

Estudio termofísico de sistemas líquidos conteniendo un disolvente procedente de la biomasa

Trabajo fin de grado

Autor: **Alberto Latorre Irigoyen**



Título: Estudio termofísico de sistemas líquidos conteniendo un disolvente procedente de la biomasa

Autor: Alberto Latorre Irigoyen

Director: Dr. Carlos Lafuente Dios

Departamento: Química Física

Lugar de realización: Laboratorio del grupo de investigación Platón

Fecha de deposición: 14 de Septiembre de 2017

ÍNDICE

1. Resumen.....	Pág 4
1.1. Abstract.....	Pág 4
2. Introducción.....	Pág 5
3. Objetivos.....	Pág 6
4. Parte experimental.....	Pág 6
4.1. Reactivos.....	Pág 6
4.2. Ebulómetro.....	Pág 7
4.3. Procedimiento.....	Pág 8
4.4. Densímetro.....	Pág 9
5. Resultados y discusión.....	Pág 10
5.1. Ecuación de Wilson.....	Pág 10
5.2. Test de consistencia.....	Pág 13
5.3. Discusión de los resultados.....	Pág 17
5.4. Método UNIFAC.....	Pág 18
6. Conclusiones.....	Pág 26
7. Bibliografía.....	Pág 26

1. RESUMEN

El uso de disolventes va ligado a la industria química y es lógico pensar que en los próximos años aumente la demanda de disolventes puesto que cada vez se producen más productos químicos para cubrir las necesidades de las sociedades modernas. No obstante, muchos disolventes presentan el problema de que son contaminantes y por eso se regula su uso, imponiendo cada vez restricciones más exigentes. Para solucionar estos problemas se están investigando disolventes que no sean perjudiciales para el medio ambiente como son los líquidos iónicos, los fluidos supercríticos y algunos derivados de fuentes naturales (derivados de la biomasa).

A lo largo de este trabajo de fin de grado se estudiará el estudio del equilibrio líquido-vapor en condiciones isobáricas e isotérmicas de varias mezclas de dos componentes. Uno de estos componentes será un compuesto derivado de la biomasa (lactato de metilo o lactato de etilo) y el otro un alcohol de cadena corta (1-propanol o 1-butanol).

Además, evaluaremos un método de predicción del equilibrio líquido-vapor (UNIFAC) comparando los datos obtenidos experimentalmente con los resultados obtenidos con el método UNIFAC.

1.1 Abstract

The use of solvents is tied to the chemical industry and it is logical to assume that in the coming years the demand for solvents will increase as more and more chemicals are produced to meet the moderns societies's needs. However, many solvents present a problem in that they are pollutants and their use is therefore regulated with restrictions increasingly restricted. That is why we are investigating solvents that are not harmful to the enviroment such as ionic liquids, supercritical fluids and some derived from natural sources (derived from biomass).

Throughout this final paper, we will study the liquid-vapor equilibrium under isobaric and isothermal conditions of several mixtures of two components. One of these components will be a compound derived from biomass (methyl lactate or ethyl lactate) and the other a short-chain alcohol (1-propanol or 1-butanol).

In addition, we will evaluate a liquid-vapor equilibrium prediction method (UNIFAC), comparing the predicted data with the data obtained experimentally.

2. INTRODUCCIÓN

Los disolventes tienen un papel vital en la industria química ya que resultan indispensables en reacciones químicas, procedimientos de separación y purificación de productos, como portadores de productos, en el lavado y limpieza y en las operaciones de transferencia de calor o de masa. En el pasado, no se tuvo en cuenta los posibles problemas medioambientales que los disolventes podían causar a la hora de escoger uno, lo que condujo a serios problemas medioambientales como la contaminación de aguas. Por ello en la actualidad se han llevado a cabo una serie de regulaciones internacionales que obligan a elegir procesos, reactivos y disolventes que no sean perjudiciales con el medio ambiente; lo que se denomina como química verde.^{1,2,3} Se han desarrollado numerosos disolventes "verdes", pero cabe destacar los fluidos supercríticos y líquidos iónicos como los más usados y es por ello por lo que muchos científicos han estudiado sus propiedades y aplicaciones. Actualmente está surgiendo disolventes de origen biológico como alternativa a estas dos familias de disolventes. La familia de los ésteres de lactato alberga una gran variedad de compuestos que no son tóxicos y son alta y fácilmente biodegradables. Se pueden obtener a partir de materias primas como los hidratos de carbono, lo que unido a los recientes desarrollos de nuevos procesos de purificación ha conducido a una disminución considerable de su valor y además si tenemos en cuenta que debido a su grupo éster se comportan como excelentes disolventes son una importante alternativa a los disolventes perjudiciales utilizados en la industria.

Los ésteres de lactato se obtienen mediante la esterificación del ácido láctico con el correspondiente alcohol. Una vez acaba la reacción, es necesario realizar una destilación para purificar el producto y los datos del equilibrio líquido-vapor de los correspondientes reactivos son de gran utilidad para el diseño eficiente de las columnas de destilación. Tal es su importancia, que el lactato de etilo, uno de los ésteres de lactato estudiado, se está investigando su uso como disolvente "verde" en la desorción de los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) de suelos contaminados.⁴

En este trabajo de fin de grado se ha estudiado 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 1-propanol y 1-butanol.

En la revisión bibliográfica sólo se ha encontrado datos para el equilibrio líquido-vapor en condiciones isobáricas ($p = 101,325$ kPa) para el sistema lactato de etilo + 1-propanol.^{5,6}

3. OBJETIVOS

Afianzar al alumno como químico es el principal objetivo de este trabajo de fin de grado. Este trabajo fin de grado permite al alumno:

- Obtener e interpretar datos termodinámicamente relevantes.
- Aplicar los conocimientos teóricos y prácticos adquiridos a lo largo del grado.
- Seguir ampliando dichos conocimientos mediante el manejo de equipos y programas científicos especializados.
- Redactar una memoria del trabajo realizado.
- Exponer públicamente dicha memoria.

Además de estos objetivos generales, este TFG persigue los siguientes objetivos científicos:

- Estudiar el comportamiento termodinámico de varios sistemas binarios formados por un compuesto derivado de la biomasa (metil lactato y etil lactato) y un alcohol de cadena corta (1-propanol y 1-butanol).
- Determinar los equilibrios líquido-vapor de dichos sistemas binarios en distintas condiciones experimentales.
- Representar los correspondientes diagramas de equilibrio líquido-vapor (T - x_1 - y_1 y p - x_1 - y_1).
- Correlacionar los coeficientes de actividad con la composición de la fase líquida.
- Evaluar la eficacia de un método predictivo de los equilibrios líquido-vapor de sistemas binarios.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos

En la tabla 1 se recoge información acerca de los líquidos utilizados en este estudio. La pureza viene dada por el fabricante de acuerdo con los análisis por cromatografía gaseosa. Por otro lado, el contenido en agua se ha determinado mediante una valoración Karl-Fischer, haciendo uso de un valorador automático Crison KF 1S-2B.

Tabla1. Procedencia y pureza de los compuestos utilizados.

Compuesto	Fuente	Pureza / % masa	Contenido en agua / ppm
Lactato de metilo	TCI	99,7	265
Lactato de etilo	Sigma-Aldrich	99,7	230
1-Propanol	Sigma-Aldrich	99,8	200
1-Butanol	Sigma-Aldrich	99,9	195

4.2. Ebulómetro

Para determinar el equilibrio líquido-vapor de los sistemas estudiados se ha utilizado un ebulómetro de recirculación de ambas fases Fischer-Labodest cuyas principales características son:

- Es un método dinámico.
- La máxima temperatura de trabajo del ebulómetro es de 523.15 K.
- Tiene un amplio rango de presiones de trabajo comprendido entre 0.5 y 400 kPa.
- El instrumento consta de una bomba Cottrell.
- El equipo está equipado con dos termómetros de precisión F25 (Automatic Systems Laboratories) provistos de sondas de platino con una precisión de medida de la temperatura de $\pm 10^{-2}$ K.
- Para medir la presión del sistema, el instrumento hace uso de un transductor Digiquartz 735-215A-102 (Paroscientific), con una precisión en la medida de la presión de $\pm 10^{-3}$ kPa.
- Para facilitar que la fase vapor condense se utiliza un baño termostático Lauda RE-110.
- Para trabajar a presiones reducidas, el equipo está conectado a una bomba de vacío. Asimismo también esta acoplado a un reservorio de aire para amortiguar los cambios de presión.



Figura 1. Ebulómetro de recirculación Fischer-Labodest.

4.3. Procedimiento

Se introduce la mezcla binaria con ayuda de un embudo en una vasija de 200 ml de capacidad aproximadamente. Se cierra herméticamente y la vasija se sumerge en un baño de aceite de silicona para calentar la mezcla de manera homogénea. Cuando la mezcla comience a hervir, ascenderá en forma de vapor a través de un embudo invertido situado en la parte superior de la vasija hasta llegar a una espiral colocada en la zona superior de la bomba Cotrell donde se separarán ambas fases. Dicha bomba se encuentra recubierta por una camisa de vidrio en su interior y por una manta calefactora eléctrica en su exterior para que no se produzca la condensación de la fase vapor.

Para medir la temperatura de equilibrio de las dos fases se utiliza un termómetro situado cerca de la bomba Cotrell en contacto con ambas fases. Al realizar el experimento en condiciones isotérmicas e isobáricas, los datos de interés son las temperaturas y presiones de equilibrio cuando se alcanzan una presión y una temperatura dada respectivamente.

En condiciones isotermas se va modificando la presión del sistema con ayuda de la bomba de vacío y de las llaves del reservorio de aire hasta obtener la temperatura requerida. Una vez se haya alcanzado la temperatura óptima y el sistema esté estable dejamos la mezcla recirculando durante 45 minutos aproximadamente. A continuación anotamos los valores experimentales de presión y temperatura y extraemos las dos fases (la fase vapor se condensa al salir de la bomba) para determinar su composición. A la hora de obtener tanto la fase líquida como la fase vapor nos ayudamos de dos válvulas electromagnéticas y de diversas llaves de igualación de presión. Ambas fases se recogen en dos ampollas de vidrio.

Al trabajar en condiciones isobáricas se cambia la temperatura del baño hasta que la mezcla hierva a la presión fijada. Una vez alcanzada esta situación se deja recircular la muestra 45 minutos. El resto del procedimiento es el descrito anteriormente.

A la hora de determinar la composición de ambas fases el procedimiento es el mismo para los dos casos. Se determina la densidad de la muestra a una determinada temperatura ($T = 298,15$ K, en nuestro caso) y haciendo uso de una recta de calibrado densidad-composición⁷ se calcula la composición de la fase.

Cuando acabemos de medir una mezcla con una composición determinada procederemos a cambiar su composición para realizar la siguiente medida. Para ello retiramos parte de mezcla de la vasija e introducimos una cantidad similar de uno de los componentes puros de la mezcla.

Para llevar a cabo esta operación se aislará el ebullómetro del resto del equipo utilizando las llaves correspondientes.

Las incertidumbres en la determinación de la presión y temperatura de equilibrio son respectivamente, 0,05 kPa y 0.02 K; la incertidumbre en la determinación de la composición, fracción molar, de las fases en equilibrio es 0,002.⁸

Periódicamente se chequea el correcto funcionamiento del equipo midiendo un sistema de referencia, por ejemplo benceno-ciclohexano.⁹

4.4. Densímetro

La medida de las densidades de las muestras de las fases líquida y vapor se realiza en un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA 5000. Las principales características de este equipo son:

- Se puede determinar la densidad tanto de líquidos como de gases.
- El rango de medida de densidad es $0-3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
- El sistema dispone de un termostato Peltier incorporado que hace que la temperatura en el interior del equipo se mantenga constante en 10^{-3} K .

Un solo ajuste del equipo a $T = 293,15 \text{ K}$ con aire seco y agua bidestilada permite la medida en todo el rango de temperaturas. La incertidumbre en la medida de la densidad es $5 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$.



Figura 2. Densímetro Anton Paar DMA-5000.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A la hora de realizar el estudio del equilibrio líquido-vapor se compara los resultados obtenidos con los que hubiésemos obtenido si la mezcla fuese una mezcla ideal. La diferencia de entre estos resultados viene dada por los coeficientes de actividad.

Por tanto, se correlacionaran los coeficientes de actividad con la composición mediante una ecuación apropiada y se obtendrán los diagramas temperatura (presión) vs composición de la fase líquida o vapor.

5.1. Ecuación de Wilson

Mediante la ecuación de Wilson¹⁰ correlacionamos los coeficientes de actividad con la composición y la temperatura. Las expresiones para los coeficientes de actividad de una mezcla binaria son:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (1)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{21}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (2)$$

Los parámetros Λ_{12} y Λ_{21} vienen dados:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^o}{V_1^o} \exp \left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right) \quad (3)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^o}{V_2^o} \exp \left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} \right) \quad (4)$$

donde V_i^o representa el volumen molar del compuesto 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.

Dichos parámetros, $\lambda_{12}-\lambda_{11}$ y $\lambda_{21}-\lambda_{22}$, se obtienen minimizando la siguiente función objetivo.¹¹

$$F = \sum_{i=1}^n \left(\frac{p_{exp} - p_{cal}}{p_{exp}} \right)_i^2 \quad (5)$$

En esta expresión, la presión calculada se obtiene teniendo en cuenta la no idealidad de la fase vapor aplicando el segundo coeficiente del virial y la variación de la energía de Gibbs de los componentes puros respecto a la presión.

$$p_{cal} = \sum_{i=1}^2 x_i y_i p_i^o \exp \left[\frac{(V_i^o - B_{ii})(p - p_i^o) - (1 - y_i)^2 p \delta_{ij}}{RT} \right] \quad (6)$$

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj} \quad (7)$$

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^o es la presión de vapor del compuesto i puro, obtenida experimentalmente, V_i^o es el volumen molar del componente i , B_{ii} es el segundo coeficiente del virial para el componente i y por último B_{ij} es el segundo coeficiente del virial cruzado.

Para calcular las presiones de vapor en el caso de condiciones isobáricas utilizamos las correspondientes ecuaciones de Antoine;^{12,13} mientras que en condiciones isotermas se emplean los valores experimentales. Los volúmenes molares se estiman utilizando la ecuación de Rackett.¹⁴ Finalmente los segundos coeficientes del virial los calculamos utilizando el método de Tsonopoulos.^{15,16,17} Los datos necesarios para realizar estos cálculos se recogen en la tabla 2.

Tabla 2. 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 $T = 323,15$ K, temperaturas de ebullición normales, T_{eb} , y volumen molar a $T = 298,15$ K, V_m .

Compuesto	Lactato de metilo	Lactato de etilo	1-Propanol	1-Butanol
Propiedad				
A	5,9066	6,0006	6,87613	6,54743
B	1236,8	1320,6	1441,705	1338,769
C	173,90	177,27	198,859	177,042
T_c / K	584	588	537,32	563
p_c / bar	40,87	34,39	51,82	44,13
V_c / cm ³ ·mol ⁻¹	0,301	0,354	0,216	0,274
ω	0,554	0,625	0,615	0,590
μ / D	1,8	2,4	1,7	1,8
p / kPa	2,400	1,535		
T_{eb} / K	416,27	426,40		
V_m / cm ³ ·mol ⁻¹	95,7348	114,8736	75,1500	91,9940

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:

$$\Delta p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |p_{exp} - p_{cal}| \quad (8)$$

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

$$\Delta y = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n (|y_{1,exp} - y_{1,cal}| + |y_{2,exp} - y_{2,cal}|) \quad (10)$$

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 temperatura obtenida experimentalmente, T_{cal} es la temperatura 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.

En la tabla 3 se recoge la información relativa al ajuste de los datos experimentales.

Tabla 3. Parámetros de la ecuación de Wilson, $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$, desviaciones de la temperatura, ΔT , o presión, Δp , y composición de la fase vapor Δy .

Condiciones experimentales	$\lambda_{12} - \lambda_{11} /$ kJ·mol ⁻¹	$\lambda_{21} - \lambda_{22} /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta T /$ K	$\Delta p /$ kPa	Δy
Lactato de metilo (1) + 1-propanol (2)					
$p = 101,325$ kPa	392,94	666,68	0,21		0,0034
$T = 323,15$ K	19,65	1840,37		0,028	0,0039
Lactato de metilo (1) + 1-butanol (2)					
$p = 101,325$ kPa	2745,34	-957,38	0,18		0,0041
$T = 323,15$ K	991,66	803,14		0,012	0,0045
Lactato de etilo (1) + 1-propanol (2)					
$p = 101,325$ kPa	2617,14	-547,42	0,18		0,0030
$T = 323,15$ K	1029,93	636,65		0,038	0,0044
Lactato de etilo (1) + 1-butanol (2)					
$p = 101,325$ kPa	993,09	114,15	0,24		0,0030
$T = 323,15$ K	1374,69	340,91		0,025	0,0044

5.2. Test de consistencia

En el estudio del equilibrio líquido vapor existen errores inherentes a la medida que dependen tanto de la instrumentación empleada como de la técnica de la obtención de las medidas. Para considerar válidos los resultados obtenidos es necesario chequear la consistencia termodinámica de los mismos. Existen diversos métodos para realizar esta comprobación, en nuestro caso se ha aplicado el test de consistencia de van Ness,¹⁸ descrito por Fredeslund.¹⁹ En este test se calcula la composición de la fase de vapor a partir de datos de presión, temperatura, composición de la fase líquida y de los coeficientes de actividad.

Los resultados experimentales se consideran termodinámicamente consistentes si la diferencia entre la composición, en fracción molar, de la fase vapor calculada y la experimental, Δy , es menor de 0,01. Todos los sistemas estudiados satisfacen el test de van Ness y pueden ser considerados termodinámicamente consistentes

En los anexos se recogen los datos experimentales junto con los coeficientes de actividad calculados mediante la ecuación de Wilson. En las figuras 3-10 se representan los diagramas $T-x_1-y_1$ y $p-x_1-y_1$ para el equilibrio líquido-vapor de las distintas mezclas en ambas condiciones de trabajo junto con su correspondientes curvas de ajuste proporcionadas por la ecuación de Wilson. Primero se muestran los diagramas isobáricos y a continuación los diagramas isotérmicos.

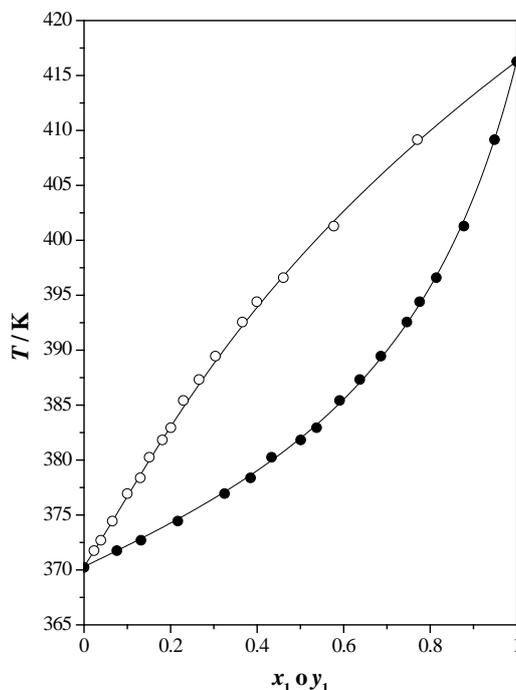


Figura 3. Diagrama $T-x_1-y_1$ del sistema lactato de metilo (1) + 1-propanol (2) a $p = 101,325$ kPa: (●,○) datos experimentales; (—) ecuación de Wilson.

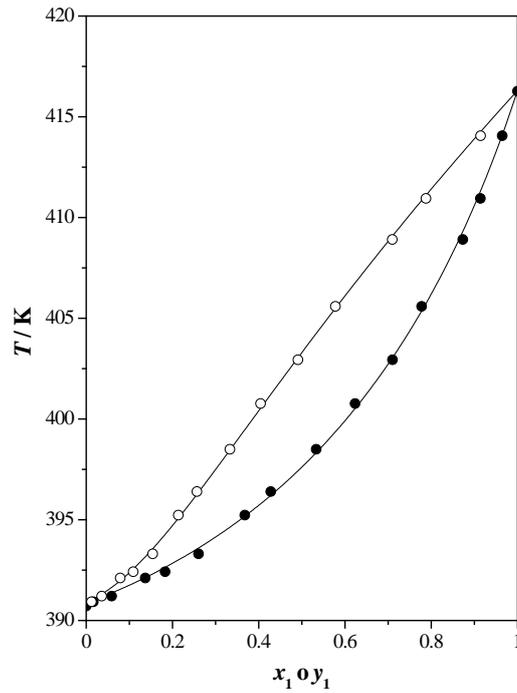


Figura 4. Diagrama T - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + 1-butanol (2) a $p = 101,325$ kPa: (●,○) datos experimentales; (—) ecuación de Wilson.

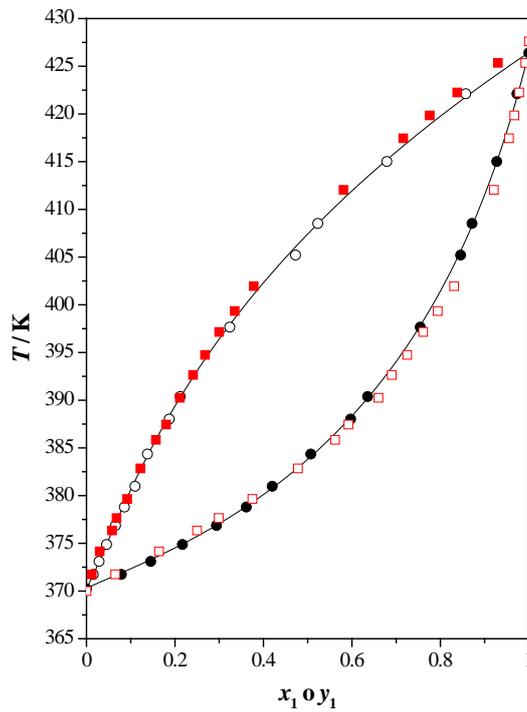


Figura 5. Diagrama T - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + 1-propanol (2) a $p = 101,325$ kPa: (●,○) datos experimentales; (■,□) datos experimentales de Resa et al. [6, 7]; (—) ecuación de Wilson.

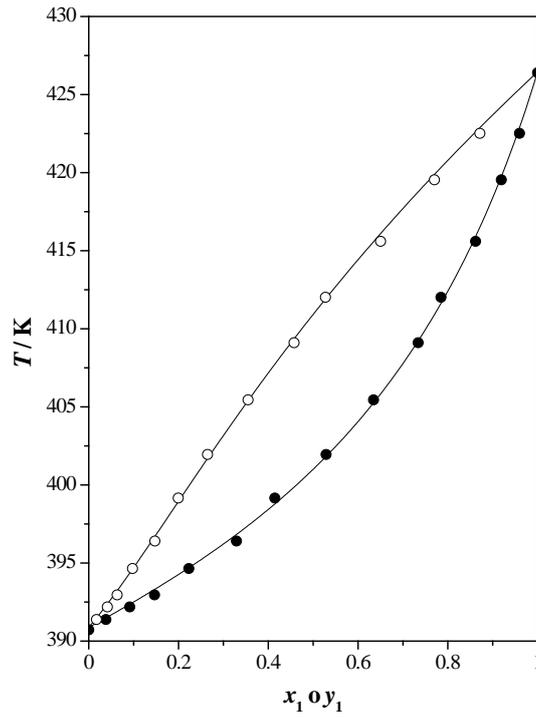


Figura 6. Diagrama T - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + 1-butanol (2) a $p = 101,325$ kPa: (●,○) datos experimentales; (—) ecuación de Wilson.

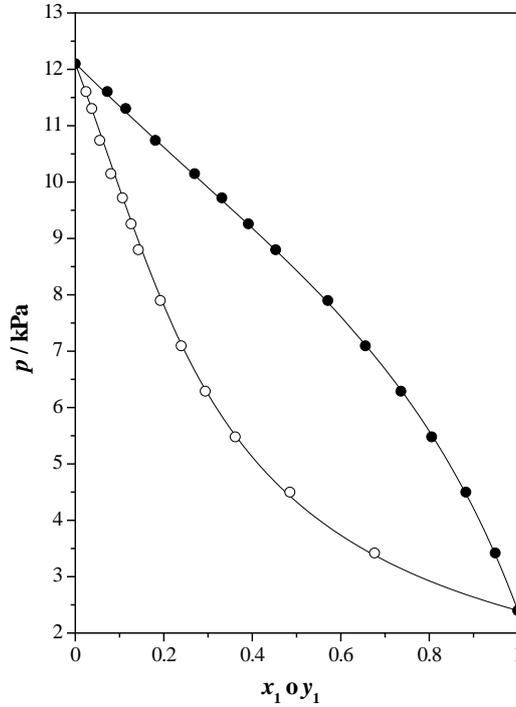


Figura 7. Diagrama p - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + 1-propanol (2) a $T = 323,15$ K: (●,○) datos experimentales; (—) ecuación de Wilson.

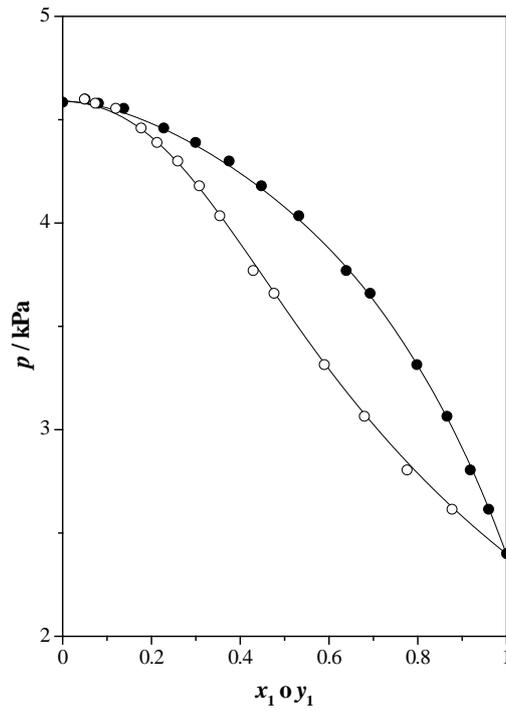


Figura 8. Diagrama p - x_1 - y_1 del sistema lactato de metilo (1) + 1-butanol (2) a $T = 323,15$ K: (●,○) datos experimentales; (—) ecuación de Wilson.

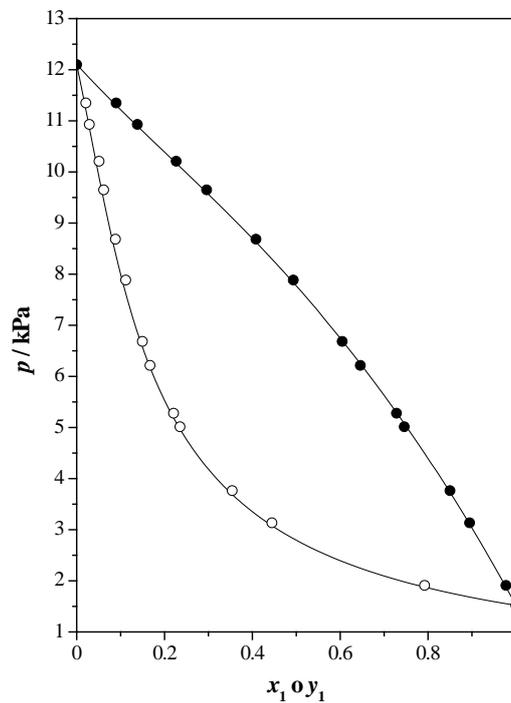


Figura 9. Diagrama p - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + 1-propanol (2) a $T = 323,15$ K: (●,○) datos experimentales; (—) ecuación de Wilson.

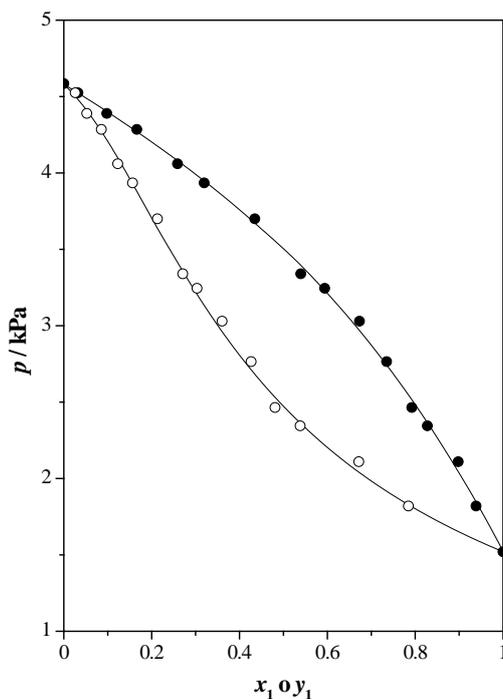


Figura 10. Diagrama p - x_1 - y_1 del sistema lactato de etilo (1) + 1-butanol (2) a $T = 323,15$ K: (●,○) datos experimentales; (—) ecuación de Wilson.

5.3. Discusión de los resultados

En primer lugar señalaremos que la desviación entre nuestros resultados y los de Resa et al. [5, 6] es de 0,85 K en temperatura y 0,0244 en composición de la fase vapor, las mayores desviaciones se presentan en la región de alta concentración en lactato de etilo.

Si observamos los diagramas mostrados anteriormente, podemos ver que los datos obtenidos experimentalmente se desvían ligeramente del comportamiento ideal. Esta desviación tiene su origen tanto en los factores estructurales, debidos a los distintos tamaños y diferentes formas de los componentes de la mezcla, como en los factores energéticos, causados por el debilitamiento o la desaparición de las interacciones entre las moléculas de los componentes puros o el establecimiento de nuevas interacciones entre las diferentes moléculas de ambos constituyentes durante el proceso de mezcla.

Cuando la desviación de un sistema respecto de la situación ideal sea negativa, reflejada en coeficientes de actividad menores que la unidad, quiere decir que las interacciones entre las moléculas de los dos componentes de la mezcla son mayores que las que había entre las moléculas de los compuestos puros antes de realizar la mezcla. Cuando tenemos la situación opuesta, donde los coeficientes de actividad son mayores que la unidad, nos encontramos con una desviación positiva del comportamiento ideal. Esto se traduce en que la ruptura de las

interacciones existentes en los componentes puros prevalece sobre las nuevas interacciones surgidas entre las moléculas de los dos constituyentes al realizar la mezcla.

Como ya hemos señalado el comportamiento de estos sistemas se desvía del comportamiento ideal, es decir los coeficientes de actividad son mayores que la unidad. Esto se traduce en que aparecen nuevos enlaces de hidrógeno entre las moléculas de lactato de alquilo con las moléculas de los alcoholes que contrarrestan el debilitamiento de los puentes de hidrógeno existentes en los componentes puros a través de los grupos OH, presentes tanto en los lactatos de alquilo como en los alcoholes, que se produce al realizar la mezcla.

5.4. Método UNIFAC

Además de realizar el estudio de los distintos equilibrios líquido-vapor de las mezclas descritas de manera experimental, también hemos utilizado un método para predecir el comportamiento de dichos equilibrios con el objetivo de evaluar dicho método, si es capaz de realizar las predicciones de manera satisfactoria o no. El método seleccionado es el método UNIFAC.

El método UNIFAC (Universal Functional-group Activity Coefficients) fue desarrollado inicialmente por Fredenslund y colaboradores.²⁰ Se basa en que una molécula se puede considerar como la suma de todos los grupos que la constituyen. Este método permite predecir el equilibrio líquido-vapor, puntos azeotrópicos y coeficientes de actividad. En este caso hemos utilizado el método UNIFAC modificado (Dortmund) propuesto por Gmehling y colaboradores²¹ que nos permite obtener una mejor descripción de la dependencia con la temperatura en la región más diluida y, además puede aplicarse en sistemas constituidos por moléculas con diferencias de tamaño considerables.

En dicha modificación se cambia 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 alcanos cíclicos. Como en el modelo original, el coeficiente de actividad se considera como 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.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (11)$$

La parte combinatorial se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V'_i + \ln V'_i - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right) \quad (12)$$

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:

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (13)$$

$$r_i = \sum_{v_k^{(i)}} R_k \quad (14)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (15)$$

$$q_i = \sum_{v_k^{(i)}} Q_k \quad (16)$$

donde $v_k^{(i)}$ 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:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (17)$$

donde 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.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (18)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (19)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (20)$$

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, $v_k^{(i)}$ 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).

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right) \quad (21)$$

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. Aquí hemos utilizado los parámetros más recientes.²²

En las tablas 4 y 5 se muestran los valores de las propiedades de van de Waals (volúmenes y áreas relativas) y los parámetros de interacción entre grupos necesarios para realizar los cálculos.

Tabla 4. Parámetros van der Waals R_k y Q_k de los subgrupos empleados en el método UNIFAC modificado.

Grupo principal	Subgrupo	R_k	Q_k
"CH ₂ "	CH ₃	0,6325	1,0608
	CH ₂	0,6325	0,7081
	CH	0,6325	0,3554
"OH"	OH(p)	1,2302	0,8927
	OH(s)	1,0630	0,8663
"CCOO"	CH ₃ CO	1,2700	1,6286
	CH ₃ CO	1,2700	1,4228

Tabla 5. Parámetros de interacción entre grupos utilizados en el método UNIFAC modificado.

	"CH ₂ "			"OH"			"CCOO"		
	a_{nm} (K)	b_{nm}	c_{nm} (K ⁻¹)	a_{nm} (K)	b_{nm}	c_{nm} (K ⁻¹)	a_{nm} (K)	b_{nm}	c_{nm} (K ⁻¹)
"CH ₂ "				2777,0	-4,6740	0,001551	98,656	1,9294	-0,003133
"OH"	1606	-4,7460	0,0009181				973,80	-5,6330	0,007690
"CCOO"	623,22	-3,3912	0,003928	310,4	1,5380	-0,004885			

Para comprobar la bondad de las predicciones realizadas se realizaron los cálculos 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 obtenidos se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Predicciones del método UNIFAC: desviaciones en temperatura, ΔT , o presión, Δp , y composición de la fase vapor Δy .

Condiciones experimentales	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta p / \text{kPa}$	Δy
Lactato de metilo (1) + 1-propanol (2)			
$p = 101,325 \text{ kPa}$	1,14		0,0113
$T = 323,15 \text{ K}$		0,465	0,0230
Lactato de metilo (1) + 1-butanol (2)			
$p = 101,325 \text{ kPa}$	1,01		0,0112
$T = 323,15 \text{ K}$		0,118	0,0117
Lactato de etilo (1) + 1-propanol (2)			
$p = 101,325 \text{ kPa}$	1,32		0,0103
$T = 323,15 \text{ K}$		0,476	0,0180
Lactato de etilo (1) + 1-butanol (2)			
$p = 101,325 \text{ kPa}$	1,26		0,0125
$T = 323,15 \text{ K}$		0,183	0,0196
----- Promedio -----			
$p = 101,325 \text{ kPa}$	1,18		0,0113
$T = 323,15 \text{ K}$		0,311	0,0181

Asimismo en las figuras 11-18 se representan los datos experimentales junto a las predicciones del método UNIFAC.

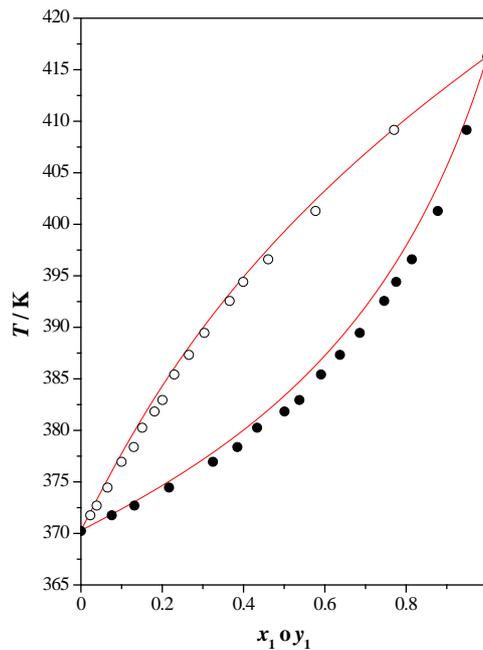


Figura 11. Diagrama T - x_1 - y_1 UNIFAC del sistema lactato de metilo (1) + 1-propanol (2) a $p = 101,325 \text{ kPa}$: (●,○) datos experimentales; (—) método UNIFAC.

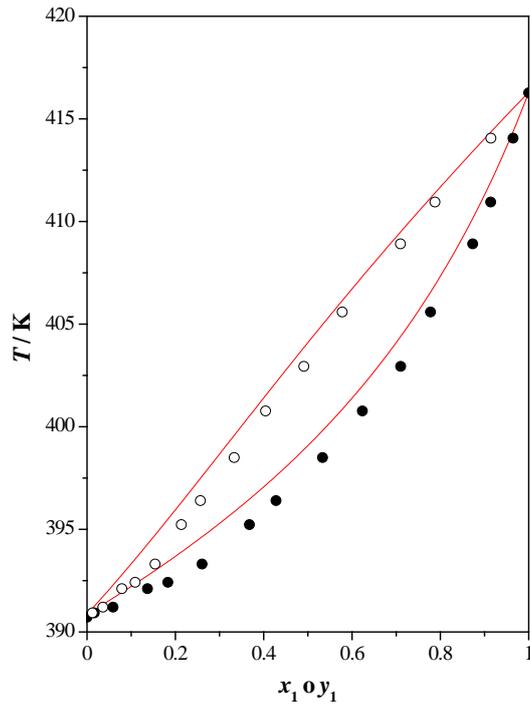


Figura 12. Diagrama $T-x_1-y_1$ UNIFAC del sistema lactato de metilo (1) + 1-butanol (2) a $p = 101,325$ kPa: (●,○) datos experimentales; (—) método UNIFAC.

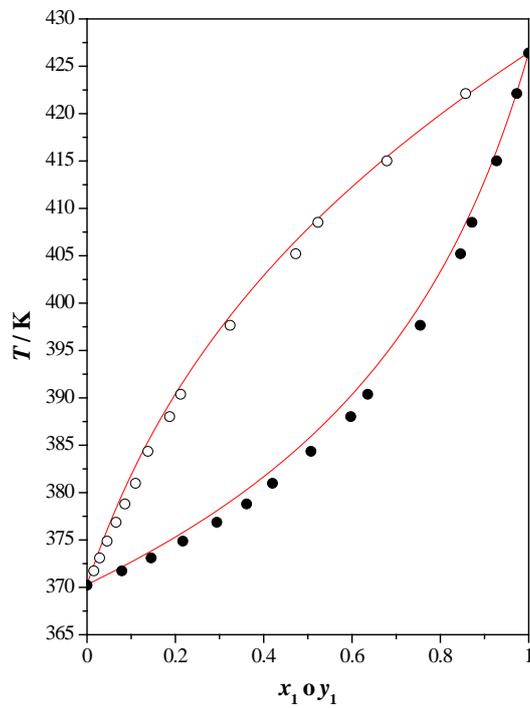


Figura 13. Diagrama $T-x_1-y_1$ UNIFAC del sistema lactato de metilo (1) + 1-butanol (2) a $p = 101,325$ kPa: (●,○) datos experimentales; (—) método UNIFAC.

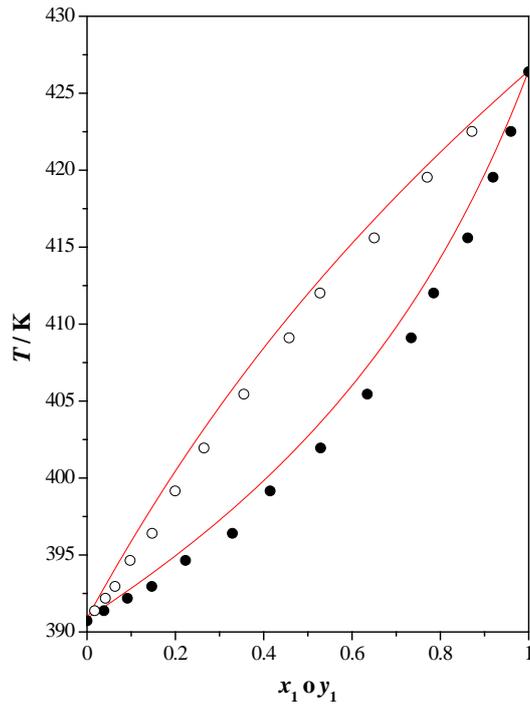


Figura 14. Diagrama T - x_1 - y_1 UNIFAC del sistema lactato de etilo (1) + 1-butanol (2) a $p = 101,325$ kPa: (●,○) datos experimentales; (—) método UNIFAC.

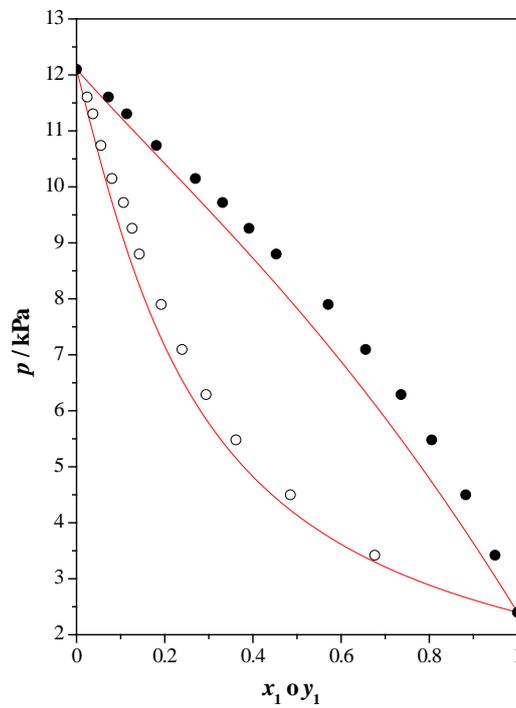


Figura 15. Diagrama p - x_1 - y_1 UNIFAC del sistema lactato de metilo (1) + 1-propanol (2) a $T = 303,15$ K: (●,○) datos experimentales; (—) método UNIFAC.

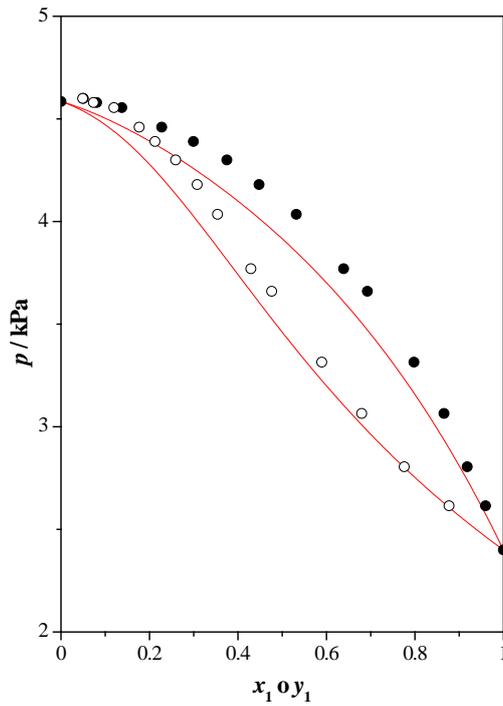


Figura 16. Diagrama p - x_1 - y_1 UNIFAC del sistema lactato de metilo (1) + 1-butanol (2) a $T = 303,15$ K: (●,○) datos experimentales; (—) método UNIFAC.

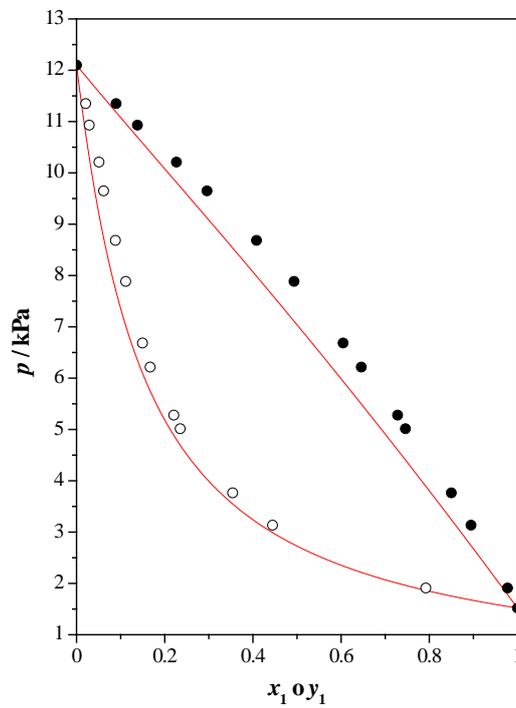


Figura 17. Diagrama p - x_1 - y_1 UNIFAC del sistema lactato de etilo (1) + 1-propanol (2) a $T = 303,15$ K: (●,○) datos experimentales; (—) método UNIFAC.

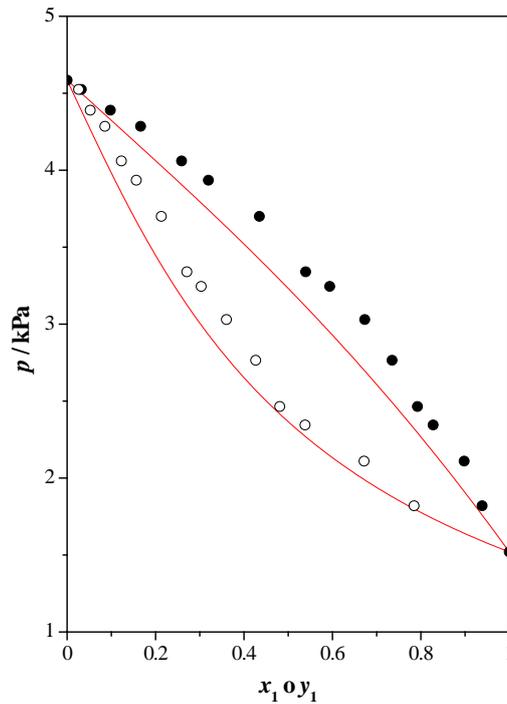


Figura 18. Diagrama p - x_1 - y_1 UNIFAC del sistema lactato de metilo (1) + 1-butanol (2) a $T = 303,15$ K: (●,○) datos experimentales; (—) método UNIFAC.

Como podemos observar, el método UNIFAC predice la forma del equilibrio líquido-vapor tanto en condiciones isotérmicas como isobáricas, aunque se aleja de los datos obtenidos experimentalmente. El promedio de las desviaciones en temperatura y presión son 1.18 K y 0.311 kPa respectivamente. En los sistemas isotérmicos vemos que el método proporciona valores más elevados para la presión de equilibrio en comparación con los obtenidos experimentalmente. En los sistemas isobáricos sucede la situación contraria, el método ofrece valores menores para la temperatura de equilibrio.

En condiciones isobáricas la mejor predicción es para el sistema lactato de metilo + 1-butanol que presenta una desviación media de la temperatura de 1.01 K y una desviación de la composición de la fase vapor de 0.0112. En el otro extremo, la peor predicción la encontramos para el sistema lactato de etilo + 1-propanol con una desviación media de la temperatura de 1.32 K y una desviación media de la composición de vapor de 0.0103.

En los sistemas isotérmicos, podemos observar que el sistema lactato de metilo + 1-butanol vuelve a ser el mejor predicho con una desviación media de la presión de 0.118 kPa y una desviación media de la composición de vapor de 0.0117. Por el contrario, el sistema lactato de etilo + 1-propanol es el que se encuentra más alejado de los datos obtenidos experimentalmente, con una desviación media de la presión de 0.476 kPa y con una desviación de la composición de vapor de 0.0180.

6. CONCLUSIONES

- Se ha realizado el estudio del equilibrios líquido-vapor de cuatro sistemas binarios compuestos por un componente derivado de la biomasa (lactato de metilo o lactato de etilo) y un alcohol de cadena corta (1-propanol o 1-butanol) en condiciones isobáricas ($p = 101,325$ kPa) e isotérmicas ($T = 323,15$ K).
- Los datos experimentales son termodinámicamente consistentes según el test de van Ness.
- Los datos obtenidos experimentalmente se han correlacionado satisfactoriamente con la ecuación de Wilson y se han representado los correspondientes diagramas temperatura-composición y presión-composición.
- No se ha observado la presencia de azeótropos para ninguno de los sistemas y en ninguna de las condiciones experimentales.
- Los coeficientes de actividad muestran una pequeña desviación positiva con respecto al comportamiento ideal.
- En términos generales las predicciones del método UNIFAC son moderadamente satisfactorias, siendo algo mejores para los sistemas que contienen lactato de metilo.

7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin, Industrial Organic Chemicals, 3rd ed., Wiley, New York, 2013.
- (2) R. Höfer, J. Bigorra, Green Chem. 2007, 9, 203-212.
- (3) R. A. Sheldon, Green Chem. 2007, 9, 1273-1283.
- (4) S. P. J. Ahmadkalaei, S. Y. Gan, H. K. Ng, S. A. Talib, Environ Sci. Pollut. Res, 2016, 23, 22008-22018.
- (5) J. M. Resa, E. A. Cepeda, J. M. Goenaga, A. Ramos, J. Chem. Eng. Data, 2010, 55, 1017-1021.
- (6) J. M. Resa, E. A. Cepeda, J. M. Goenaga, A. Ramos, J. Chem. Eng. Data, 2010, 55, 2652-2652.
- (7) J. Sánchez, H. Artigas, Medida e interpretación de propiedades termofísicas en sistemas líquidos alcohol lineal + éster. Universidad de Zaragoza, 2017.
- (8) N. Ben Mahdoui, H. Artigas, C. Lafuente, M. Hichri, I. Khattech, J. Chem. Eng. Data, 2017, 62, 2037-2042.

- (9) C. Lafuente, J. Pardo, J. Santafé, F. M. Royo, J. S. Urieta, Hichri, I. Khattech, *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, 1992, 47, 183-190.
- (10) G. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 127-130.
- (11) N. Silverman, D. P. Tassios, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1984, 23, 586-589.
- (12) L. Lomba, B. Giner, E. Zuriaga, I. Gascon, C. Lafuente, *Thermochim. Acta*, 2014, 575, 305-312.
- (13) J. A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, *Organic solvents: Physical properties and methods of purification*, *Techniques of Chemistry*, Vol. II, 4th ed., Wiley/Interscience, New York, 1986.
- (14) H. G. Rackett, *J. Chem. Eng. Data*, 1970, 15, 514-517.
- (15) C. Tsonopoulos, *AIChE J.*, 1974, 20, 263-272.
- (16) C. Tsonopoulos, J. H. Dymond, *Fluid Phase Equilib*, 1997, 133, 11-34.
- (17) C. L. Yaws, *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons*, 2nd ed., Elsevier, Oxford, 2014.
- (18) H. C. van Ness, S. M. Byer, R. E Gibbs, *AIChE J.*, 1973, 19, 238-244.
- (19) Aa. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- (20) Aa. Fredenslund, R. L. Jones, J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 1975, 21, 1086-1099.
- (21) J. Gmehling, J. Li, and M. Schiller, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32, 178-193.
- (22) J. W. Kang, V. Diky, M. Frenkel, *Fluid Phase Equilib*, 2015, 388, 128-141.