

PROPIEDADES TERMODINAMICA DE LA MEZCLA ETER TER AMÍLICO + ISO-OCTANO

J. F. Ramos, R. Riggio y H. E. Martínez

CIUNSA - Consejo de investigación - Universidad Nacional de Salta
Avda. Bolivia 5150 - 4400 - Salta
Tel. (0387) 4255360 Email: jramos@unsa.edu.ar

Recibido:02-06-14; Aceptado:14-07-14.

RESUMEN.- En diversos trabajos anteriores hemos estudiado el ter-amil metil éter que viene usándose como uno de los aditivos antidetonantes más recomendables en diferentes combustibles líquidos. El octanaje es una medidas de la calidad de gasolina. Con el objeto de lograr un aceptable número de octano, distintos compuestos oxigenados son añadidos a las gasolinas para asegurar una combustión limpia. Por otro lado, el iso-octano, molécula de cadena ramificada tiene un valor 100 en la clasificación de octano, debido a sus propiedades detonantes. El índice de octano asegura que una gasolina probada en un motor experimental se comporte, desde el punto de vista de la detonación, igual que una mezcla de gasolina que tiene como porcentaje de iso-octano el número indicativo de la gasolina, y el resto, hasta 100, de heptano. Así, una gasolina de 98 octanos se comporta en el motor experimental de laboratorio igual que una gasolina mezcla de 98% de iso-octano y 2% de heptano. Por estas razones, la mezcla Ter-Amil-Metil-Éter (TAME) + Iso-octano tiene especial importancia, por lo que se ha realizado el estudio de sus propiedades termodinámicas. Además de mejorar el octanaje, el TAME también ayuda a promover la combustión de la nafta y reduce la emisión de monóxido de carbono e hidrocarburos no quemados.

Palabras claves: combustibles ecológicos - antidetonantes - éter ter amílico

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE MIXTURE TER AMYL ETHER + ISO-OCTANE

ABSTRACT.- In several previous works have studied the tertiary amyl methyl ether is being used as one of the most recommended anti-knock additives in different liquid fuels. The octane number is a quality measures gasoline. In order to achieve an acceptable octane number, various oxygenated compounds are added to gasoline in ensuring a clean combustion. Furthermore, the iso-octane, branched molecule has a value 100 in the octane rating due to its detonating properties. The octane ensures proven by experimental gasoline engine behaves, from the point of view of the detonation, as a gasoline whose percentage of isooctane indicative number of the gasoline, and the rest, up to 100 of heptane. Thus, a 98 octane behaves in the experimental laboratory engine like a fuel mixture of 98% iso-octane and heptane 2%. For these reasons, the tertiary amyl methyl ether (TAME) + Iso-octane blend is particularly important, so that it has made the study of its thermodynamic properties. Besides improving the octane TAME also helps promote the combustion of gasoline and reduces the emission of carbon monoxide and unburned hydrocarbons.

Keywords: fuel ecological- antiknock-tert amyl ether-antiknoc

1. INTRODUCCION

Las propiedades antidetonantes de algunos éteres que se agregan a los hidrocarburos de uso corriente, ha dado un gran impulso a los esfuerzos que se realizan para obtener combustibles de baja contaminación.

Los resultados de las investigaciones y el desarrollo de métodos que usan hidrocarburos gaseosos como materias primas conducen a gasolinas de alta tensión de vapor y alto octanaje, por medio de procesos relativamente simples.

A su vez, la factibilidad y facilidad de obtención de bioéteres a partir de bioalcoholes convenientes para la

preparación de combustibles para transporte, hace que el uso de estos aditivos se torne aún más provechosos.

Por estas cualidades, entre otras, es que surge el beneficio de conocer las propiedades de estas mezclas, parcializando la complejidad de las mismas, para múltiples objetivos de diseño.

Continuando con una serie de estudios sobre combustibles alternativos, (Riggio et al., 1995); (Riggio. et al, 2001); (Riggio y Adamo, 2005); (Riggio y Ramos 2008; Riggio y Ramos 2008). Complementariamente, estudiamos la mezcla Ter-Amil-Metil-Éter (TAME)+ ISO-OCTANO.

Los objetivos principales del presente estudio son:

- Medir las propiedades de la mezcla.
- Calcular las propiedades termodinámicas de exceso de la misma.
- Sacar conclusiones macroscópicas de su comportamiento en función de los resultados obtenidos.

2. EXPERIENCIAS REALIZADAS

Las propiedades medidas y determinadas son: densidad (ρ), viscosidad (η), índice de refracción (n_D), volumen molar de exceso (V^E), viscosidad de exceso (η^E), energía libre molar de exceso de flujo viscoso (G^E) y presión interna (P_i^E).

Los productos químicos utilizados (Merck-Darmst A.R.) fueron previamente secados con K_2CO_3 anhidro y posteriormente sometidos a destilación fraccionada, bajo una corriente de nitrógeno seco. Para preservarlos de la humedad se recogió la parte media del destilado y se conservó en tamices moleculares: 0,3 nm para el alcohol y 0,4 nm para el éter.

Para medir la viscosidad de los líquidos puros como de sus mezclas se usaron viscosímetros tipo Cannon-Fenske, previamente calibrados con agua bidestilada y benceno, con una precisión de $\pm 5,0 \cdot 10^{-2}$ cPoise. rango de concentración, fueron preparadas por pesada usando una balanza Mettler H 11 y conservadas en matraces de Erlenmeyer con tapa de vidrio.

Los resultados experimentales de densidad, viscosidad e tipo Cannon-Fenske, previamente calibrados con agua bidestilada y con Para las correspondientes medidas de índice de refracción se utilizó un refractómetro marca Bausch-Lomb, calibrado, con una precisión Tanto para las medidas de viscosidad como para las de índice de refracción se utilizó un baño termostático con una precisión de $\pm 0,01^\circ C$.

Los resultados experimentales de densidad, viscosidad e índice de refracción, a la temperatura de $298,15^\circ K$ se comparan con la literatura (Organic Solvents 1970) en la tabla 1.

Tabla 1.- Propiedades físicas de los componentes puros a $298,15^\circ K$.

| Componente | Densidad (g/cm^3) | | Viscosidad(cPoise) | | Indice de refracción | |
|------------|-----------------------|---------|--------------------|-------|----------------------|--------|
| | Exp. | Lit. | Exp. | Lit. | Exp. | Lit. |
| TAME | 0,76600 | | 0,461 | | 1,38650 | 1.3856 |
| ISO-OCTANO | 0,67950 | 0,67951 | 0,3967 | 0,396 | 1,38510 | 1,3851 |

Las funciones de exceso fueron calculadas con las siguientes expresiones:

$$\text{Volumen molar de exceso } V^E = V - (x_1 V_1 + X_2 V_2) \quad (1)$$

$$\text{Viscosidad de exceso } \eta^E = \eta - (x_1 \eta_1 + X_2 \eta_2) \quad (2)$$

Energía libre molar de exceso

$$G^E = RT[\ln(\eta V) - x_1 \ln(\eta V_1) - x_2 \ln(\eta V_2)] \quad (3)$$

$$\text{presión interna de exceso } P_i^E = P_i - (x_1 p_{i1} + x_2 P_{i2}) \quad (4)$$

donde P_i , P_{i1} , Y P_{i2} son las presiones internas de las mezclas y de los componentes puros respectivamente, obtenidas por medio de la ecuación de estado de Buchler-Hirschfelder-Curtis.

$$P_i^E = \frac{2^{1/6} RT}{2^{1/6} V - d N^{1/3} V^{2/3}} \quad (5)$$

siendo N el número de Avogadro y del diámetro molecular de los componente puros y de las mezclas, calculados por medio de la ecuación:

$$d = 2 \left[\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} V \frac{3}{4\pi N} \right]^{1/3} \quad (6)$$

donde los sub índices 1y 2 se refieren a los componentes puros, x es la fracción molar. El componente 1 es el iso-octano y el 2 el ter-amil-metil-éter.

Estas fueron ajustadas utilizando la ecuación de Redlich - Kister:

$$X = x_1 X_1 + x_2 X_2 + X X_2 \sum_{k=0}^n a_k (x_1 + x_2)^k \quad (7)$$

$$X^E = x_1 x_2 \sum a_k (2x_1 - 1)^k \quad (8)$$

Donde X es la propiedad medida (ρ , η y n_D), X^E la función de exceso calculada V^E , η^E , G^E Y P_i^E Y a_k el coeficiente de regresión polinómica, cuyo error estándar es dado por:

$$\sigma = [\sum (X_{exp} - X_{cal})^2 / (n_{exp} - n)]^{1/2} \quad (9)$$

siendo n_{exp} el número de experiencias realizadas y n el número de parámetros a determinar. Los resultados experimentales obtenidos y los valores calculados para este sistema, expresado en función de x_1 se muestran en la tabla 2.

Las gráficas del volumen molar de exceso (VE), viscosidad de exceso (DE), energía libre molar de flujo viscoso (O'E) y la presión interna de exceso (PIE), en función de la fracción

molar del componente 1, es decir T AME, se muestran en las figuras 1 a 4.

Tabla 2: Valores experimentales y calculados a 298,15°K.

| X_1 | ρ (g/cm ³) | η (cPoise) | n_D | V^E (cm ³ /mol) | η^E (cPoise) | G^E | P_i^E (kbar 10 ⁻³) |
|--------|--------------------------------|--------------------|---------|---------------------------------|----------------------|-------|-------------------------------------|
| 0,0000 | 0,76600 | 0,461 | 1,38650 | 0,00000 | 0,0000 | 0,00 | 0,000 |
| 0,0983 | 0,7564 | 0,463 | 1,38630 | 0,04330 | 0,0011 | 12,49 | -3,124 |
| 0,1959 | 0,7473 | 0,465 | 1,38620 | 0,08890 | 0,0022 | 23,56 | -5,327 |
| 0,2995 | 0,7382 | 0,466 | 1,38630 | 0,11670 | 0,0023 | 27,46 | -6,810 |
| 0,3970 | 0,7301 | 0,467 | 1,38650 | 0,12820 | 0,0024 | 29,87 | -7,497 |
| 0,5033 | 0,7217 | 0,468 | 1,38670 | 0,13350 | 0,0025 | 30,53 | -7,557 |
| 0,6075 | 0,7139 | 0,469 | 1,38710 | 0,12560 | 0,0025 | 29,74 | -6,991 |
| 0,7014 | 0,7072 | 0,470 | 1,38750 | 0,11040 | 0,0027 | 28,34 | -5,996 |
| 0,8054 | 0,7001 | 0,470 | 1,38800 | 0,08910 | 0,0018 | 19,77 | -4,391 |
| 0,8980 | 0,6941 | 0,471 | 1,38850 | 0,05330 | 0,0019 | 16,19 | -2,528 |
| 1,0000 | 0,6878 | 0,470 | 1,38890 | 0,00000 | 0,0000 | 0,00 | 0,00 |

3. CONCLUSIONES

Los valores de volumen de exceso destacan la ruptura de enlaces puente hidrogeno entre otros diversos factores, contribuyentes probablemente provocada por la constante dieléctrica del solvente agregado, la longitud y ramificación de la cadena y del grado de asociación de los componentes al estado puro, que se traduce en interacciones más fuertes entre moléculas diferentes, con interacciones específicas atribuibles a la tendencia a la formación de multímeros entre moléculas de los dos compuestos contra las interacciones entre moléculas de la misma especie.

Generalmente, este comportamiento es esperado para mezclas en las que las contribuciones positivas son causadas por el rompimiento de enlaces puente de hidrógeno, dada la estructura geométrica del éter.

Los valores positivos de VE (ver figura 1) ponen en evidencia la casi nula posibilidad de formación de complejos de asociación intermolecular por enlace puente hidrogeno entre el heptano y el CO del TAME.

Al analizar las desviaciones de los valores de η^E en el sistema estudiado, (ver figura 2), se puede concluir que esta propiedad aumenta en forma gradual don el agregado del éter sobre el alcano, lo que se interpreta como que solo las pequeñas atracciones moleculares del primero son vencidas por dispersión en el alcano y por el efecto estérico que éste produce sobre ellas.

Este parámetro puede ser considerado como una medida legítima de interacción molecular, donde los valores positivos llevan a la conclusión que las fuerzas atractivas, aunque en baja medida, son dominantes (Meyer et al,1971); (Zhangfa et al.. 1996).

Las variaciones medidas en la viscosidad de exceso (Fig. 2) se producen cuando los componentes de la mezcla no solo no interactúan fuertemente, sino que las atracciones entre las moléculas de éter son vencidas fácilmente, en concordancia con las conclusiones obtenidas para el volumen de exceso.

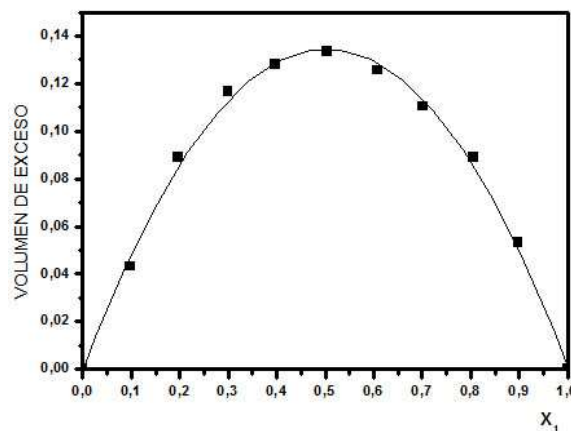


Fig. 1. Volumen molar de exceso V^E (cm³/mol) en función de la fracción molar del componente 1

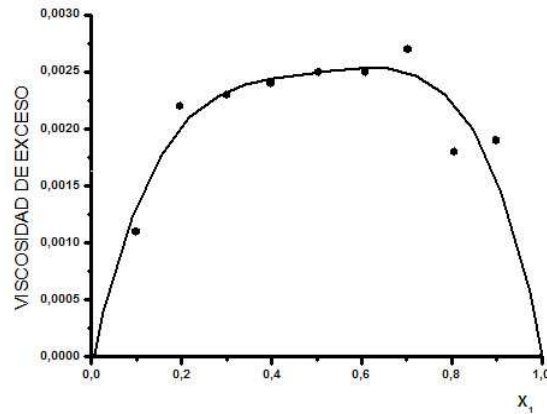


Fig.2: Viscosidad de exceso η (cPoise), en función de la fracción molar del componente 1

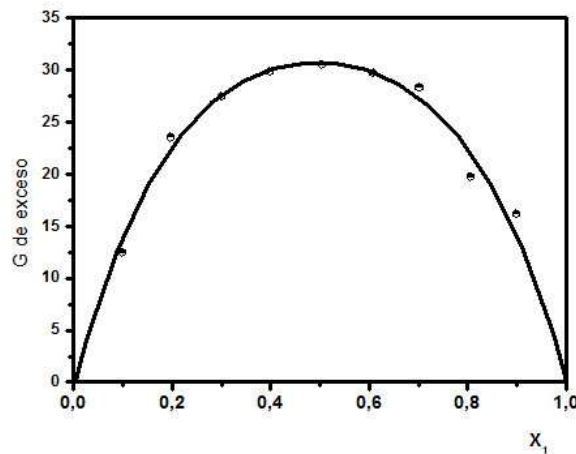


Fig. 3; Energía libre molar de exceso de flujo viscoso G^{*E} (J/mol), en función de la fracción molar del componente 1

En la figura 3 se muestra la variación de G^{*E} con la composición.

Este parámetro puede ser considerado como una medida legítima de interacción molecular, donde los valores positivos llevan a la conclusión que las fuerzas atractivas, aunque en baja medida, son dominantes (Meyer et al,1971); (Zhangfa et al.. 1996).

En este caso, los valores obtenidos indican no solo la casi nula interacción molecular, desde el punto de vista de

formación de enlaces hidrógeno. sino que confirma la disminución de atracción intermolecular entre las moléculas de éter provocada por el otro componente.

Una desviación positiva los valores de P_i^E indicaría una mayor atracción entre los componentes de la mezcla en comparación con las sustancias puras.

Tabla 2: Valores experimentales y calculados a 298,15°K

| X_1 | ρ (g/cm ³) | η (cPoise) | n_D | V^E (cm ³ /mol) | η^E (cPoise) | G^{*E} | P_i^E (kbar 10 ⁻³) |
|--------|--------------------------------|--------------------|---------|---------------------------------|----------------------|----------|-------------------------------------|
| 0,0000 | 0,76600 | 0,461 | 1,38650 | 0,00000 | 0,0000 | 0,00 | 0,000 |
| 0,0983 | 0,7564 | 0,463 | 1,38630 | 0,04330 | 0,0011 | 12,49 | -3,124 |
| 0,1959 | 0,7473 | 0,465 | 1,38620 | 0,08890 | 0,0022 | 23,56 | -5,327 |
| 0,2995 | 0,7382 | 0,466 | 1,38630 | 0,11670 | 0,0023 | 27,46 | -6,810 |
| 0,3970 | 0,7301 | 0,467 | 1,38650 | 0,12820 | 0,0024 | 29,87 | -7,497 |
| 0,5033 | 0,7217 | 0,468 | 1,38670 | 0,13350 | 0,0025 | 30,53 | -7,557 |
| 0,6075 | 0,7139 | 0,469 | 1,38710 | 0,12560 | 0,0025 | 29,74 | -6,991 |
| 0,7014 | 0,7072 | 0,470 | 1,38750 | 0,11040 | 0,0027 | 28,34 | -5,996 |
| 0,8054 | 0,7001 | 0,470 | 1,38800 | 0,08910 | 0,0018 | 19,77 | -4,391 |
| 0,8980 | 0,6941 | 0,471 | 1,38850 | 0,05330 | 0,0019 | 16,19 | -2,528 |
| 1,0000 | 0,6878 | 0,470 | 1,38890 | 0,00000 | 0,0000 | 0,00 | 0,00 |

Para este sistema, (ver figura 4) se observan desviaciones negativas, las que indican una mayor repulsión entre los componentes, en comparación con los componentes puros (Witek et al., [997), (Kammerer et al, 2000).

En resumen, los guarismos de las variaciones obtenidas en general para las distintas propiedades estudiadas de este sistema, muestran que el TAME interactúa muy débilmente con el Iso-octano, y que las pequeñas desviaciones positivas se deben solo a atracciones entre las moléculas del éter por efecto del solvente, concordante con el comportamiento esperado para éteres en general, y con las conclusiones obtenidas para otras propiedades de exceso (Wang et al., 1993).

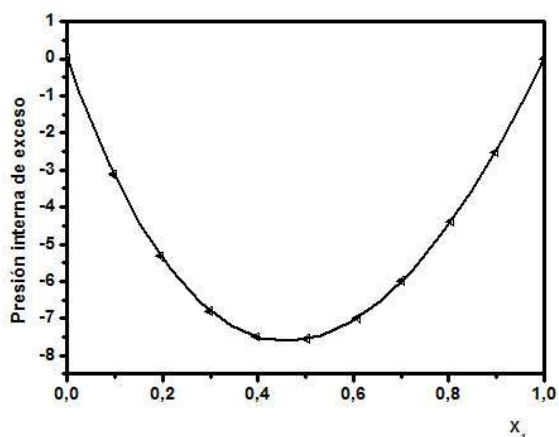


Fig 4. Presión interna de exceso P^E (kbar) en función de la fracción molar del componente 1

REFERENCIAS

Chepack, (1992). *Physical properties data base*. Madison Technology Soft J.A. Riddic and W.B. Bunger. *Organic Solvents*. Vol. II 3rd es. 1970
 Kammerer K., Oswald G., Rezanova E., Silkenbaurner

D.and Lichtenthaler R. N. (2000) Thermodynamic excess properties and vapor-liquid equilibria of binary and ternary mixtures containing methanol, tert-amyl methyl ether and an alkane. *Fluid Phase Equilibria*. **17**, 2, 223-241
 Riggio R, Martínez H.E., Salas N y Ramos J. F. (1995). Densities, Viscosities, and Refractive Indexes of tert-butyl methyl ether + butyl alcohols at 298.15°K. *Canadian Journal of Chemistry*. **3**,73,431-434
 Riggio R, Ramos J. F. y Martínez H.E. (2001). Excess properties for acetophenone + butanols al 198,15 K. *Canadian Journal of Chemistry*. **1**, 79: 50-53
 Riggio R. y Adamo C. (2005). Propiedades termodinámicas de la mezcla metil ter-butil éter (MTBE) + 1 Pentanol. *Energías Renovables y Medio Ambiente*, **17**,47 - 50.
 Riggio R. y Ramos J. F. Propiedades Termodinámicas de la Mezcla Éter Ter Amílico + Heptano. (2008). *Energías Renovables y Medio Ambiente*, **22**,33-36.
 Riggio R. y Ramos J. F. Propiedades Termodinámicas de la Mezcla Éter Ter Amílico + Butanol. (2008). *Energías Renovables y Medio Ambiente*, **22**,37-40.
 Wang L., Benson G. C. and Benjamin C..(1993). Excess molar enthalpies of methyl tert-butyl ether + n-hexane + (n-decane or n-dodecane) ternary mixtures at 298.15°K. *Thermochimica Acta* **213**, 83-87.
 Witek M, Goldon A, Hofman T y Domaska U. (1997). Densities en Excess Volumes of Methyl 1, 1 Dimethyl propyl Ether + Benzene or Cyclohexane, or Alkane (C6 - C 16) at 298.15 K. *Journal of Chemical Eng. Data* **1**,42,60- 63.
 Zhangfa Tong, Benson,G. C. Wang L. L., and Benjamin C.y Lu L.(1996) Excess Enthalpies of Ternary Mixtures Consisting of a Normal Alkane, Methyl tert-Butyl Ether, and tert-Amyl Methyl Ether *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 865-869.