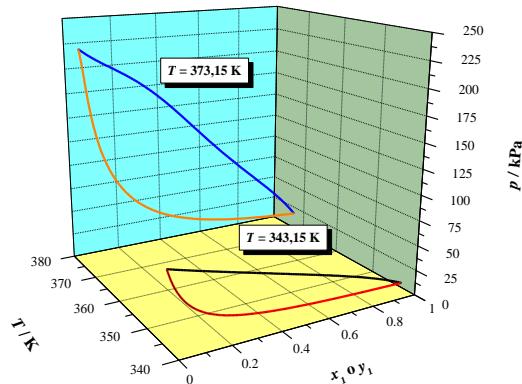


Figura 16. Diagramas p - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + etanol (2) a $T = 343,15$ K y $373,15$ K calculados mediante la ecuación 12.

5.3.Discusión de los resultados

La desviación de un sistema respecto del comportamiento ideal es debido a diversos factores tanto estructurales como energéticos. Los factores estructurales están relacionados con las diferencias en tamaño y forma de los componentes de la mezcla. Por otro lado, los factores energéticos tienen su origen en el debilitamiento o la desaparición de las interacciones presentes en los componentes puros debido a la presencia de los otros componentes, así como a la aparición de nuevas interacciones en el momento en que se ponen en contacto los distintos constituyentes de la mezcla.

Una desviación negativa de un sistema con respecto a la idealidad, reflejada en coeficientes de actividad menores que la unidad, se debe a que las interacciones que se establecen entre las moléculas de los diversos componentes en el proceso de mezcla son mayores que las existentes entre las moléculas antes de la mezcla. Cuando los coeficientes de actividad son mayores que la unidad se dice que el sistema se desvía positivamente del comportamiento ideal, en este caso la ruptura de las interacciones existentes en los componentes puros prevalece sobre las nuevas interacciones entre los componentes de la mezcla.

En los sistemas aquí estudiados los coeficientes de actividad son ligeramente mayores que la unidad por lo tanto pequeñas desviaciones positivas de la idealidad. Siendo la mezcla metil lactato + metanol la que muestra las menores desviaciones. Puesto que en todos los casos se mezcla un lactato de alquilo con un alcohol y ambas moléculas presentan grupos OH, el debilitamiento durante el proceso de mezcla de los enlaces por puente de hidrógeno presentes en las moléculas de los componentes puros se compensa con la formación de nuevos enlaces de hidrógeno entre las moléculas de los componentes del sistema.

5.4.Método UNIFAC

Durante la realización de este TFM se ha utilizado un método para predecir el comportamiento del equilibrio líquido-vapor de las diferentes mezclas estudiadas, el método utilizado ha sido el método UNIFAC.

El método UNIFAC (Universal Functional-group Activity Coefficients) fue desarrollado inicialmente por Fredenslund¹⁹ y colaboradores. La idea principal de un método de contribución de grupos es que una molécula se puede considerar como la

suma de todos los grupos que la constituyen. En este caso se ha usado el método UNIFAC modificado¹⁹ (Dortmund) propuesto por Gmehling, y colaboradores. Este método se desarrolló para la predicción del equilibrio líquido-vapor, de puntos azeotrópicos y coeficientes de actividad a dilución infinita. Las ventajas del modelo modificado es que realiza una mejor descripción de la dependencia con la temperatura, del comportamiento en la región más diluida y, además, puede ser aplicado para sistemas constituidos por moléculas con diferencias de tamaño considerables.

Aquí se modifica la parte combinatorial con respecto al modelo original y se introduce la dependencia con la temperatura de los parámetros de interacción entre grupos, y a su vez introduce nuevos grupos como el de los alkanos cíclicos. Al igual que ocurre con el modelo original, el coeficiente de actividad es la combinación de una parte combinatorial y otra parte residual. La parte combinatorial describe el tamaño molecular y las diferencias en cuanto a las formas de las distintas moléculas constituyentes del sistema. Estos conceptos se cuantifican a través de las áreas (q_i) y volúmenes (r_i) relativos de van der Waals. Por otro lado, la parte residual se relaciona con las interacciones moleculares.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (16)$$

La parte combinatorial posee la siguiente expresión matemática.

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V'_i + \ln V'_i - 5q_i \left(1 - \frac{v_i}{F_i} + \ln \left(\frac{v_i}{F_i} \right) \right) \quad (17)$$

donde el parámetro V'_i es el valor de V_i modificado empíricamente, V_i es una propiedad auxiliar del componente i (fracción de volumen/fracción molar) y F_i es otra propiedad auxiliar (fracción área/fracción molar). Se pueden obtener mediante las siguientes ecuaciones.

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (18)$$

$$r_i = \sum_{v_k^{(i)}} R_k \quad (19)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (20)$$

$$q_i = \sum_{v_k^{(i)}} Q_K \quad (21)$$

donde $\nu_k^{(i)}$ es el número de subgrupos k en la molécula i , y Q_k es el área relativa de van der Waals del subgrupo k . La parte residual se calcula de la siguiente manera.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (22)$$

Γ_k es el coeficiente de actividad residual del grupo k en la mezcla y $\Gamma_k^{(i)}$ es el coeficiente de actividad residual del grupo k en la sustancia pura.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (23)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (24)$$

$$X_m = \frac{\sum_j \nu_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n \nu_n^{(j)} x_j} \quad (25)$$

donde θ_m es la fracción de superficie del grupo m en la fase líquida, X_m es la fracción molar del grupo m en la fase líquida, $\nu_k^{(i)}$ es el número de grupos de tipo k en la molécula i , Ψ_{nm} es una forma de interpretar la interacción entre los grupos n y m (depende de la temperatura).

$$\Psi_{nm} = \exp \left(- \frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T} \right) \quad (26)$$

En esta última ecuación matemática, a_{nm} , b_{nm} y c_{nm} son los parámetros de interacción entre los grupos n y m , y T es la temperatura absoluta

Para comprobar la exactitud de las predicciones realizadas se realizaron los cálculo de las desviaciones medias de la presión, de la temperatura y de la composición de la fase vapor existente entre los valores experimentales y los calculados mediante el método de predicción. Los resultados se muestran en la Tabla 6 y en las Figuras del 17 a 24.

Tabla 6. Predicciones del método UNIFAC.

Sistema	Condiciones experimentales	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta p / \text{kPa}$	Δy
Lactato de metilo + metanol	$p = 101,325 \text{ kPa}$	2,26		0,0179
	$T = 323,15 \text{ K}$		0,92	0,0075
Lactato de metilo + etanol	$p = 101,325 \text{ kPa}$	1,03		0,0079
	$T = 323,15 \text{ K}$		1,28	0,0192
Lactato de etilo + metanol	$p = 101,325 \text{ kPa}$	2,52		0,0170
	$T = 323,15 \text{ K}$		2,18	0,0162
Lactato de etilo + etanol	$p = 101,325 \text{ kPa}$	1,58		0,0110
	$T = 323,15 \text{ K}$		0,84	0,0149
Promedio	$p = 101,325 \text{ kPa}$	1,85		0,0135
	$T = 323,15 \text{ K}$		1,30	0,0145

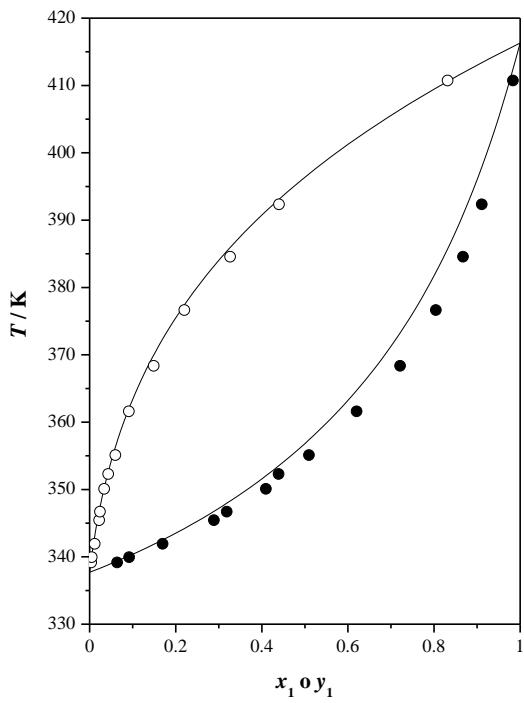


Fig. 17. Diagrama T - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + metanol (2) a $p = 101.325$ kPa: (●,○) experimental; (—) UNIFAC.

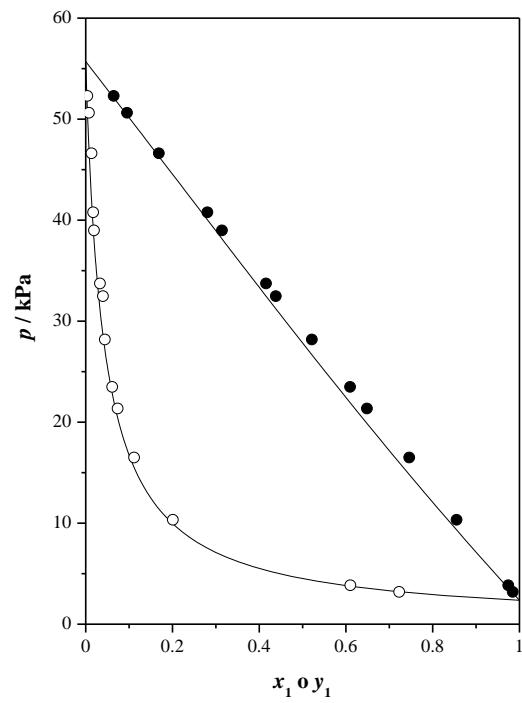


Fig. 18. Diagrama p - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + metanol (2) a $T = 323,15$ K: (●,○) experimental; (—) UNIFAC.

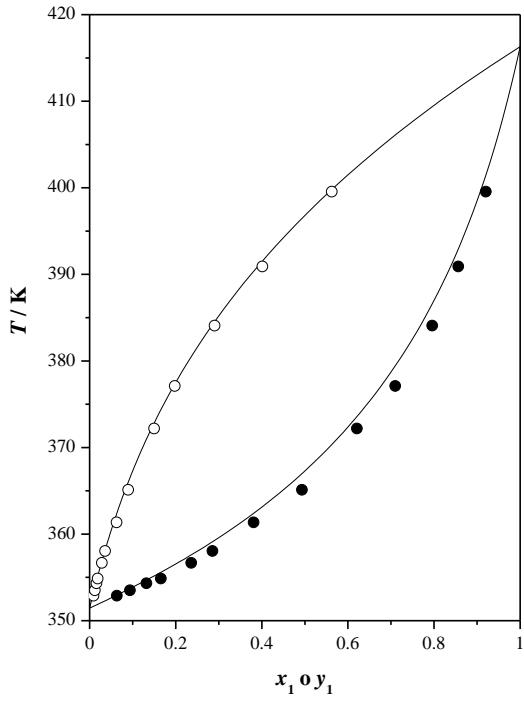


Fig. 19. Diagrama T - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + etanol (2) a $p = 101.325$ kPa: (●,○) experimental; (—) UNIFAC.

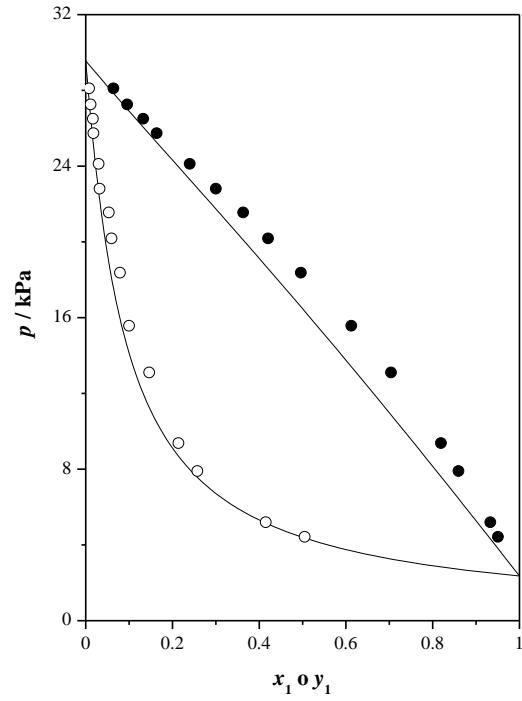


Fig. 20. Diagrama p - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + etanol (2) a $T = 323,15$ K: (●,○) experimental; (—) UNIFAC.

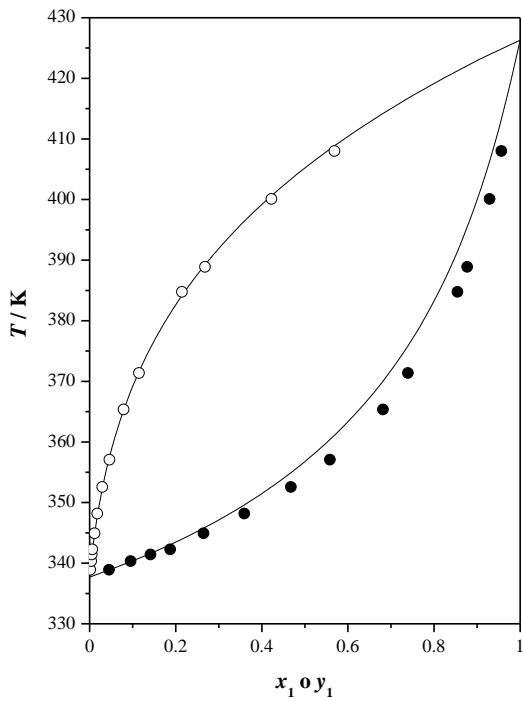


Fig.21. Diagrama T - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + metanol (2) a $p = 101.325$ kPa: (●,○) experimental; (—) UNIFAC.

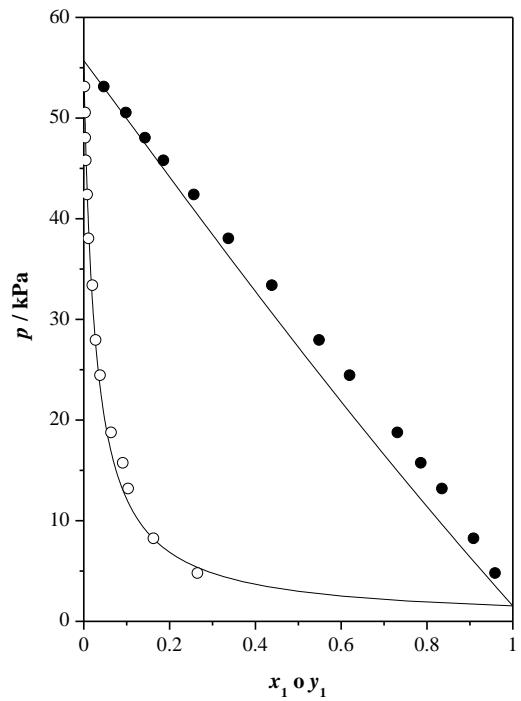


Fig.22. Diagrama p - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + metanol (2) a $T = 323,15$ K: (●,○) experimental; (—) UNIFAC.

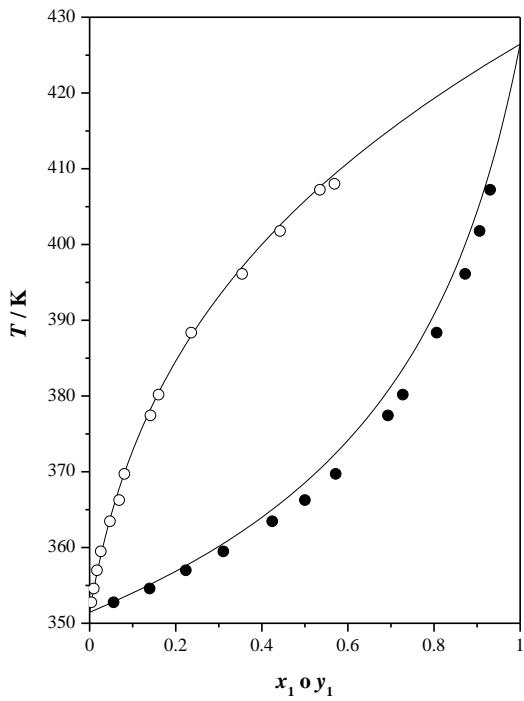


Fig. 23. Diagrama T - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + etanol (2) a $p = 101.325$ kPa: (●,○) experimental; (—) UNIFAC.

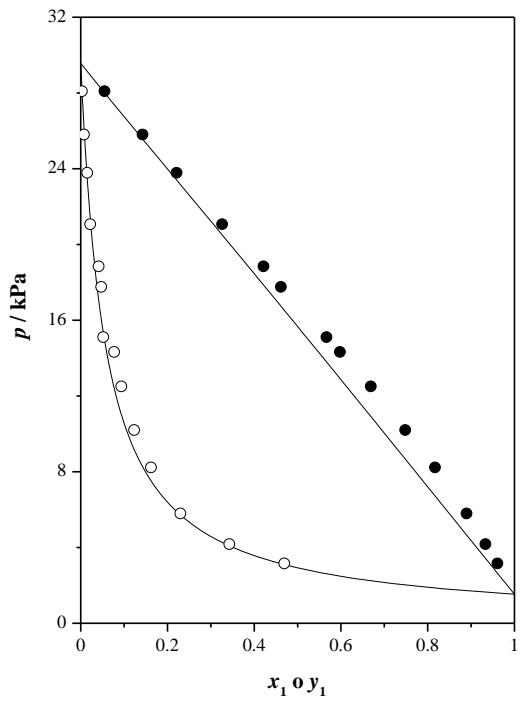


Fig. 24. Diagrama p - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + etanol (2) a $T = 323,15$ K: (●,○) experimental; (—) UNIFAC.

El método UNIFAC predice razonablemente bien el equilibrio líquido-vapor de los sistemas estudiados tanto en condiciones isobáricas como isotermas. El promedio de las desviaciones en temperatura y presión son respectivamente 1,85 K y 1,30 kPa. El método predice valores menores para la temperatura de equilibrio que los obtenidos experimentalmente y consecuentemente valores más elevados para la presión de equilibrio.

Los mejores resultados se obtienen para el sistema lactato de etilo + etanol con una desviación media de la presión de 0,84 kPa y de la composición de la fase vapor de 0,0149. En la situación opuesta se encuentra el sistema lactato de etilo + metanol ya que presenta una desviación media de la presión igual a 2,18 kPa y de la composición de la fase vapor de 0,0162.

En el caso de condiciones isobáricas el sistema mejor predicho es lactato de metilo + etanol presentando una desviación media de la temperatura y de composición de la fase vapor.

6. Conclusiones

En este Trabajo Fin de Master se ha llevado a cabo el estudio de los equilibrios líquido-vapor en distintas condiciones experimentales (p constante o T constante) de las mezclas binarias constituidas por lactato de metilo o lactato de etilo y metanol o etanol. Los datos experimentales se han correlacionado mediante la ecuación de Wilson y se han representado los correspondientes diagramas presión-composición y temperatura composición obtenidos los coeficientes de actividad.

Haciendo uso de la ecuación de Wilson obtenemos los coeficientes de actividad. Estos coeficientes de actividad resultan ser ligeramente mayores que la unidad, es decir, los sistemas muestran pequeñas desviaciones positivas de la idealidad. Estas desviaciones son consecuencia de que el establecimiento de puentes de hidrógeno entre los componentes de la mezcla compensa el debilitamiento de esas interacciones en los respectivos componentes puros.

Asimismo se ha ensayado la utilización de una ecuación de tipo Redlich-Kister para la correlación global de los datos del equilibrio líquido-vapor con resultados excelentes.

A parte de la determinación experimental del equilibrio líquido-vapor para los distintos sistemas, también se han realizado las predicciones del equilibrio de fases mediante el método UNIFAC. La comparación entre los datos experimentales y los predichos por el método indican que éste proporciona unas predicciones no del todo satisfactorias.

7. Bibliografía

1. Santiago Aparicio, R. A. The green solvent ethyl lactate: an experimental and theoretical. *Green Chemistry* , 65–78. 2009.
2. Aparicio, S. and Alcalde, R. (2009). Insights into the Ethyl Lactate + Water Mixed Solvent. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(43), pp.14257-14269.
3. Pereira, C., Silva, V. and Rodrigues, A. (2011). Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review. *Green Chemistry*, 13(10), p.2658.
4. Aparicio, S. (2007). Computational Study on the Properties and Structure of Methyl Lactate. *J. Phys. Chem. A*, 111(21), pp.4671-4683.
5. M.T. Sanz, B. Calvo, S. Beltrán, J.L. Cabezas. Vapor–liquid equilibria at (33.33, 66.66, and 101.33) kPa, and densities at 298.15 K for the system methanol + methyl lactate. *J. Chem. Eng. Data*, 47 (2002), pp. 1003–1006
6. Pena-Tejedor, S.; Murga, R.; Sanz, M. T.; Beltran, S. Vapor liquid equilibria and excess volumes of the binary systems ethanol + ethyl lactate, isopropanol + isopropyl lactate and n-butanol + n-butyl lactate at 101.325 kPa *Fluid Phase Equilib.*, 2005, 230, 197-203
7. Vu, D. T.; Lira, C. T.; Asthana, N. S.; Kolah, A. K.; Miller, D. J. Vapor-Liquid Equilibria in the Systems Ethyl Lactate + Ethanol and Ethyl Lactate + Water *J. Chem. Eng. Data*, 2006, 51, 1220-1225.
8. Resa, J.M.; Cepeda, E. A.; Goenaga, J.M.; Ramos, A.; Aguirre, S.; Urbano, C. Density, Refractive Index, Speed of Sound at 298.15 K, and Vapor–Liquid Equilibrium at 101.3 kPa for Binary Mixtures of Methanol + Ethyl Lactate and 1-Propanol + Ethyl Lactate, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55 (2), pp 1017–1021

9. G. Wilson, "Vapor-Liquid Equilibrium. 11. New Expression for Excess Free Energy of Mixing," *Journal of the American Chemical Society* 86, (1964): 127–130.
10. N. Silverman and D. P. Tassios, "Prediction of Multicomponent Vapor Liquid Equilibrium with the Wilson Equation - Effect of the Minimization Function and of the Quality of Binary Data," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 23, (1984): 586–589
11. S. Villa, R. Garriga, P. Pérez, M. García and J.A. González, "Thermodynamics of Mixtures with Strongly Negative Deviations from Raoult's Law Part 9. Vapor-Liquid Equilibria for the System 1-Propanol plus Di-N-Propylamine at Six Temperatures between 293.15 and 318.15 K," *Fluid Phase Equilibria* 231, (2005): 211–220.
12. J. M. Smith, H. C. van Ness and, M.M. Abbott, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 5 th (New York: McGraw-Hill, 1996).
13. Rackett H. G. Equation of state for saturated liquids. *J. Chem. Eng. Data* 15 (1970) 514-517.
14. Tsonopoulos, C; Dymond, J,H. Second virial coefficients of normal alkanes, linear 1-alkanols (and water), alkyl ethers, and their mixtures *Fluid Phase Equilib.* 133 (1997) 11-34.
15. Tsonopoulos, C. Empirical correlation of second virial coefficients *AIChE J.* 20 (1974) 263-272.
16. Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons Carl L. Yaws 2nd Edition 2014 Elsevier Oxford
17. J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification, Techniques of Chemistry*, Vol. II, 4th Edition, Wiley/Interscience, New York, 1986.
18. Lomba, L.; Giner, B.; Zuriaga, E.; Gascon, I.; Lafuente, C. Thermophysical Properties of Lactates *Thermochim. Acta*, 2014, 575, 305-312.
19. A. Fredenslund, R. L. Jones, and J. M. Prausnitz, "Group-Contribution Estimation of Activity-Coefficients in Nonideal Liquid-Mixtures," *Aiche Journal* 21, (1975): 1086–1099.
20. J. Gmehling, J. Li, and M. Schiller, "A Modified Unifac Model .2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties," *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32, (1993): 178–193.