

## PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LA MEZCLA METIL TER-BUTIL ÉTER (MTBE) + ISO-OCTANO

Juan Francisco Ramos, Roque Riggio y Héctor Eduardo Martínez

CIUNSa - Consejo de investigación - Universidad Nacional de Salta  
Avda. Bolivia 5150 – 4400 - Salta  
Tel. (0387) 425423 - Fax (0387) 4255489 - E-mail: [jramos@unsa.edu.ar](mailto:jramos@unsa.edu.ar)

*Recibido:04-06-2014; Aceptado:30-06-2014.*

**RESUMEN.-** El suministro de diferentes opciones para combustibles para transporte renovables y sostenibles, con bajas emisiones de gases contaminantes diversifica los mercados para su uso en distintas aplicaciones. Debido al empleo de mezclas de combustibles no fósiles con naftas, se ha continuado el estudio de las mismas que pueden emplearse como antidetonantes en combustibles sin plomo (naftas ecológicas) y de alto octanaje. Entre las mismas merece especial atención la mezcla metil ter-butyl éter (MTBE) + iso-octano, por lo que se ha realizado el estudio de sus propiedades termodinámicas, habida cuenta que estas mezclas también ostentan propiedades antidetonantes e incrementan la potencia del motor reduciendo el consumo de combustible, pudiéndose usarla en los vehículos sin modificación del sistema de combustión de los motores.

**Palabras claves:** combustibles ecológicos - antidetonante - metil tert-butyl éter.

## THERMODYNAMICS PROPERTIES OF METHYL TERT- BUTYL ETHER (MTBE) + ISO-OCTANE MIXTURE

**ABSTRACT.-** Supply options for renewable and sustainable fuels for transport, low emission of polluting gases diversified markets for use in different applications. Due to the use of mixtures of non-fossil fuels with gasoline, has continued the study of mixtures can be used as anti-knock on unleaded gasoline (green gasoline) and high octane. Among them deserves special mixture methyl tert-butyl ether (MTBE) + iso-octane, so it has made the study of its thermodynamic properties, given that these mixtures also hold antiknock properties and increase engine power by reducing fuel consumption, and can be use in vehicles without modification of the combustion system of the engine.

**Keywords:** green fuels - antiknock - methyl tert-butyl ether.

### 1. INTRODUCCIÓN

El uso de sustancias químicas (como algunos éteres) que tienen propiedades antidetonantes, asociado al agregado, en diferentes proporciones, de alcoholes a los hidrocarburos de uso corriente, ha dado un gran impulso a los esfuerzos que se realizan para buscar nuevas alternativas sustitutivas de los compuestos de plomo en los combustibles.

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 medio de procesos relativamente simples. Uno de los más utilizados es el metil tert-butyl éter.

El éter metil tert-butílico, (MTBE), es un líquido inflamable de olor característico. Se fabrica combinando sustancias químicas como isobutileno y metanol de manera sencilla.

### 2. EXPERIENCIAS REALIZADAS

Las propiedades medidas y determinadas son: densidad ( $\rho$ ), viscosidad ( $\eta$ ), índice de refracción ( $N_D$ ), volumen molar de exceso ( $V^E$ ), viscosidad de exceso ( $\eta^E$ ), energía libre molar de flujo viscoso ( $G^E$ ) y presión interna ( $p_i^E$ ).

Los productos químicos utilizados (merck-Darrnst 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: de 0,3 nm para el alcohol y de 0,4 nm para el éter. Las muestras, en todo rango de concentración, fueron preparadas por pesada usando una balanza Mettler H11 y conservadas en matraces de Erlenmeyer con tapa de vidrio esmerilada.

Las densidades de los compuestos componentes de las mezclas y puros fueron medidas usando un densímetro digital con termostato incluido tipo Anton Paar DM46 con una predicción de  $\pm 1,0 \cdot 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>. Los volúmenes de exceso fueron calculados a través de medidas de densidad. 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.

Para las correspondientes medidas de índice de refracción se utilizó un refractómetro modelo Bausch-Lornb, calibrado, con una precisión de  $\pm 1,0 \cdot 10^{-4}$ . Tanto para las medidas de viscosidad como para las de índice de refracción se utilizó un baño termostático con una precisión de  $\pm 0,01^\circ C$ .

Tabla 1: Propiedades físicas de los componentes puros a 298,15 °K

Componente	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )		Viscosidad (cPoise)		índice de refracción	
	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
MTBE	0,7 3520	0,73520	0,341	0,342	1,36630	1,36634
ISO-OCTANO	0,68780		0,470	0,473	1,38890	1,38887

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

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

$$\text{presión interna de exceso } P_i^E = P, - (x_1 P_{i1} + X_2 P_{i2}) \quad (4)$$

donde  $P_i$ ,  $P_{i1}$ ,  $P_{i2}$  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 componentes 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 1 y 2 se refieren a los componentes puros,  $x$  es la fracción molar. El componente 1 es el iso-octano y el 2 el metil ter-butil éter.

Estas fueron ajustadas utilizando la ecuación de Redlich - Kister:

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

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

donde  $X$  es la propiedad medida ( $\rho$ ,  $\eta$  y  $n_D$ ),  $X^E$  la función de exceso calculada ( $V^E$ ,  $\eta^E$ ,  $G^{*E}$  Y  $P_i^E$ ) Y  $a_k$  el coeficiente de regresión polinómica, cuyo error estándar es dado por:

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

siendo  $n_{\text{exp}}$  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 representaciones gráficas de las propiedades de exceso, en función de la fracción molar del componente 1, (iso-octano) se exponen en las figuras de 1 a 4.

Los valores de volumen de exceso permiten elucidar la ruptura de enlaces puente hidrogeno, 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 cluster entre moléculas de los dos compuestos versus 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  $V^E$  (ver figura 1) ponen en evidencia la posibilidad casi nula de formación de complejos de asociación intermolecular por enlace puente hidrogeno entre el iso-octano y el CO del MTBE.

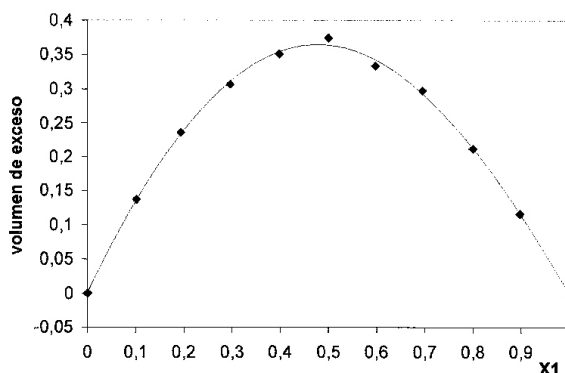


Fig. 1 - Volumen molar de exceso  $V^E$  (cm<sup>3</sup>/mol) en función de la fracción molar del componente 1

Al analizar las desviaciones de los valores de  $\eta^E$  en el sistema estudiado, (ver figura 2), se puede concluir que esta propiedad aumenta en forma gradual con 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.

Las variaciones medidas en la viscosidad de exceso (Figura. 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.

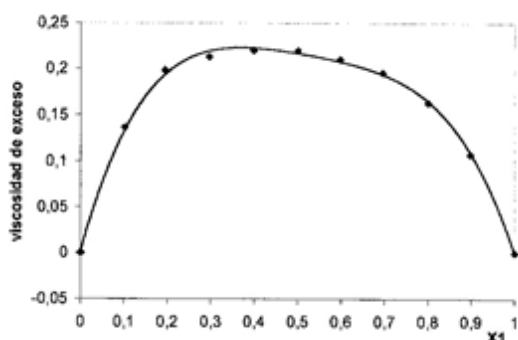


Fig.2: Viscosidad de exceso  $\eta$ (cPoise), en función de la fracción molar del componente 1

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.

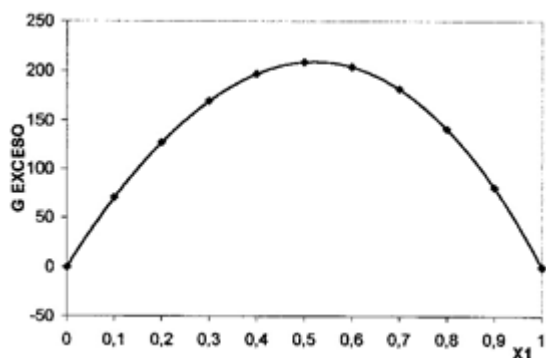


Fig. 3; Energía libre molar de exceso de flujo viscoso  $G^{*E}$ (J/mol), en función de la fracción molar del componente

1

Esto coincide totalmente con el concepto de que 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), (Riggio y Ramos 2008).

Normalmente se considera que 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.

En la figura 4 se observan desviaciones negativas, las que indican una predominancia de las fuerzas de repulsión entre los componentes, en comparación con los componentes puros (Witek et al., [1997], (Kammerer et al, 2000)

En definitiva, las variaciones obtenidas en general para las distintas propiedades estudiadas de este sistema, muestran que el MTBE 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 los éteres previamente estudiados por el grupo de trabajo y en general, y con las conclusiones obtenidas para otras propiedades de exceso (Wang et al., 1993).

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

$X_1$	$\rho$ (g/cm <sub>3</sub> )	$\eta$ (cPoise)	$n_D$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\eta^E$ (cPoise)	$G^{*E}$ (j/mol)	$P_i^E$ (kbar 10 <sup>-3</sup> )
0,0000	0,73520	0,341	1,36630	0,00000	0,0000	0,00	0,000
0,1013	0,72800	0,491	1,36982	0,13670	0,1277	833,84	-4,795
0,1945	0,72200	0,560	1,37254	0,23560	0,1877	1119,09	-8,085
0,2962	0,71608	0,596	1,37513	0,30670	0,2147	1166,06	-10,538
0,3988	0,71068	0,613	1,37750	0,35080	0,2204	1170,95	-11,893
0,5006	0,70585	0,622	1,37970	0,37390	0,2168	1142,91	-12,196
0,5981	0,70166	0,627	1,38173	0,33290	0,2095	1074,45	-11,564
0,6960	0,69783	0,626	1,38370	0,29710	0,1967	983,69	-10,058
0,8003	0,69410	0,608	1,38570	0,21140	0,1678	815,91	-7,519
0,8979	0,69090	0,564	1,38740	0,11580	0,1116	545,99	-4,282
1,0000	0,68780	0,470	1,38890	0,00000	0,0000	0,00	0,000

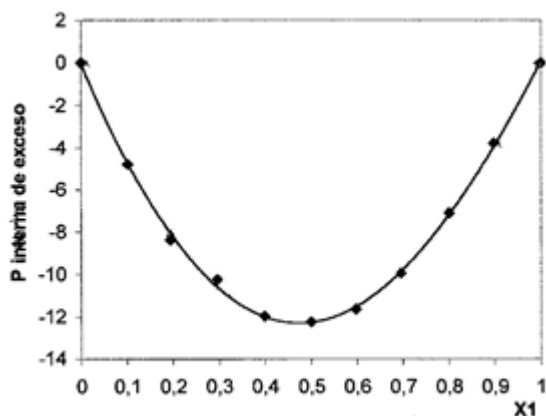


Fig 4. Presión interna de exceso  $P^{iE}$  (kbar) en función de la fracción molar del componente 1

### REFERENCIAS

- CHEPACK, ([ 992). 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. J 67, 2, 223-241
- Luo Wang, George C. Benson and C Benjamin. (1993). Excess molar enthalpies of methyl tert-butyl ether + n-hexane + (n-decane or n-dodecane) ternary mixtures at 298.15 K. Thermochemica Acta 213, 83-87
- 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.
- Roque Riggio y Juan F. Ramos Propiedades Termodinámicas de la Mezcla Éter Ter Amílico + Butanol. (2008). Energías Renovables y Medio Ambiente, 22,37-40
- Roque Riggio y Juan F. Ramos. Propiedades Termodinámicas de la Mezcla Éter Ter Amílico + Heptano. (2008). Energías Renovables y Medio Ambiente, 22,33-36
- 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, George C. Benson, \*Laurie Luo Wang, and Benjamin c.-y. Lu(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.