

Título de la Tesis: “Termodinámica de medios acuosos a contribución grupal”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Mengarelli, Andrea Cristina

Director: Dra. Susana Bottini

Resumen

El modelado de coeficientes de actividad en soluciones en las que la asociación está presente, como en el caso de soluciones acuosas, constituye un problema difícil, particularmente para mezclas asimétricas de componentes de asociación y componentes no polares. Los modelos termodinámicos tradicionales, como UNIFAC, ASOG, UNIQUAC, NRTL, etc. no son capaces de representar adecuadamente las propiedades de solución en todo el rango de concentraciones. En este trabajo se desarrolla un nuevo modelo para describir los coeficientes de actividad de soluciones asociadas. El modelo se basa en la ecuación a contribución grupal UNIFAC y en la teoría estadística de Wertheim para fluidos con fuerzas atractivas altamente direccionadas. La expresión para el coeficiente de actividad contiene tres términos: los términos combinatorial y residual de UNIFAC, que cuantifican la no-idealidad de la solución debida a las diferencias en tamaño y forma de las moléculas (contribución entrópica) y a las interacciones físicas entre diferentes especies químicas (contribución entálpica); el nuevo término de asociación, derivado de la teoría de Wertheim, cuantifica los efectos asociativos que provienen de las interacciones químicas, como los enlaces puente hidrógeno. El término de asociación es también a contribución grupal e incluye dos constantes para cada grupo de asociación: energía y volumen de asociación. La definición de un único grupo hidroxilo de asociación para representar el enlace puente hidrógeno en agua y alcoholes, simplifica notoriamente la extensión del modelo a mezclas multicomponentes.

Título de la Tesis: "Termodinámica de medios acuosos a contribución grupal"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Mengarelli, Andrea Cristina

Director: Dra. Susana Bottini

Este modelo presenta una importante ventaja comparado con los enfoques tradicionales basados en la teoría química: representa la asociación como una función de la fracción molar de moléculas de asociación no enlazadas; por esta razón no es necesario establecer a priori ninguna hipótesis respecto al grado de i-merización en la solución. La teoría reproduce bien los coeficientes de actividad de componentes de asociación e inertes en mezclas binarias y ternarias, en condiciones de equilibrio líquido - vapor y líquido - líquido. Para la verificación del modelo se seleccionaron datos experimentales de sistemas que contienen agua, etanol y hexano por la abundante información experimental disponible en la literatura para el rango completo de composiciones. Los datos precisos de Roddy y Coleman (1981) para soluciones diluidas de etanol en agua - hexano fueron de gran utilidad. Los resultados son satisfactorios; el modelo es capaz de dar una buena representación de los datos experimentales en todo el rango de concentraciones, incluyendo la región de dilución infinita.

Título de la Tesis: “Termodinámica de medios acuosos a contribución grupal”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Mengarelli, Andrea Cristina

Director: Dra. Susana Bottini

Abstract

The modelling of activity coefficients in associating solutions such as aqueous solutions, is a difficult problem, particularly for asymmetrical mixtures of associating and non-polar components. Traditional thermodynamic models, such as UNIFAC, ASOG, UNIQUAC, NRTL, etc. are not capable of adequately representing the solution properties in all the concentration range. In the present work a new model is developed to describe the activity coefficients of associating solutions. The model is based on the group contribution UNIFAC equation and on Wertheim's statistical theory of fluids with highly directional attractive forces. The expression for the activity coefficient contains three terms: the combinatorial and residual terms of UNIFAC, account for the non-ideality of the solution due to the differences in size and shape of the molecules (entropic contribution) and to the physical interactions between the different chemical species (enthalpic contribution); the new association term, from Wertheim theory, quantify the association effects coming from chemical interactions, such as hydrogen bonding. The association term is also a group contribution term and it includes two constants for each associating group: the association energy and volume. The definition of a unique hydroxyl associating group to represent hydrogen bonding in water and alcohols, greatly simplifies the extension of the model to multicomponent mixtures. This model presents an important advantage compared to the traditional approaches based on the chemical theory: it represents the association as a function of the molar fraction

Título de la Tesis: “Termodinámica de medios acuosos a contribución grupal”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Mengarelli, Andrea Cristina

Director: Dra. Susana Bottini

of not-bonded associating molecules; thus, it is not necessary to establish a priori any hypothesis with respect to the degree of i-merization in the solution. The theory reproduces well the activity coefficients of associating and inert components in binary and ternary mixtures, under vapor - liquid and liquid - liquid equilibrium conditions. Experimental data of systems containing water, ethanol and hexane were selected to verify the model, because of the extensive experimental information available in the literature for the complete composition range. The precise data of Roddy and Coleman (1981) for ethanol dilute solutions in water - hexane were of great utility. The results are satisfactory; the model is capable of giving a good representation of experimental data in all concentration range, including the infinite dilution region.