



Universidad
Zaragoza



EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR ISOTERMO DE MEZCLAS DE ÉSTERES PROVENIENTES DE LA BIOMASA Y ALCOHOLES

Elena Alexandra Vilcan

TRABAJO DE FIN DE GRADO 2019-2020

Título: Equilibrio líquido-vapor isoterma de mezclas de ésteres provenientes de la biomasa y alcoholes.

Autor: Elena Alexandra Vilcan

Director: Dr. Carlos Enrique Lafuente Dios

Departamento: Departamento de Química Física

Lugar realización: Facultad de Ciencias

Fecha de deposición: 11 de septiembre de 2020

Índice

1. Resumen	1
a) Abstract	1
2. Introducción	2
3. Objetivos	2
4. Parte experimental	3
4.1. Reactivos	3
4.2. Densímetro y medida de densidades	4
4.3. Ebulómetro	5
5. Resultados y discusión	7
5.1. Resultados experimentales	8
5.2. Discusión de los resultados	17
6. Conclusiones	18
7. Bibliografía.....	18
Anexos	22

1. Resumen

La utilización de disolventes en la industria química es de una suma importancia debido al uso de estos en las diferentes etapas de los procesos químicos que son efectuados. Con el paso de los años es cada vez más necesario el conocimiento acerca de sus propiedades, cómo pueden reaccionar entre ellos, cómo se comportan en diferentes mezclas y la aplicabilidad que pueden dar lugar. La destilación es uno de los sistemas de separación más usados en las industrias, ayudándonos a conocer el equilibrio de fases del sistema en función de la temperatura, la presión y la composición, además de tener en cuenta los subsistemas que pueden estar implicados. Por estas razones surge la necesidad de conocimiento sobre los equilibrios de fases del mayor número posible de sistemas.

En este Trabajo de Fin de Grado se expone un estudio equilibrio líquido-vapor isoterma a dos temperaturas (303,15 y 323,15) K e isobárico a dos presiones (40,000 y 101,325 kPa) de mezclas de ésteres procedentes de la biomasa, concretamente, el butirato de etilo y alcoholes de cadena corta, en nuestro caso el metanol y el etanol.

a) Abstract

The use of solvents in the chemical industry is extremely important due to the use of these in the different stages of the chemical processes that are carried out. Over the years it is increasingly necessary to know about their properties, how they can react with each other, how they behave in different mixtures and the applicability that they can give rise to. Distillation is one of the most widely used separation systems in industries, helping us to know the balance of phases of the system as a function of temperature, pressure and composition, in addition to taking into account the subsystems that may be involved. For these reasons, the need arises for knowledge about the phase equilibria of the largest possible number of systems.

This Final Degree Project presents a study of isothermal liquid-vapor equilibrium at two temperatures (303.15 y 323.15) K and isobaric at two pressures (40.000 y 101.325) kPa of mixtures of esters from biomass, specifically, ethyl butyrate and short-chain alcohols, in our case methanol and ethanol.

2. Introducción

En la actualidad, la utilización de disolventes está a la orden del día cobrando cada vez más importancia en el sector industrial siendo un sector de gran envergadura.

En cuanto a la industria de aromas y fragancias cabe destacar el uso de ésteres alifáticos y acrílicos además de compuestos de cadena ramificada y los ésteres de compuestos insaturados. El butirato de etilo es uno de los ésteres más utilizados en este campo debido a su bajo coste y a sus propiedades.

El butanoato de etilo¹ se puede encontrar de forma natural en la fruta en pequeñas concentraciones o en el vino, pero fundamentalmente su aplicación es como aromatizante artificial y potenciador del sabor en zumos de naranja o piña. Debido a su característico olor afrutado también tiene un gran empleo como disolvente en fragancias siendo un compuesto atrayente para el sector químico.

En la mayoría de los casos, dichos ésteres suelen ser acetatos cuyo componente alcohólico suele ser etanol². De aquí la gran importancia de conocer un mayor número de sistemas binarios y obtener así una mayor aplicabilidad de los compuestos.

En este trabajo se va a estudiar el equilibrio líquido-vapor del sistema binario formado por butirato de etilo y metanol, así como del sistema formado por butirato de etilo y etanol en condiciones isobáricas ($p = 40$ y $101,325$ kPa) e isotérmicas ($T = 303,15$ y $323,15$ K).

A pesar de la gran implementación en la industria de este compuesto, no se dispone con facilidad de estudios del equilibrio líquido-vapor con alcoholes como el etanol y el metanol.

3. Objetivos

Los objetivos generales que se buscan en un TFG se basan en la adquisición de nuevas competencias, en la aplicabilidad de los conocimientos adquiridos a lo largo del grado, así como en el asentamiento de los conceptos aprendidos. Entre ellas cabe destacar:

- La selección y el análisis de datos.
- La aplicación de conocimientos teóricos y prácticos en el laboratorio.
- El aprendizaje del manejo de equipos y programas científicos no utilizados hasta la fecha.

- La interpretación de los resultados obtenidos.

Los objetivos específicos que se buscan en la realización del trabajo que se presenta son:

- El estudio de sistemas binarios compuestos por un reactivo resultante de la biomasa y un alcohol de cadena corta.
- La obtención de datos experimentales del equilibrio líquido-vapor de los sistemas binarios.
- Realización de las curvas de equilibrio líquido-vapor de dichos sistemas.
- Contrastar los datos obtenidos en relación con métodos predictivos.

4. Parte experimental

4.1.Reactivos

Para el estudio del equilibrio líquido-vapor que se presenta en este TFG se han necesitado un conjunto de mezclas formadas por un derivado de la biomasa siendo este el butirato de etilo y dos alcoholes de cadena corta, el metanol y el etanol.

En la **Tabla 1** se exponen los compuestos empleados siendo sus purezas verificadas por el suministrador mediante cromatografía de gases.

El contenido en agua se determinó mediante una valoración Karl Fischer utilizando un equipo Crison KF 1S-2B.

Tabla 1. Procedencia y pureza de los compuestos utilizados.

Compuesto	Registro CAS	Compañía	Pureza / fracción en masa	Contenido en agua / ppm
Etil butirato	105-54-4	Sigma-Aldrich	0,99	270
Metanol	67-56-1	Sigma-Aldrich	0,998	295
Etanol	64-17-5	Acros	0,998	280

4.2. Densímetro y medida de densidades

La medida de la densidad de los compuestos analizados tanto de aquellos que son puros como de las mezclas binarias realizadas, se han llevado a cabo con un densímetro de tubo vibrante, modelo Anton Paar DMA 5000, con termostato incorporado.

El equipo se basa en la oscilación de un tubo con forma de U para la obtención de la medida de la densidad puesto que la frecuencia de oscilación es proporcional a la masa de la muestra que es introducida. Con la ayuda de un dispositivo controlado electrónicamente el sistema oscila, siendo la dirección de oscilación perpendicular al plano del tubo y cuyo volumen está restringido por unas marcas fijas. La densidad es calculada mediante el periodo de oscilación del cuerpo hueco de masa M y el volumen V que está suspendido de un resorte con constante k . Dicho resorte es llenado con una muestra líquida de densidad desconocida ρ , cuando la temperatura permanece constante.

Para la realización de las medidas de densidad que se realizan in situ, se emplean viales de vidrio de unos 5 cm^3 previamente pesados en los cuales es añadida la muestra. La composición de la muestra introducida es conocida por diferencia de pesada mediante el uso de una balanza Sartorius Semimicro CP225-D cuya incertidumbre es $\pm 0,01\text{mg}$.

Posteriormente, la mezcla que se encuentra en el vial es agitada e introducida lentamente en el densímetro con la ayuda de una jeringuilla. Se introduce aproximadamente 1 ml de muestra y se debe tener especial cuidado al introducirla porque se pueden generar burbujas de aire en el tubo vibrante, afectando de esta manera la medida.

Una vez introducida la muestra, el propio equipo nos da la medida una vez se haya estabilizado la temperatura. Se obtiene la densidad con una incertidumbre de $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$.

A continuación, en la **Tabla 2** se indican las densidades a presión atmosférica junto con los puntos de ebullición normales de cada uno de los compuestos, tanto teóricos como experimentales.

Tabla 2. Densidades a presión atmosférica y a $T = 303,15\text{ K}$, ρ , y puntos de ebullición normales, T_b , de los componentes puros: datos experimentales y de la literatura.

$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$		T_b / K	
Exptl.	Lit.	Exptl.	Lit.
0.86854	0.86883 ₃ 0.86833 ₄	393.16	393.15 ₅ 393.2 ₆
0.78201	0.78196 ₇ 0.78190 ₈	337.93	337.96 ₉ 337.92 ₁₀
0.78086	0.78073 ₁₁ 0.78078 ₁₂	351.50	351.49 ₁₃ 351.47 ₁₄

Las densidades de las mezclas binarias de los componentes estudiados, en nuestro caso etil butirato + alcohol con metanol y etanol se representan en la **Figura 1**.

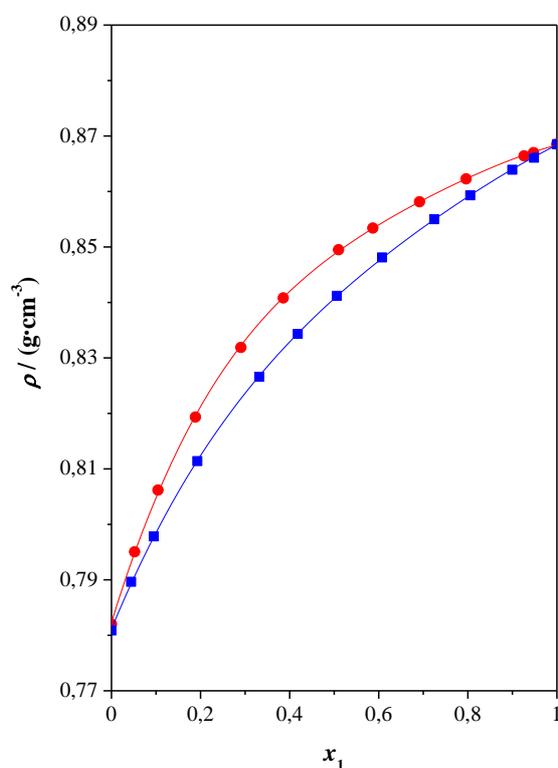


Figura 1. Densidades a presión atmosférica y a $T = 303,15\text{ K}$ para las mezclas binarias etil butirato (1) + alcohol (2): (●) metanol; (■) etanol; (—) polinomio de correlación.

4.3. Ebulómetro

El equipo empleado para el estudio y la obtención de resultados del equilibrio líquido-vapor tanto de los sistemas puros como de las mezclas binarias realizadas, en condiciones

isotérmicas e isobáricas es un ebulómetro basado en un método dinámico con recirculación de fases Fischer-Labodest. El equipo ha sido modificado en algunos aspectos para tener unas condiciones óptimas a la hora de llevar a cabo el trabajo.

El ebulómetro¹⁵ es un equipo con el que se puede trabajar en un amplio rango de presiones, desde 0,5 a 400 kPa, así como de temperatura, hasta 533,15 K. Esta característica nos permite obtener representaciones gráficas del equilibrio líquido-vapor en las condiciones de trabajo.

El ebulómetro está formado por varias partes que se nombran a continuación:

- Una bomba de vacío y un reservorio de aire para el control de la presión.
- Una bomba Cottrell que pone en contacto el vapor originado con un termómetro de precisión F25 (Automatic Systems Laboratories Ltd.) dotado de una sonda de platino con una incertidumbre de 0,1 K.
- Un transductor Digiquartz 735-215A-102, marca Paroscientific, con una precisión de 0,05 kPa que consta además de un display Digiquartz 735. Esto permite conocer la presión a la que se encuentra el equipo.
- Un baño termostático Lauda RE-110 para una óptima condensación del vapor.

Para obtener los resultados experimentales se procede a introducir la muestra en una vasija de vidrio con una capacidad de unos 200 ml y se pone en marcha el baño de silicona y el núcleo magnético que se encuentra en su interior necesarios para asegurar homogeneidad en el calentamiento de la muestra. De esta manera se produce una mezcla entre la fase líquida y la fase vapor. El vapor formado asciende por el embudo invertido que se encuentra en el interior de la vasija continuando por la espiral que se encuentra en la parte superior de la bomba Cottrell hasta finalmente alcanzar un plato horizontal. En dicho plato es donde se mide la temperatura del equilibrio de las dos fases al entrar en contacto con el termómetro.

Es importante tener en cuenta que se puede producir la condensación de la fase vapor y es por esto por lo que el sistema está rodeado en la parte interna por una camisa de vidrio y en la parte externa por una manta calefactora eléctrica, que es encendida al efectuar la medida.

El objetivo del trabajo es la separación de las fases y la obtener medidas tanto a presión constante (40,000 kPa y 101,325 kPa) como a temperatura constante (303,15 K y 323,15

K). Para ello se debe ajustar la presión o la temperatura dependiendo de la medida que vayamos a realizar mediante el sistema de vacío y las llaves del reservorio de aire.

Una vez estabilizados los parámetros, en un periodo de aproximadamente 40 minutos, se anotan las condiciones y se procede a la extracción de las muestras tanto de la fase líquida como de la fase vapor mediante las válvulas electromagnéticas. Es necesario el uso de estas válvulas dado que la presión de trabajo es diferente a la presión atmosférica.

Finalmente, la muestra se deja caer en unas ampollas de vidrio y una vez finalizadas las medidas a una determinada composición de la mezcla, se continúa con el siguiente punto de la curva. Para ello, se aísla el ebulómetro del resto del equipo y se retira o añade la cantidad necesaria de los compuestos y se vuelve a realizar el procedimiento anterior.

La cantidad de muestra que se ha dejado caer en las ampollas tanto de la fase líquida como de la fase vapor, se emplea para conocer la composición de estas mediante el conocimiento de la densidad con un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA 5000 que se ha descrito anteriormente.

5. Resultados y discusión

El estudio de las mezclas líquidas se realiza mediante la comparación de esta con una mezcla ideal y una mezcla real.

Los coeficientes de actividad, γ_i , son los que nos proporcionan la desviación entre el comportamiento ideal de una mezcla y el comportamiento real. Dichos coeficientes son obtenidos a partir de los datos experimentales de presión, temperatura y composición y a partir de ellos se puede calcular la función de Gibbs de exceso, G^E , que se expresa con la siguiente ecuación:

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

siendo x_i , la composición de la fase líquida, R , la constante de los gases ideales, T , la temperatura y γ_i el coeficiente de actividad.

En dicho trabajo de fin de grado se lleva a cabo el estudio isotérmico e isobárico realizándose el estudio de dos funciones termodinámicas de exceso, la función de Gibbs

de Gibbs de exceso, G^E , para los equilibrios isotérmicos y la función de Gibbs de exceso reducida, $\frac{G^E}{RT}$, para los equilibrios isobáricos.

5.1 Resultados experimentales

La ecuación para mezclas binarias de Wilson¹⁶ permite correlacionar los coeficientes de actividad con la composición de la fase líquida y la temperatura y por tanto se obtiene también la correlación de la función de Gibbs de exceso, G^E y la función de Gibbs de exceso reducida, $\frac{G^E}{RT}$. Esto se lleva a cabo mediante el uso de las siguientes ecuaciones:

$$G^E = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (2)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (3)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (4)$$

Los parámetros Λ_{12} y Λ_{21} se obtienen a partir de:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^o}{V_1^o} e^{\left(-\frac{\lambda_{12}-\lambda_{11}}{RT}\right)} \quad (5)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^o}{V_2^o} e^{\left(-\frac{\lambda_{21}-\lambda_{22}}{RT}\right)} \quad (6)$$

siendo V_i^o el volumen molar del líquido puro, i , a una $T= 298,15$ K, λ_{ij} , los parámetros de interacción entre los compuestos i, j , y finalmente R , la constante de los gases ideales. Dichos parámetros se obtienen mediante la minimización de la función objetivo¹⁷:

$$F = \sum_{i=1}^n \left(\frac{p_{exp} - p_{cal}}{p_{exp}} \right)_i^2 \quad (7)$$

La presión calculada se obtiene mediante la variación de la función de Gibbs de los compuestos puros respecto de la presión y a través del segundo coeficiente del virial y se considera la no idealidad de la fase vapor^{18,19}. La ecuación queda de la siguiente manera:

$$p_{cal} = \sum_{i=1}^2 x_i \gamma_i p_i^o e^{\left[\frac{(V_i^o - B_{ii})(p - p_i^o) - (1 - y_i)^2 p \delta_{ij}}{RT} \right]} \quad (8)$$

de tal manera que x_i es la composición de la fase líquida, γ_i es el coeficiente de actividad, p_i^o es la presión del compuesto puro i que se obtiene experimentalmente, V_i^o el volumen molar del compuesto i , B_{ii} es el segundo coeficiente del virial del compuesto i , p es la presión total, y_i es la composición de la fase vapor y finalmente δ_{ij} que viene dada por la siguiente ecuación:

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj} \quad (9)$$

siendo B_{jj} , el segundo coeficiente del virial para el compuesto j y B_{ij} , el segundo coeficiente del virial cruzado.

La ecuación de Antoine nos permite obtener las presiones de vapor de los compuestos puros en función de la temperatura y viene dada por la siguiente ecuación:

$$\log\left(\frac{p}{kPa}\right) = A - \frac{B}{(T/K)+C} \quad (10)$$

Los volúmenes molares de los compuestos puros se estiman con la ecuación de Rackett²⁰ y finalmente utilizando el método de Tsonopoulos^{21,22} se obtienen los segundos coeficientes del virial de los componentes puros y del segundo coeficiente del virial cruzado.

Se presentan en la **Tabla 3** las propiedades de los compuestos puros siendo estas las constantes de la ecuación de Antoine, A , B y C , los parámetros críticos, T_c , p_c , y V_c , el factor acéntrico, ω y el momento dipolar, μ .

Tabla 3. Constantes de la ecuación de Antoine, A , B y C , parámetros críticos, T_c , p_c , y V_c , factor acéntrico, ω , y momento dipolar, μ .

Compuesto	Etil butirato	Metanol	Etanol
A	6.33759	7,20519	7,16897
B	1509.443	1581,993	1552,601
C	-45.284	-33.439	-50.731
T_c / K	566	512,58	515,06
p_c / bar	30,64	80,98	61,48

$V_c / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	0,420	0,118	0,167
ω	0,450	0,565	0,631
μ / D	2,4	1,7	1,7

Para comprobar la calidad del ajuste proporcionado por la ecuación de Wilson, se calculan las correspondientes desviaciones medias entre los valores experimentales y los calculados haciendo uso de la ecuación de ajuste.

La desviación de la presión viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |p_{exp} - p_{cal}| \quad (11)$$

siendo p_{exp} , la presión obtenida experimentalmente, p_{cal} , la presión calculada utilizando la ecuación (7).

Para la obtención de la desviación de la temperatura se utiliza la siguiente ecuación:

$$\Delta T = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |T_{exp} - T_{cal}| \quad (12)$$

donde T_{exp} , es la temperatura que se obtiene experimentalmente y T_{cal} , es la presión calculada.

Finalmente, para el calculo de la desviación de la composición se ha utilizado la siguiente expresión:

$$\Delta y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (|y_{1,exp} - y_{1,cal}| + |y_{2,exp} - y_{2,cal}|) \quad (13)$$

en este caso, $y_{1,exp}$ e $y_{2,exp}$ son las composiciones de la fase vapor en el equilibrio de los compuestos 1 y 2 respectivamente e $y_{1,cal}$, $y_{2,cal}$ son las composiciones de la fase vapor calculadas de los compuestos 1 y 2.

En la **Tabla 4** se presentan los parámetros de la ecuación de Wilson, $\lambda_{ij}-\lambda_{ii}$, en las condiciones de presión y temperatura en las que se lleva a cabo el trabajo junto con las desviaciones de la temperatura, ΔT , o las desviaciones de la presión, Δp , y las desviaciones de la fase vapor, Δy .

Tabla 4. Parámetros de la ecuación de Wilson, $\lambda_{ij}-\lambda_{ii}$, desviación media en la presión, Δp , o desviación media en la temperatura, ΔT , y desviación media en la composición de la fase vapor, Δy .

Sistema	p / kPa	$\lambda_{12}-\lambda_{11}$ / (J mol ⁻¹)	$\lambda_{21}-\lambda_{22}$ / (J mol ⁻¹)	ΔT / K	Δy
Etil butirato (1) + metanol (2)	40.000				0.003
		-1145.80	5051.80	0.26	9
	101.325				0.002
		-813.93	4820.74	0.10	8
Etil butirato (1) + etanol (2)	40.000				0.003
		-599.37	3553.67	0.26	2
	101.325				0.004
		164.44	2910.12	0.12	1
	T / K	$\lambda_{12}-\lambda_{11}$ / (J mol ⁻¹)	$\lambda_{21}-\lambda_{22}$ / (J mol ⁻¹)	Δp / kPa	Δy
Etil butirato (1) + metanol (2)	303.15	-49.07	4284.00	0.026	0.003 1
	323.15	-861.31	5170.32	0.027	0.002 8
	303.15	278.18	3354.13	0.027	0.003 5
	323.15	-588.74	4380.60	0.025	0.003 8

Como paso previo a la correlación de los datos, es necesario la realización de un test de consistencia termodinámica para determinar si los datos experimentales son consistentes. El test que se ha realizado es el sugerido por Van Ness²³ y otros y detallado por Fredenslund²⁴ y otros., según este test los datos experimentales son consistentes si la desviación en la composición de la fase vapor es $\Delta y < 0,01$.

En la **Tabla 5** se muestra el test de consistencia termodinámica compuesto por la desviación media en la presión Δp , y desviación media en la composición de la fase vapor, Δy .

Tabla 5. Test de consistencia termodinámica: desviación media en la presión, Δp , y desviación media en la composición de la fase vapor, Δy .

Sistema	p / kPa	$\Delta p / \text{kPa}$	Δy
Etil butirato (1) + metanol (2)	40,000	0,005	0,0027
	101,325	0,003	0,0017
Etil butirato (1) + etanol (2)	40,000	0,005	0,0029
	101,325	0,004	0,0047
	T / K	$\Delta p / \text{kPa}$	Δy
Etil butirato (1) + metanol (2)	303,15	0,028	0,0031
	323,15	0,018	0,0029
Etil butirato (1) + etanol (2)	303,15	0,019	0,0041
	323,15	0,018	0,0038

Como podemos observar todos los sistemas en todas las condiciones experimentales satisfacen la condición $\Delta y < 0,01$, de tal manera que son consistentes.

A continuación se representan la función de Gibbs de exceso G^E y la función de Gibbs reducida, $\frac{G^E}{RT}$, con la correspondiente correlación de Wilson para la mezcla binaria etil butirato y metanol y para la mezcla binaria etil butirato y etanol respectivamente en las **Figuras 2 a 5**.

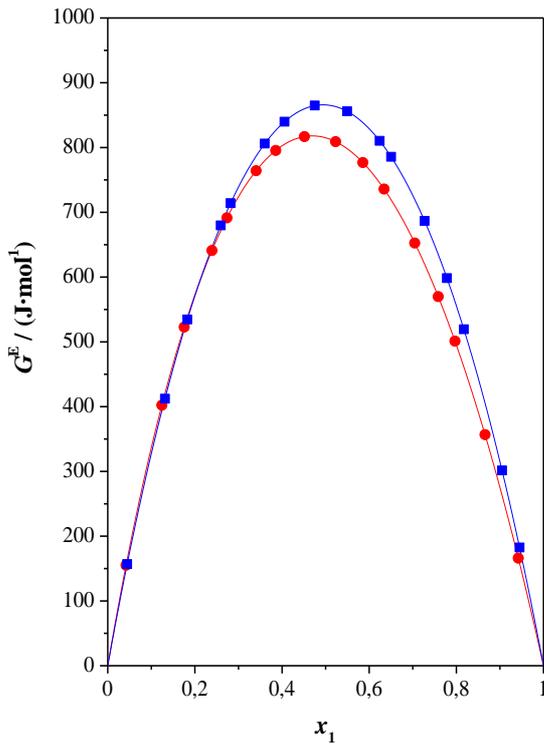


Fig. 2. Función de Gibbs, G_E , para la mezcla binaria etil butirato (1) + metanol (2): (●) valores calculados a $T = 303,15$ K; (■) valores calculados a $T = 323,15$ K; (—) correlación de Wilson.

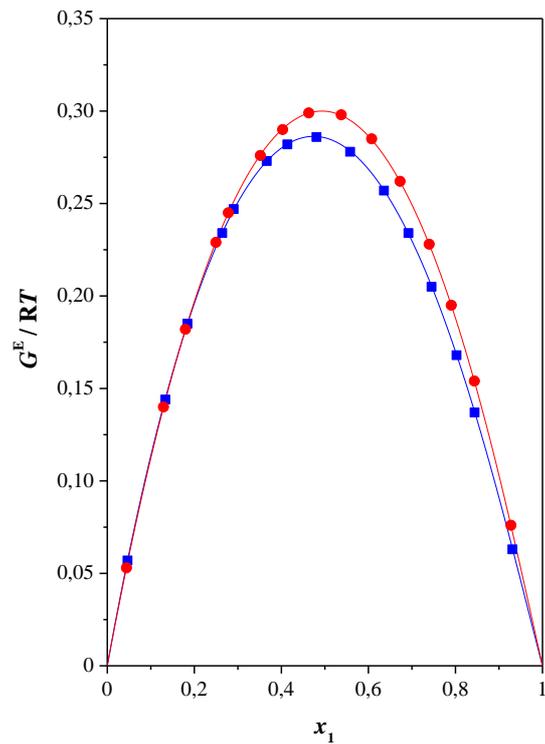


Fig. 3. Función de Gibbs reducida, G_E/RT , para la mezcla binaria etil butirato (1) + metanol (2): (●) valores calculados a $p = 40,000$ kPa; (■) valores calculados a $p = 101,325$ kPa; (—) correlación de Wilson.

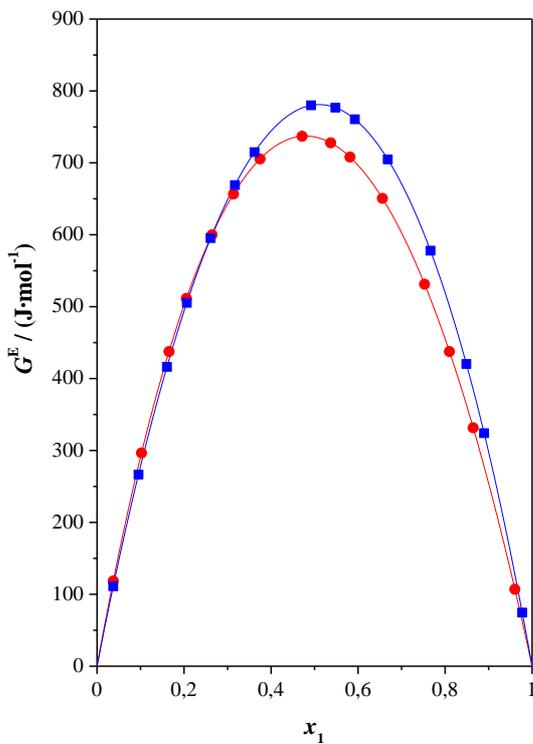


Fig. 4. Función de Gibbs, G_E , para la mezcla binaria etil butirato (1) + etanol (2): (●) valores calculados a $T = 303,15$ K; (■) valores calculados a $T = 323,15$ K; (—) correlación de Wilson.

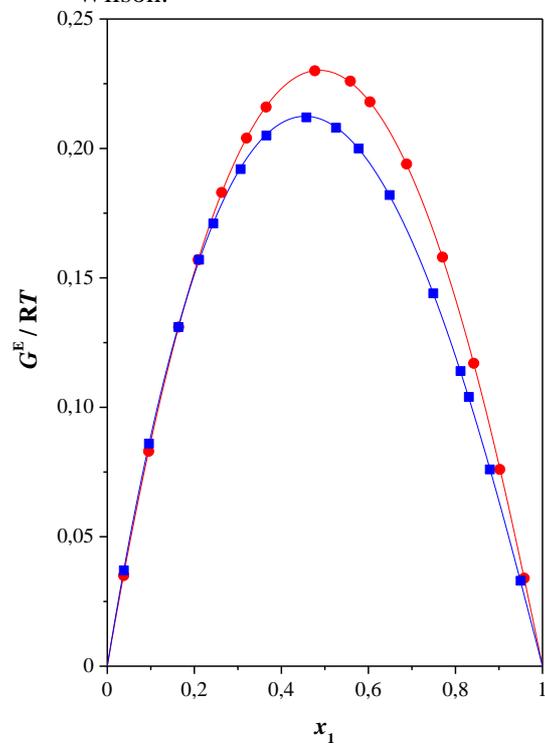


Fig. 5. Función de Gibbs reducida, G_E/RT , para la mezcla binaria etil butirato (1) + etanol (2): (●) valores calculados a $p = 40,000$ kPa; (■) valores calculados a $p = 101,325$ kPa; (—) correlación de Wilson.

Las condiciones experimentales en las que se ha llevado a cabo el trabajo son a 40,00 kPa y 101,325kPa con respecto a la presión y a 303,15 K y 323,15 K con respecto a la temperatura. La correlación que se ha obtenido puede ser utilizada para obtener el equilibrio liquido-vapor en unas condiciones experimentales diferentes a las realizadas en dicho trabajo.

Por un lado, en las **Figuras 6 y 7** se presentan los diagramas $T-x_1-y_1$ y $p-x_1-y_1$ del equilibrio líquido-vapor de las mezclas binaria etil butirato y metanol realizada a los correspondientes valores de presión y temperatura junto con las correspondientes curvas de ajuste de Wilson.

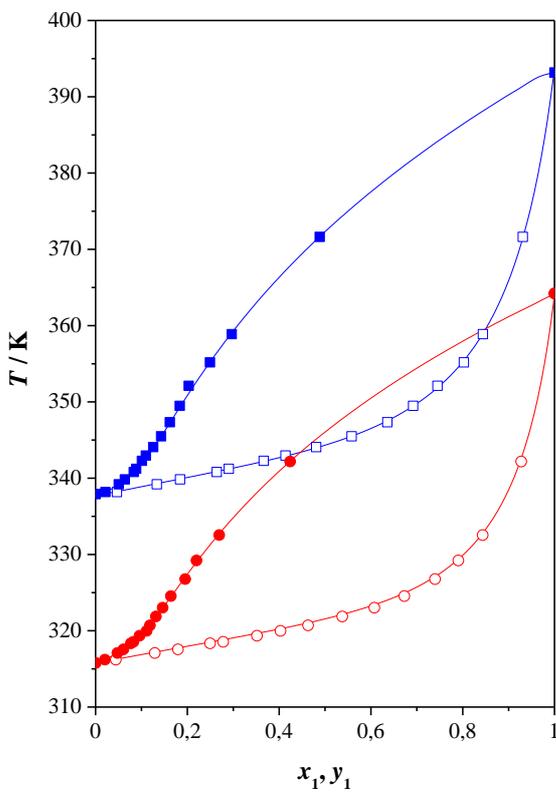


Fig. 6. Diagramas $T-x_1-y_1$ para la mezcla binaria etil butirato (1) + metanol (2): (○, ●) datos experimentales a $p = 40,000$ kPa; (□, ■) datos experimentales a $p = 101,325$ kPa; (—) correlación de Wilson.

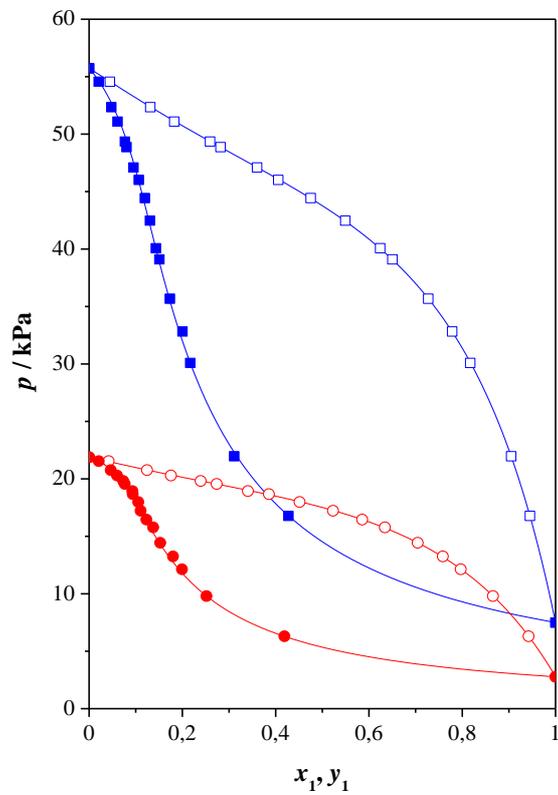


Fig. 7. Diagramas $p-x_1-y_1$ para la mezcla binaria etil butirato (1) + metanol (2): (○, ●) datos experimentales a $T = 303,15$ K; (□, ■) datos experimentales a $T = 323,15$ K; (—) correlación de Wilson.

Por otro lado, en las **Figuras 8 y 9** se representan los diagramas de $T-x_1-y_1$ y $p-x_1-y_1$ del equilibrio líquido-vapor de las mezclas binaria etil butirato y etanol junto con la correlación de Wilson.

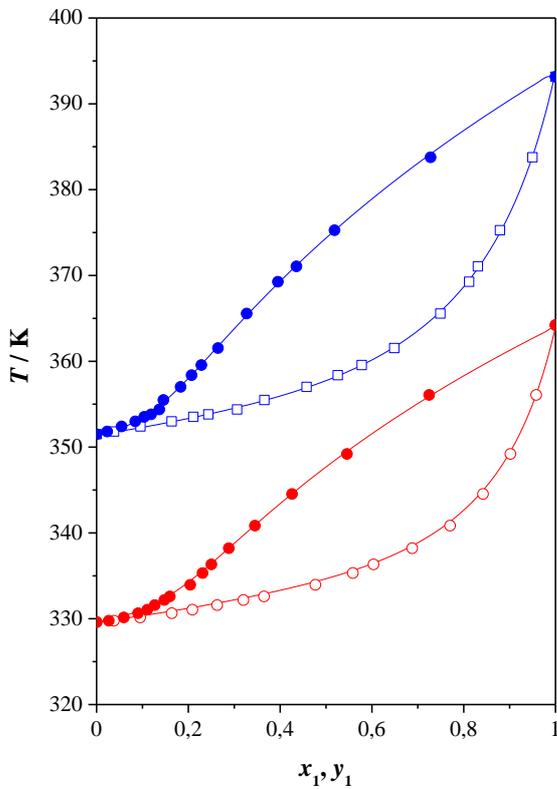


Fig. 8. Diagramas $T-x_1-y_1$ para la mezcla binaria etil butirato (1) + etanol (2): (○, ●) datos experimentales a $p = 40,000$ kPa; (□, ■) datos experimentales a $p = 101,325$ kPa; (—) correlación de Wilson.

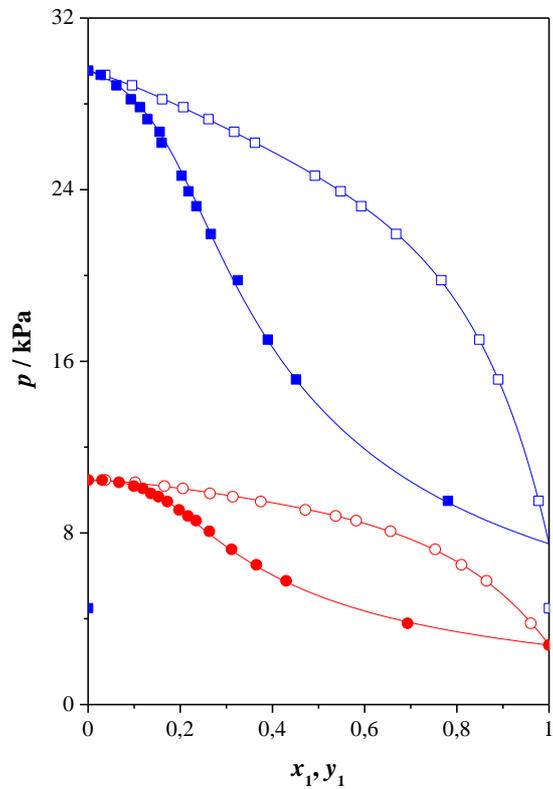


Fig. 9 Diagramas $p-x_1-y_1$ para la mezcla binaria etil butirato (1) + etanol (2): (○, ●) datos experimentales a $T = 303,15$ K; (□, ■) datos experimentales a $T = 323,15$ K; (—) correlación de Wilson.

Han sido encontrados tres estudios previos relacionados con el equilibrio líquido-vapor de los sistemas aquí presentados^{25,26,27}. Son datos obtenidos a presión constante. Uno de ellos²⁵ es a una presión algo más elevada, $p = 141,3$ kPa y los otros dos a presión atmosférica.

La comparación en términos de desviación en temperatura y composición de la fase vapor se presenta en la **Tabla 6** y en las **Figuras 10 y 11** se representan gráficamente los resultados que se han obtenido experimentalmente junto con los de la literatura. Como puede verse en la Tabla, la comparación es satisfactoria, especialmente para el sistema conteniendo etanol.

Tabla 6. Comparación con los datos del equilibrio líquido-vapor de la literatura: desviación media en la temperatura, ΔT , y desviación media en la composición de la fase vapor, Δy .

Sistema	p / kPa	$\Delta T / \text{K}$	Δy
Etil butirato (1) + metanol (2) ^{25,26}	101,325	1,11	0,0206
Etil butirato (1) + etanol (2) ref. ²⁷	101,325	0,48	0,0159

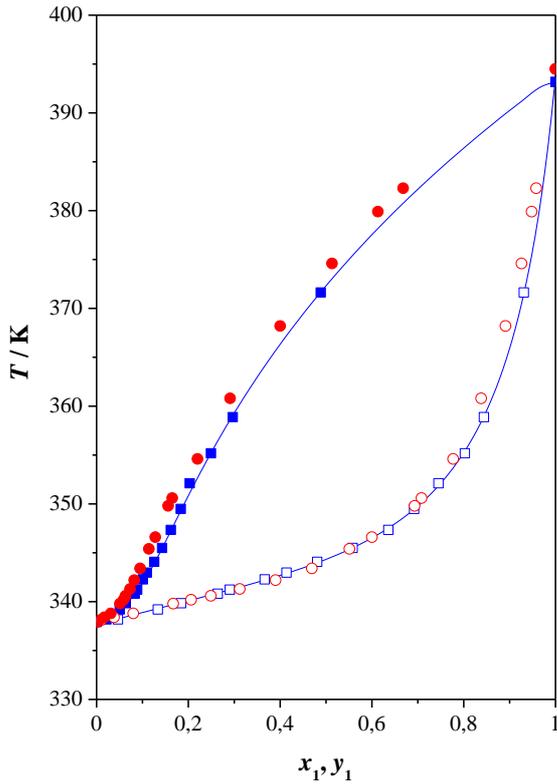


Fig.10. Comparación datos T - x_1 - y_1 para la mezcla binaria etil butirato (1) + metanol (2) a $p = 101,325 \text{ kPa}$: (\circ , \bullet) datos experimentales ref. (); (\square , \blacksquare) datos experimentales de este estudio; (—) correlación de Wilson.

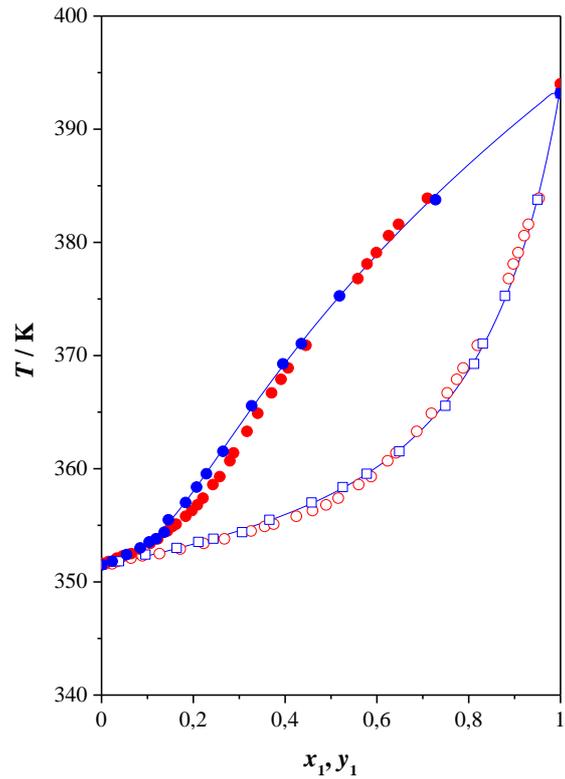


Fig.11. Comparación datos T - x_1 - y_1 para la mezcla binaria etil butirato (1) + etanol (2) a $p = 101,325 \text{ kPa}$: (\circ , \bullet) datos experimentales ref. (); (\square , \blacksquare) datos experimentales de este estudio; (—) correlación de Wilson.

5.2. Discusión de los resultados

Los resultados correspondientes al trabajo en las condiciones isotérmicas e isobáricas que se han llevado a cabo presentan una desviación positiva de la ley de Raoul siendo los coeficientes de actividad calculados positivos.

En un proceso de mezcla se deben considerar que las interacciones que se producen entre los compuestos puros (las interacciones dipolo-dipolo en el éster y autoasociación en los alcoholes) se pueden debilitar y se pueden establecer interacciones favorables entre las mezclas binarias. En cuanto a las interacciones favorables el etil butirato tiene la característica de generar enlaces de hidrogeno con alcoholes puesto que tiene pares solitarios en los átomos de oxígeno, de tal manera que puede aceptar hidrógenos, esto hace que se vean fortalecidos los enlaces que se producen entre las mezclas^{28,29}.

Las causas por las que se originan estas desviaciones positivas tanto en los coeficientes de actividad como en ambas funciones de Gibbs son debidas a la existencia de interacciones desfavorables entre las mezclas binarias llevadas a cabo.

Si se observa la función de Gibbs de exceso, G^E , se aprecia que presenta un comportamiento positivo en todo el rango de composición de la mezcla binaria, además los máximos que presentan los dos sistemas considerados se encuentran cercanos a la composición equimolar de la mezcla. Se puede observar también que al aumentar la temperatura la función sufre un ligero descenso tanto para el sistema binario realizado con metanol como para el realizado con etanol.

En el caso de la función de Gibbs de exceso reducida $\frac{G^E}{RT}$ sigue también un comportamiento positivo en el rango de composición, en cambio, dicha función al trabajar a presiones superiores provoca una disminución de la curva. En el caso de la mezcla binaria realizada con metanol, es un cambio ligeramente inferior, sin embargo, en el caso de la mezcla producida con etanol es un cambio algo más notorio.

En nuestro caso, los sistemas presentan valores positivos, por lo que el debilitamiento de las interacciones en los compuestos puros evita la heteroasociación.

6. Conclusiones

En el trabajo de fin de grado expuesto se ha realizado el estudio de los equilibrios líquido-vapor de las mezclas binarias formadas por etil butirato y metanol o etanol en condiciones isotérmicas a dos temperaturas (303,15 y 323,15) K e isobáricas a dos presiones (40,000 y 101,325) kPa.

Se ha realizado la representación de los diagramas temperatura-composición y presión-composición, observándose que no existen azeótropos. Se han correlacionado los datos experimentales mediante la ecuación de Wilson, utilizando esta ecuación se han calculado los coeficientes de actividad, obteniendo una desviación positiva de la idealidad provocada por la existencia de interacciones desfavorables entre las mezclas binarias que se han realizado. También se ha representado la función de Gibbs de exceso G^E y la función de Gibbs de exceso reducida, $\frac{G^E}{RT}$, para los sistemas considerados. Siendo todas ellas positivas.

7. Bibliografía

1. Divna M. Bajic; Emila M. Zivkovic; Slobodan S. Serbanovic; Mirjana Lj. Kijevčanin. Volumetric and Viscometric Study of Binary Systems of Ethyl Butyrate with Alcohols. *J. Chem. Eng. Data* 2014, 59, 3677–3690.
2. Hiannie Djojoputro; Suryadi Ismadji. Density and Viscosity Correlation for Several Common Fragrance and Flavor Esters. *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50, 727-731.
3. Oswal, S. L.; Oswal, P.; Modi, P. S.; Dave, J. P.; Gardas, R. L. Acoustic, volumetric, compressibility and refractivity properties and Flory's reduction parameters of some homologous series of alkyl alkanoates from 298.15 to 333.15 K *Thermochim. Acta*, 2004, 410, 1-14
4. Bajic, D.; Zivkovic, E.; Serbanovic, S.; Kijevcanin, M. Volumetric and Viscometric Study of Binary Systems of Ethyl Butyrate with Alcohols *J. Chem. Eng. Data*, 2014, 59, 3677-3690
5. Timmermans, J.; Mattaar, J.F., Freezing points of organic substances VI. New experimental determinations., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1921, 30, 213

6. Catalog handbook of fine chemicals, Aldrich chemical company, inc., Milwaukee (WI), 1990.
7. Nikam, P. S.; Shirsat, L. N.; Hasan, M. Density and Viscosity Studies of Binary Mixtures of Acetonitrile with Methanol, Ethanol, Propan-1-ol, Propan-2-ol, Butan-1-ol, 2-Methylpropan-1-ol, and 2-Methylpropan-2-ol at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data* 1998, 43, 732–737.
8. X. Yang, Y. Fang. A volumetric and viscosity study for the binary mixtures of ammonium-based asymmetrical gemini ionic liquids with alcohols at $T = 293.15$ – 333.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 64 (2019) 722–735.
9. R. S. Hansen, R. D. Hansen, The adsorption of hydrocarbons from methanol and ethanol solutions by non-porous carbons, *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 496–498.
10. Dribika, M. M.; Rashed, I. G.; Biddulph, M. W. Vapor-Liquid Equilibria in the Ternary System Methyl Alcohol–Ethyl Alcohol– Isopropyl Alcohol at Atmospheric Pressure. *J. Chem. Eng. Data* 1985, 30, 146–149.
11. H. Djojoputro, S. Ismadji, Density and viscosity of binary mixtures of ethyl-2-methylbutyrate and ethyl hexanoate with methanol, ethanol, and 1-propanol at (293.15, 303.15, and 313.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 1343–1347.
12. Park, B. H. Volumetric Properties of Binary Mixtures of 1-Butyl- 3-methylimidazolium Halides with Water, Methanol or Ethanol at 293.15 to 318.15 K. *Korean J. Chem. Eng.* 2016, 33, 2191–2204.
13. Kato, M.; Tanaka, H. Vapor-Liquid Equilibrium Determination with a Flow-Type Ebulliometer for Six Binary Systems Made of Alcohol and Amine. *J. Chem. Eng. Data* 1989, 34, 203–206.
14. Pienaar, C.; Schwarz, C. E.; Knoetze, J. H.; Burger, A. J. Vapor-Liquid–Liquid Equilibria Measurements for the Dehydration of Ethanol, Isopropanol, and n-Propanol via Azeotropic Distillation Using DIPE and Isooctane as Entrainers. *J. Chem. Eng. Data* 2013, 58, 537–550.
15. C. Lafuente; J. Pardo; J. Santafé; F. M. Royo; J. S. Urieta. Utilización del ebullómetro de Fischer-Labodest para el estudio del equilibrio líquido-vapor del sistema benceno-ciclohexano a diversas presiones. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza.* 47, 183–190 (1992).
16. G. Wilson, “Vapor-Liquid Equilibrium. 11. New Expression for Excess Free Energy of Mixing,” *Journal of the American Chemical Society* 86, (1964): 127–130.

17. 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.
18. . Villa, R. Garriga; P. Pérez; M. García; 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.
19. J. M. Smith; H. C. van Ness; M.M. Abbott, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 5 th (New York: McGraw-Hill, 1996).
20. Rackett H. G. Equation of state for saturated liquids. *J. Chem. Eng. Data* 15 (1970) 514-517.
21. C. Tsonopoulos. Empirical correlation of second virial coefficients, *AIChE J.* 20 (1974) 263-272.
22. C. Tsonopoulos; J. L. Heidman, From the virial to the cubic equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 57 (1990) 261-276.
23. H. C. van Ness; S. M. Byer; R. E. Gibbs, Vapor-liquid equilibria. I. Appraisal of data reduction methods, *AIChE J.* 19 (1973) 238-244.
24. A. Fredenslund; J. Gmehling, P. Rasmussen. *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
25. A. M. Blanco; J. Ortega. Densities and vapor-liquid equilibrium values for binary mixtures composed of methanol + an ethyl ester at 141.3 kPa with application of an extended correlation equation for isobaric VLE data, *J. Chem. Eng. Data*, 1998, 43, 638-645.
26. J. M. Resa; C. Gonzalez; S. Ortiz de Landaluce; J. Lanz. Density, refractive index, and speed of sound at 298.15 K, and vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of methanol + ethyl butyrate and vinyl acetate + ethyl butyrate, *J. Chem. Eng. Data*, 2002, 47, 1123-1127.
27. J. Ortega; J. A. Pena; C. de Alfonso. Vapor-liquid equilibrium at 101.32 kPa for the binary systems of alcohols $C_nH_{2n+1}(OH)$ ($n = 2, 3, 4$) + butyl acetate and + ethyl butanoate, *Rev. Latinoam. Ing. Quim. Quim. Apl.*, 1987, 17, 195-205

28. Najla Ben Mahdoui; Raouia Abidi; Héctor Artigas; Monia Hichri; Carlos Lafuente. Vapor-liquid equilibrium and excess properties of the binary mixtures formed by ethyl isobutyrate and n-alkanols. *J. Chem. Thermodynamics* 139 (2019).
29. Najla Ben Mahdoui; Manuela Artal²; Monia Hichri¹; Carlos Lafuente. Volumetric Behavior and Vapor-Liquid Equilibrium of Dimethyl Disulfide + n-Alkanol Binary Mixtures. *Journal of Solution Chemistry* volume 48,1–14, (2019).

ANEXOS

Tabla A1. Densidades experimentales, ρ , en función de la fracción molar, x_1 , para los sistemas etil butirato (1) + n-alkanol (2) a presión atmosférica y a $T = 303,15$ K.

x_1	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	x_1	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	x_1	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
Etil butirato (1) + metanol (2)					
0,0000	0,78201	0,3857	0,84082	0,7961	0,86228
0,0519	0,79506	0,5097	0,84950	0,9263	0,86643
0,1044	0,80618	0,5868	0,85341	0,9475	0,86701
0,1885	0,81935	0,6916	0,85816	1,0000	0,86854
0,2907	0,83189				
Etil butirato (1) + etanol (2)					
0,0000	0,78086	0,4183	0,83433	0,8055	0,85931
0,0442	0,78966	0,5059	0,84119	0,8999	0,86392
0,0949	0,79783	0,6075	0,84811	0,9485	0,86608
0,1927	0,81141	0,7245	0,85500	1,0000	0,86854
0,3318	0,82659				

Tabla A2. Datos del equilibrio líquido-vapor isobárico para los sistemas etil butirato (1) + n-alkanol (2) a distintas presiones, p : temperatura, T , composición fase líquida, x_1 , composición fase vapor, y_1 , coeficientes de actividad calculados, γ , y función de Gibbs de exceso reducida calculada, $G_E/(RT)$.

T / K	x_1	y_1	γ_1	γ_2	$G_E/(RT)$
Etil butirato (1) + metanol (2) a $p = 40,000$ kPa					
315,78	0,0000	0,0000			
316,21	0,0442	0,0204	3,134	1,003	0,053
317,08	0,1291	0,0476	2,526	1,023	0,140
317,56	0,1796	0,0608	2,257	1,044	0,182
318,35	0,2496	0,0770	1,962	1,085	0,229
318,55	0,2781	0,0826	1,862	1,105	0,245
319,35	0,3516	0,0959	1,647	1,168	0,276
319,98	0,4029	0,1114	1,526	1,223	0,290
320,71	0,4631	0,1185	1,408	1,299	0,299
321,87	0,5376	0,1316	1,290	1,415	0,298
323,02	0,6075	0,1462	1,203	1,551	0,285
324,55	0,6727	0,1641	1,138	1,705	0,262
326,77	0,7396	0,1954	1,086	1,899	0,228
329,22	0,7904	0,2200	1,055	2,072	0,195
332,55	0,8435	0,2694	1,030	2,278	0,154
342,19	0,9276	0,4240	1,006	2,633	0,076
364,22	1,0000	1,0000			
Etil butirato (1) + metanol (2) a $p = 101,325$ kPa					
337,93	0,0000	0,0000			
338,18	0,0465	0,0215	3,159	1,004	0,057
339,20	0,1335	0,0505	2,466	1,028	0,144
339,84	0,1841	0,0638	2,182	1,052	0,185
340,81	0,2641	0,0832	1,846	1,103	0,234
341,23	0,2903	0,0885	1,759	1,123	0,247
342,28	0,3663	0,1010	1,551	1,193	0,273
342,97	0,4139	0,1096	1,448	1,246	0,282
344,07	0,4808	0,1257	1,331	1,332	0,286
345,49	0,5579	0,1428	1,226	1,452	0,278
347,34	0,6358	0,1619	1,145	1,598	0,257

Tabla A2, Continuación,

T / K	x_1	y_1	γ_1	γ_2	$G_E/(RT)$
349,49	0,6919	0,1835	1,101	1,721	0,234
352,11	0,7450	0,2030	1,067	1,852	0,205
355,18	0,8025	0,2492	1,039	2,008	0,168
358,88	0,8440	0,2968	1,024	2,128	0,137
371,63	0,9309	0,4885	1,004	2,368	0,063
393,16	1,0000	1,0000			
Etil butirato (1) + etanol (2) a $p = 40,000$ kPa					
329,61	0,0000	0,0000			
329,77	0,0377	0,0265	2,451	1,002	0,035
330,15	0,0951	0,0595	2,183	1,010	0,083
330,65	0,1639	0,0906	1,926	1,029	0,131
331,05	0,2089	0,1105	1,788	1,046	0,157
331,59	0,2627	0,1269	1,649	1,072	0,183
332,18	0,3200	0,1479	1,524	1,107	0,204
332,60	0,3648	0,1598	1,441	1,139	0,216
333,95	0,4768	0,2042	1,278	1,242	0,230
335,33	0,5585	0,2311	1,189	1,339	0,226
336,33	0,6036	0,2502	1,149	1,402	0,218
338,22	0,6877	0,2881	1,090	1,539	0,194
340,85	0,7702	0,3450	1,047	1,703	0,158
344,54	0,8420	0,4259	1,022	1,870	0,117
349,20	0,9019	0,5458	1,008	2,024	0,076
356,08	0,9580	0,7247	1,001	2,170	0,034
364,22	1,0000	1,0000			
Etil butirato (1) + etanol (2) a $p = 101,325$ kPa					
351,50	0,0000	0,0000			
351,82	0,0381	0,0231	2,521	1,002	0,037
352,41	0,0958	0,0545	2,172	1,013	0,086
353,00	0,1636	0,0843	1,873	1,035	0,131
353,53	0,2108	0,1038	1,713	1,056	0,157
353,81	0,2436	0,1189	1,621	1,073	0,171
354,39	0,3062	0,1368	1,475	1,112	0,192
355,49	0,3657	0,1457	1,367	1,154	0,205

Tabla A2, Continuación,

T / K	x_1	y_1	γ_1	γ_2	$G_E/(RT)$
357,02	0,4576	0,1831	1,241	1,233	0,212
358,38	0,5255	0,2071	1,172	1,301	0,208
359,56	0,5778	0,2285	1,130	1,358	0,200
361,54	0,6487	0,2645	1,084	1,445	0,182
365,56	0,7491	0,3271	1,040	1,580	0,144
369,27	0,8118	0,3952	1,021	1,672	0,114
371,06	0,8309	0,4355	1,017	1,700	0,104
375,27	0,8791	0,5185	1,008	1,771	0,076
383,77	0,9498	0,7277	1,001	1,867	0,033
393,16	1,0000	1,0000			

Tabla A3. Datos del equilibrio líquido-vapor isotérmico para los sistemas etil butirato (1) + n-alkanol (2) a distintas temperaturas, T : presión, p , composición fase líquida, x_1 , composición fase vapor, y_1 , coeficientes de actividad calculados, γ , y función de Gibbs de exceso calculada, G_E .

p / kPa	x_1	y_1	γ_1	γ_2	$G_E / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
Etil butirato (1) + metanol (2) a $T = 303,15 \text{ K}$					
21,880	0,0000	0,0000			
21,545	0,0420	0,0206	3,938	1,004	155,1
20,760	0,1243	0,0464	2,884	1,032	402,3
20,295	0,1755	0,0599	2,465	1,061	522,8
19,820	0,2392	0,0732	2,089	1,108	641,1
19,555	0,2735	0,0765	1,932	1,138	691,4
18,940	0,3404	0,0930	1,691	1,207	764,2
18,670	0,3856	0,0936	1,564	1,262	795,5
17,990	0,4514	0,1055	1,417	1,355	816,9
17,225	0,5229	0,1105	1,295	1,476	809,1
16,460	0,5855	0,1230	1,213	1,602	776,8
15,780	0,6341	0,1374	1,161	1,715	735,9
14,440	0,7045	0,1526	1,102	1,907	652,6
13,255	0,7584	0,1799	1,067	2,082	569,9
12,130	0,7968	0,1992	1,047	2,224	501,1
9,800	0,8658	0,2515	1,020	2,524	356,8
6,305	0,9422	0,4188	1,004	2,941	166,1
2,775	1,0000	1,0000			
Etil butirato (1) + metanol (2) a $T = 323,15 \text{ K}$					
55,735	0,0000	0,0000			
54,565	0,0446	0,0207	3,446	1,003	156,9
52,350	0,1313	0,0477	2,688	1,027	412,1
51,090	0,1827	0,0610	2,369	1,052	534,5
49,350	0,2594	0,0769	2,007	1,102	679,6
48,870	0,2818	0,0802	1,921	1,120	713,9
47,100	0,3602	0,0952	1,673	1,196	805,9
46,015	0,4056	0,1066	1,558	1,250	839,8
44,435	0,4751	0,1197	1,414	1,349	864,7
42,475	0,5494	0,1306	1,294	1,481	855,9

Tabla A3. Continuación.

p / kPa	x_1	y_1	γ_1	γ_2	$G_E / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
40,070	0,6241	0,1432	1,199	1,650	810,3
39,100	0,6503	0,1508	1,171	1,719	785,6
35,675	0,7271	0,1733	1,104	1,962	686,7
32,825	0,7784	0,2003	1,068	2,165	598,3
30,090	0,8172	0,2168	1,047	2,347	519,4
21,970	0,9049	0,3111	1,013	2,878	301,5
16,775	0,9451	0,4274	1,004	3,197	182,6
7,945	1,0000	1,0000			
Etil butirato (1) + etanol (2) a $T = 303,15$ K					
10,465	0,0000	0,0000			
10,470	0,0373	0,0303	3,314	1,002	118,6
10,360	0,1023	0,0671	2,714	1,017	296,6
10,185	0,1655	0,0991	2,301	1,044	437,5
10,075	0,2055	0,1187	2,098	1,066	511,5
9,845	0,2643	0,1362	1,859	1,106	600,0
9,690	0,3137	0,1525	1,699	1,147	656,7
9,465	0,3747	0,1719	1,540	1,208	705,5
9,075	0,4714	0,1974	1,353	1,328	737,0
8,790	0,5371	0,2166	1,258	1,430	727,9
8,575	0,5815	0,2342	1,205	1,510	708,0
8,080	0,6560	0,2629	1,134	1,667	650,6
7,240	0,7529	0,3112	1,067	1,927	531,2
6,515	0,8100	0,3650	1,039	2,117	437,5
5,770	0,8646	0,4297	1,020	2,332	331,6
3,790	0,9605	0,6930	1,002	2,812	107,0
2,775	1,0000	1,0000			
Etil butirato (1) + etanol (2) a $T = 323,15$ K					
29,545	0,0000	0,0000			
29,350	0,0373	0,0274	2,905	1,002	111,2
28,865	0,0954	0,0616	2,556	1,011	266,6
28,215	0,1607	0,0928	2,242	1,030	416,2
27,845	0,2064	0,1125	2,061	1,050	505,3
27,285	0,2611	0,1289	1,877	1,080	595,4

Tabla A3. Continuación.

p / kPa	x_1	y_1	γ_1	γ_2	$G_E / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
26,695	0,3170	0,1553	1,719	1,120	669,1
26,185	0,3619	0,1597	1,610	1,158	714,9
24,650	0,4922	0,2029	1,365	1,310	780,0
23,925	0,5481	0,2177	1,285	1,398	776,8
23,230	0,5926	0,2349	1,230	1,482	760,6
21,935	0,6684	0,2662	1,152	1,657	704,8
19,780	0,7664	0,3248	1,077	1,970	577,8
17,010	0,8489	0,3900	1,033	2,345	420,3
15,155	0,8898	0,4511	1,018	2,587	324,0
9,495	0,9774	0,7807	1,001	3,296	74,5
7.495	1,0000	1,0000			

