

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LA MEZCLA 1 PROPANOL + METIL TER- AMIL ÉTER (TAME)

Héctor E. Martínez, Roque Riggio, Angélica Boucíguez y Dardo R. Burgos
CIUNSA - Consejo de Investigaciones - Universidad Nacional de Salta
Buenos Aires 177 - 4400 - Salta

Tel. (0387) 425423 - Fax (0387) 4255489 - Email: hector@ciunsa.edu.ar ó bouciga@ciunsa.edu.ar

RESUMEN

La necesidad de utilización de naftas de tipo ecológico implica el estudio de mezclas que puedan emplearse como antidetonantes en naftas sin plomo y con alto octanaje. Entre éstas merece especial atención la mezcla 1-Propanol + Metil ter-Amil éter (TAME), por lo que se han estudiado sus propiedades termodinámicas y se ha analizado su comportamiento. Esta mezcla presenta propiedades similares a otras ya utilizadas en el país, pero por tener mayor masa molar es menos volátil. Los combustibles que contienen esta mezcla son antidetonantes, además su utilización incrementa la potencia del motor, reduce el consumo de combustible y la emisión de gases tóxicos en el escape y pueden usarse en automóviles sin modificar el sistema de combustión.

PALABRAS CLAVES

naftas ecológicas – antidetonantes – metil ter amil éter (TAME)

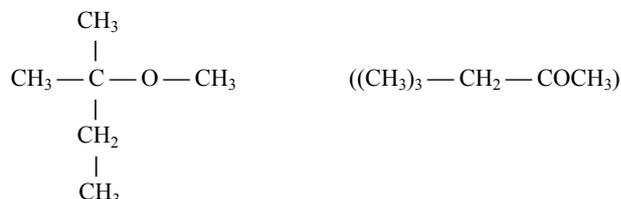
INTRODUCCION

Debido a la necesidad de eliminar el agregado de compuestos de plomo en los combustibles (por ejemplo el plomo tetraetilo), se ha impulsado el desarrollo de productos (éteres) que tienen la propiedad de ser antidetonantes y que pueden sustituir a los compuestos de plomo en las naftas.

Los resultados de las investigaciones y el desarrollo de métodos que usan hidrocarburos gaseosos como materias primas conducen a gasolinas de bajo punto de ebullición y alto octanaje, por procesos relativamente simples a partir del isobutileno y del propileno. También se ha investigado el uso de la mezcla de alcoholes con éteres como componentes antidetonantes de las naftas, uno de los más utilizados es el Metil ter-Butil éter, conocido como el MTBE (Riggio et al, 1995; Witek et al, 1997), compuesto producido a partir del metanol y del isobuteno utilizando un método relativamente simple.

Si bien este compuesto se utiliza ampliamente hay otros que resultan ser más adecuados, tal es el caso del Metil ter-Amil éter, (TAME), ya que presenta las mismas propiedades antidetonantes que el MTBE, pero dado que tiene mayor masa molar es menos volátil y más económico.

El TAME es un antidetonante, utilizado en naftas de tipo ecológico, cuya fórmula es



A continuación se enuncian los objetivos de la investigación realizada, los resultados experimentales obtenidos y la evaluación de los mismos.

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION

Dada la necesidad de reducir la contaminación ambiental producida por las partículas de pequeño tamaño que permanecen a nivel de la superficie terrestre como consecuencia de las emanaciones de los vehículos automotores y la necesidad de eliminar el contenido de plomo en las naftas de alto octanaje se ha estudiado la mezcla 1 - Propanol + Metil ter-Amil éter, (TAME).

Los objetivos fundamentales de este estudio son:

- Medir las propiedades termodinámicas de la mezcla
- En función de estas mediciones, sacar conclusiones macroscópicas de su comportamiento.

EXPERIENCIAS REALIZADAS

Las propiedades medidas y determinadas son: densidad (ρ), índice de refracción (n_D), viscosidad (η), viscosidad en exceso (η^E), volumen molar en exceso (V^E) y energía libre de flujo viscoso (G^{*E})

Los productos químicos utilizados (Merck - Darmstad A. R.) fueron previamente secados con K_2CO_3 anhidro y posteriormente sometidas a destilación fraccionada, bajo una corriente de nitrógeno seco. Para preservarlas de la humedad, se recogió la parte media del destilado y se conservó con tamices moleculares: 0.3 nm para alcoholes y 0.4 nm para éteres. Las muestras, en todo el rango de concentración, fueron preparadas por pesada usando una balanza Mettler H11 y conservadas en Erlenmeyers con tapa de vidrio y cintas de teflón.

Las densidades de los componentes puros y sus mezclas fueron medidas usando un densímetro digital con termostato incluido tipo Anton Paar DMA46 con una precisión de $\pm 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. Los volúmenes de exceso fueron calculados a través de medidas de densidad.

Para la medida de la viscosidad tanto de los líquidos puros como sus mezclas se usaron tubos viscosímetros tipo Cannon - Fenske, previamente calibrados con agua bidestilada y benceno, con una precisión de $\pm 5 \cdot 10^{-2} \text{ cPoise}$. Para las medidas del índice de refracción de los componentes puros y sus mezclas se utilizó un refractómetro modelo Bausch - Lomb, previamente calibrado con una precisión de $\pm 0.5 \cdot 10^{-3}$. Tanto en las medidas de viscosidad como de índice de refracción se utilizó un baño termostático con precisión de $\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados experimentales de densidad, viscosidad e índice de refracción, a la temperatura de 298.15 K, se muestran en comparación con los de literatura (Chempak, 1992), en la Tabla I.

Componente	Densidad ρ (g/cm^3)		Viscosidad η (cPoise)		Índice de refracción n_D	
	experiencia	literatura	experiencia	literatura	experiencia	literatura
1 - Propanol	0.7995	0.8004	1.8888	1.903	1.3834	1.3900
TAME	0.7660	0.7659	0.461	1.5270

Tabla I: Propiedades físicas de los componentes puros a 298.15 K

Las funciones en exceso fueron calculadas con las siguientes expresiones

$$\text{viscosidad molar en exceso} \quad \eta^E = \eta - (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2)$$

$$\text{volumen molar en exceso} \quad V^E = V - (x_1 V_1 + x_2 V_2)$$

$$\text{energía libre molar en exceso} \quad G^{*E} = RT [\ln(\eta V) - x_1 \ln(\eta_1 V_1) - x_2 \ln(\eta_2 V_2)]$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren a los componentes puros, x es la fracción molar. El componente 1 es el 1-Propanol y el 2 el Metil ter-Amil éter.

Las funciones de exceso fueron ajustadas utilizando la ecuación de Redlich - Kister

$$X^E = x_i x_j \sum_{k=0}^n a_k (2 x_j - 1)^k$$

donde X^E es la función en exceso estudiada (V^E , η^E , G^{*E}) y a_k el coeficiente de regresión polinómica, cuyo error estandar, viene dado por:

$$\sigma = [\sum (X_{\text{exp}}^E - X_{\text{cal}}^E)^2 / (N_{\text{exp}} - N)]^{1/2}$$

siendo N_{exp} el número de experiencias realizadas y N el número de parámetros a determinar.

Los resultados experimentales obtenidos para el sistema 1-Propanol (componente 1) + TAME (componente 2) en función de la fracción molar de la componente 1 (x_1), se muestran en la Tabla II.

x_1	ρ (g/cm ³)	n_D	η (cPoise)	η^E (cPoise)	V^E (cm ³ /mol)	G^{*E} (J/mol)
0.0000	0.76600	1.38650	0.4610	0.0000	0.0000	0.00000
0.10400	0.76920	1.40750	0.5690	-0.1331	-0.1988
0.10577	-136.95306
0.19960	1.77210	1.43060	0.7130	-0.0913	-0.3182
0.20054	-284.19105
0.29320	0.77520	1.44680	0.8510	-0.0731	-0.3960
0.29526	-466.98333
0.39540	0.77840	1.46330	1.0460	-0.1950	-0.4512
0.39938	-510.05739
0.49880	0.78170	1.47400	1.2410	-0.5074	-0.4832	-548.64715
0.59670	0.78540	1.48750	1.5090	-0.9314	-0.4909	-606.94143
0.70008	-502.89287
0.70370	0.78880	1.49910	1.8630	-1.3868	-0.4646
0.80100	0.79240	1.51380	1.8700	-1.5744	-0.3928	-378.65604
0.90025	-248.19757
0.90100	0.79670	1.52620	1.8750	-1.2385	-0.2472
1.00000	0.79950	1.53700	1.8880	0.0000	0.0000	0.00000

Tabla II: Resultados experimentales del sistema 1-Propanol (1) + TAME (2) a 298.15 K

Los resultados experimentales obtenidos para la densidad ρ en g/cm³, el índice de refracción n_D , la viscosidad η en cPoise, el volumen molar de exceso V^E , en cm³/mol, la viscosidad de exceso η^E , en cPoise, y energía libre molar de flujo viscoso de exceso G^{*E} , en Joule/mol, en función de la fracción molar de la componente 1, es decir del 1-Propanol, se muestran en las figuras 1 a 6. En todas las figuras además de los datos experimentales se muestra la curva de ajuste.

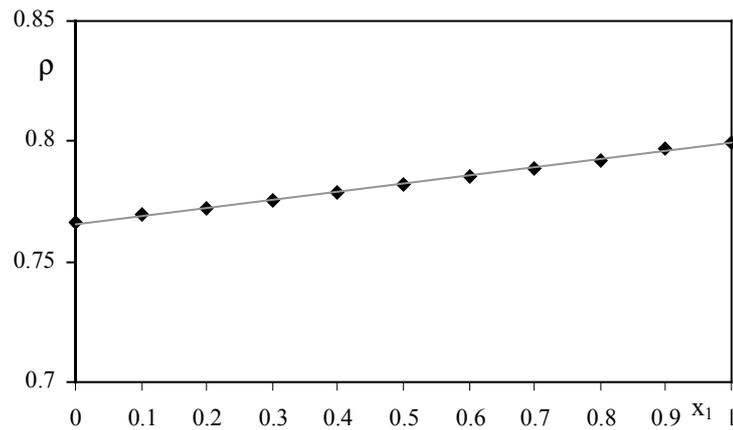


Figura 1: Densidad ρ (g/cm³), en función de la fracción molar de la componente 1.

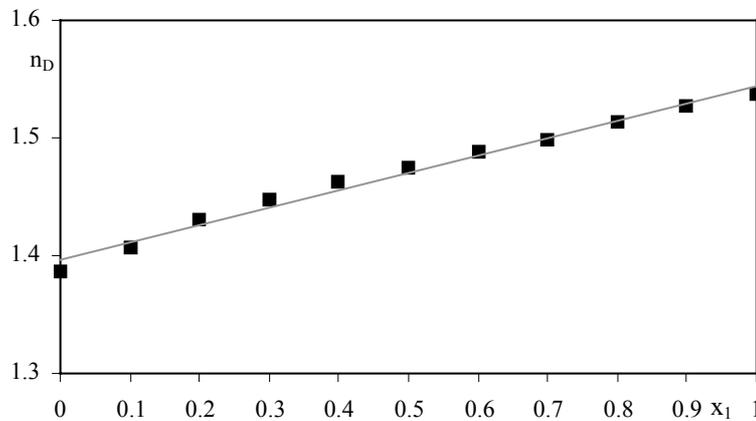


Figura 2: Índice de refracción n_D , en función de la fracción molar de la componente 1.

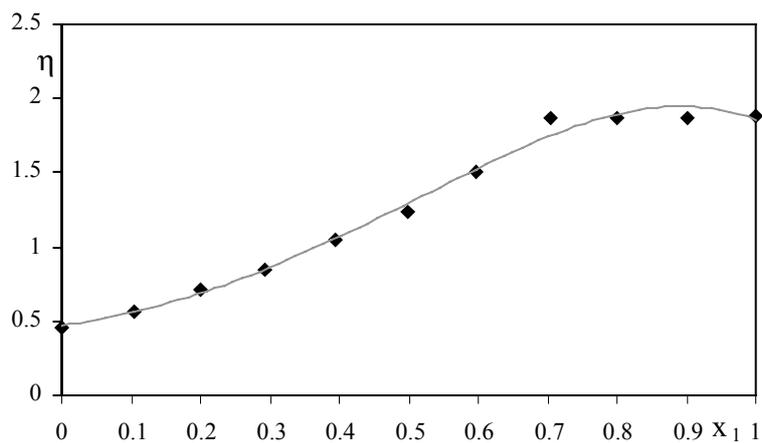


Figura 3: Viscosidad η (cPoise), en función de la fracción molar de la componente 1.

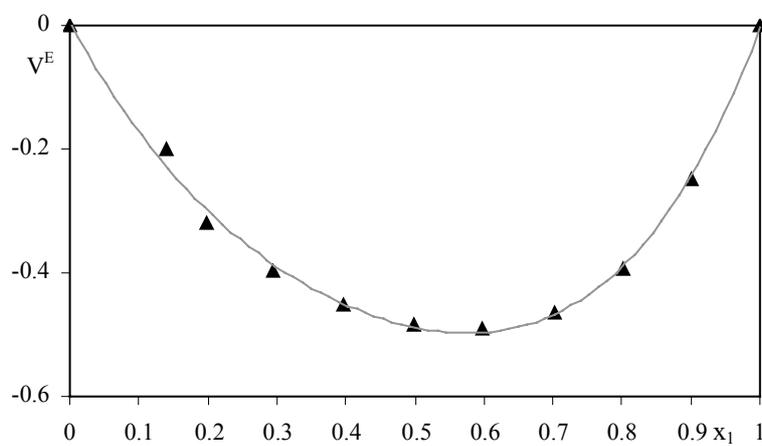


Figura 4: Volumen molar de exceso V^E (cm³/mol), en función de la fracción molar de la componente

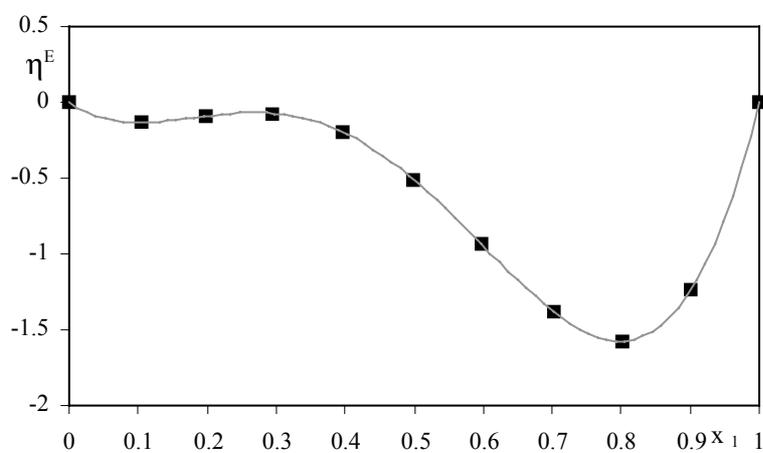


Figura 5: Viscosidad de exceso η^E (cPoise), en función de la fracción molar de la componente 1.

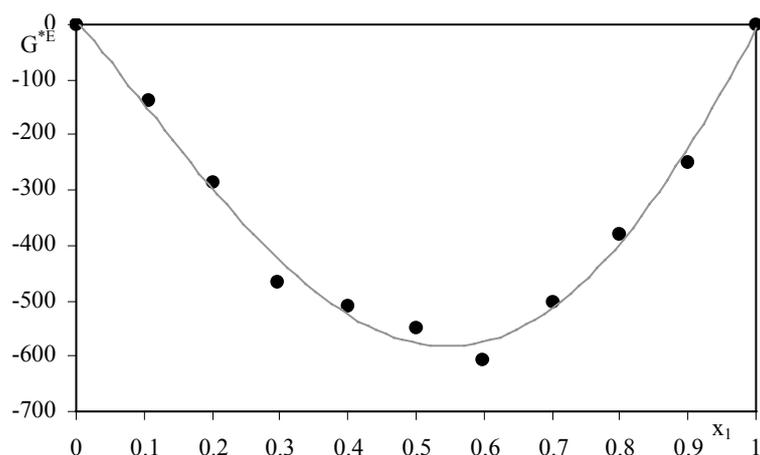


Figura 6: Energía libre molar de flujo viscoso de exceso (Joule/mol), en función de la fracción molar de la componente 1

En la Tabla III se resumen los parámetros de ajuste de las funciones de exceso por aplicación de la ecuación de Redlich - Kister.

Función de exceso	a_0	a_1	a_2	σ
η^E	- 2.048	- 7.726	- 8.768	$3.203 \cdot 10^{-5}$
V^E	- 1.953	- 0.4742	- 0.5684	0.0139
G^{*E}	- 2306.106	- 521.664	400.987	26.737

Tabla III: Parámetros obtenidos en el cálculo de las funciones de exceso

DISCUSION

Cuando un alcohol en estado puro se mezcla con un solvente polar se produce una monomerización del mismo y aparecen en la solución indicaciones específicas que en el sistema en estudio se evidencian realizando un análisis del volumen molar de exceso, viscosidad de exceso y energía libre molar de exceso de flujo viscoso.

En el análisis del volumen de exceso se observa que los factores que contribuyen negativamente son: a) la ruptura del enlace hidrógeno del alcohol, la que depende de la constante dieléctrica del solvente agregado, de la longitud de la cadena y del grado de ramificación del alcohol, lo que afecta la asociación del mismo al estado puro; b) el hecho que las interacciones entre moléculas diferentes sean más fuertes que las interacciones entre moléculas de la misma especie.

Los valores negativos de V^E (ver figura 4) se producen probablemente por el hecho de que el alcohol que forma parte del sistema estudiado presenta la función alcohol en el carbono primario y consecuentemente bastante libre para formar algún tipo de complejo de asociación intermolecular por enlace hidrógeno entre el OH del alcohol y el CO del TAME.

Al analizar las variaciones de las η^E con la composición (ver figura 5) se observa que el sistema estudiado presenta valores negativos. Desviaciones negativas se producen cuando las componentes interactúan fuertemente. Tales fuerzas están presentes en el sistema estudiado, lo que está en concordancia con las conclusiones alcanzadas para el volumen de exceso.

Por último el analizar las variaciones de la G^{*E} (ver figura 6) se observa que son negativas lo que indicaría una mayor interacción de los componentes en la mezcla con respecto a los componentes puros y por ende una mayor estabilidad de la mezcla, en concordancia con lo obtenido para V^E y η^E .

REFERENCIAS

- Chempack, 1992. *Physical Properties Database*, Madison Technogy Soft.
 Riggio, R, Martínez, H, Salas, N y Ramos, J. 1995. Densities, Viscosities, and Refractive Indexes of tert-Buyl Alcohols at 298.15 K. *Canadian Journal of Chemistry*. **3**, 73, 431 - 434.

Witek, M, Goldon, A, Hofman, T y Domanska, U. 1997. Densities and Excess Volumes of Methyl 1,1-Dimethylpropyl Ether + Benzene, or Cyclohexane, or an Alkane (C₆ - C₁₆) at 298.15 K *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1**, 42, 60 - 63

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE MIXTURE 1 - PROPANOL + METHIL TERT - AMIL ETHER (TAME).

SUMMARY

The need of use ecological gasoline implies the study of mixtures that can be used as antiknocks unleaded gasoline and high octane. Among these, the mixture: 1-Propanol + Methyl tert-Amil ether (TAME) deserves special attention, so its properties has been studied. This mixture already presents similar properties to other used in the country, but have bigger molar mass it is less volatile, that makes interesting. The fuels that contain this mixture are antiknock, their use increases the power of the motor, reduces the fuel consumption and the toxic gas emission in the exhaust and they can be used in cars without modifying the combustion system.

KEY WORDS

ecological gasoline – antiknock – methyl tert amil ether (TAME)