

# Determinación experimental y modelización de la mezcla alcano-éster a alta presión. Sistema acetato de metilo + iso-octano a 1500 kPa.

AUTOR: Luis Sergio Calvo Del Castillo

TUTOR: Pedro Susial Badajoz

Departamento de Ingeniería de Procesos, Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. C/ Juan de Quesada nº 30, 35001. Las Palmas de Gran Canaria. [psusial@dip.ulpgc.es](mailto:psusial@dip.ulpgc.es)

## Introducción

En la industria química las operaciones de separación juegan un papel importante, ya que de ellas depende la calidad del producto obtenido. Entre las operaciones de separación, la de mayor uso es la destilación, cuya finalidad es separar los compuestos de una mezcla aprovechando las diferencias entre las volatilidades de cada compuesto. Para el diseño de los equipos de destilación, conocer el comportamiento de la mezcla en equilibrio líquido-vapor (ELV) es fundamental, especialmente si se trata de mezclas con un comportamiento altamente no ideal, como es el caso de los azeótropos.

Las mezclas azeotrópicas no pueden destilarse mediante los métodos convencionales, por lo que requieren técnicas específicas, como puede ser la destilación extractiva o la destilación por intercambio de presión. Esta última aprovecha el efecto de la presión sobre el punto azeotrópico y tiene la ventaja de no usar terceras sustancias.

Por tanto, es evidente la necesidad de datos de ELV para la industria química, especialmente aquellos que se obtienen en condiciones similares a las de operación en los procesos de separación. Este TFG pretende satisfacer ambas necesidades aportando nuevos datos de ELV de una mezcla de elevado interés industrial, acetato de metilo + iso-octano, en condiciones similares a las que se dan a escala industrial. Ambos compuestos se emplean como aditivos de las gasolinas para aumentar su octanaje. También tienen un amplio uso como disolventes y en numerosas aplicaciones (lacas, barnices, pinturas, etc.). Dada la falta de bibliografía sobre el ELV de la mezcla a presión atmosférica, fue necesario determinar su ELV a 101,3 kPa para verificar la presencia del azeótropo. Una vez verificada, se determinó el ELV a 1500 kPa para estudiar el efecto de la presión sobre el azeótropo. Así, este trabajo satisface la necesidad de aportar nuevos datos del ELV de una mezcla de interés industrial, y de hacerlo en condiciones aplicables en los procesos de destilación.

## Sección experimental

### Productos

Las propiedades físicas del acetato de metilo e iso-octano obtenidas experimentalmente se muestran junto con los datos bibliográficos en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas de los productos puros a 101,3 kPa y 298,15 K.

Compuesto	$T_b^0$ (K)		$\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> )		$n_D$	
	Exp.	Bibl.	Exp.	Bibl.	Exp.	Bibl.
Acetato de metilo (99,9%)	329,99	329,85 <sup>1</sup>	927,1	927,14 <sup>1</sup>	1,3588	1,3589 <sup>1</sup>
		330,02 <sup>2</sup>		927,90 <sup>2</sup>		1,3589 <sup>2</sup>
Iso-octano (99,5%)	371,91	371,58 <sup>1</sup>	687,8	687,04 <sup>1</sup>	1,3890	1,3889 <sup>1</sup>
		371,50 <sup>2</sup>		687,81 <sup>2</sup>		1,3890 <sup>2</sup>

### Equipos y procedimiento

Para la determinación de las presiones de vapor de las sustancias pura y del ELV de la mezcla binaria, se empleó el ebulómetro desarrollado por Susial [3]. El ebulómetro forma parte de una instalación que permite trabajar en el rango de 0 a 2200 kPa. Por tanto, para verificar la calidad de ambos compuestos puros así como obtener otras propiedades termodinámicas de interés, se determinaron las presiones de vapor de ambas sustancias. El ELV de la mezcla se obtuvo a 101,3 y 1500 kPa.

La presión se mide y monitoriza mediante un sensor GENSPEC tipo GS4200-USB de ESI Technology Ltd., con rango de medida de 0 a 25 bar (resolución: 0,0001 bar), y su software. La temperatura de equilibrio se mide y monitoriza mediante un termómetro digital Dostmann Electronics P655 que incorpora una sonda Pt100 con una resolución de 0,01 °C de 0 a 200 °C, y de 0,1 °C de 200 a 300 °C.

Para obtener composiciones de las fases en el equilibrio a partir de su densidad, se emplea una curva patrón densidad-composición, la cual se verifica mediante los volúmenes de exceso. Para ello, se emplea un densímetro Mettler-Toledo DM-40, con una precisión de  $\pm 0,1$  kg/cm<sup>3</sup>. Además, para verificar la calidad de las sustancias puras, se midió su índice de refracción mediante un refractómetro ATAGO RX-7000- $\alpha$  con una precisión de  $\pm 0,00001$ .

## Resultados y tratamiento de los datos

Las presiones de vapor obtenidas experimentalmente se verificaron mediante la ecuación de Antoine (Ec. 1). En la Tabla 2 se muestran las constantes de Antoine obtenidas experimentalmente y las obtenidas de la literatura de acuerdo a la Ec. 1. En la Figura 1 se comparan los datos experimentales con los resultados de la literatura.

$$\log p^0 \text{ (kPa)} = A - \frac{B}{T(K) - C} \quad (1)$$

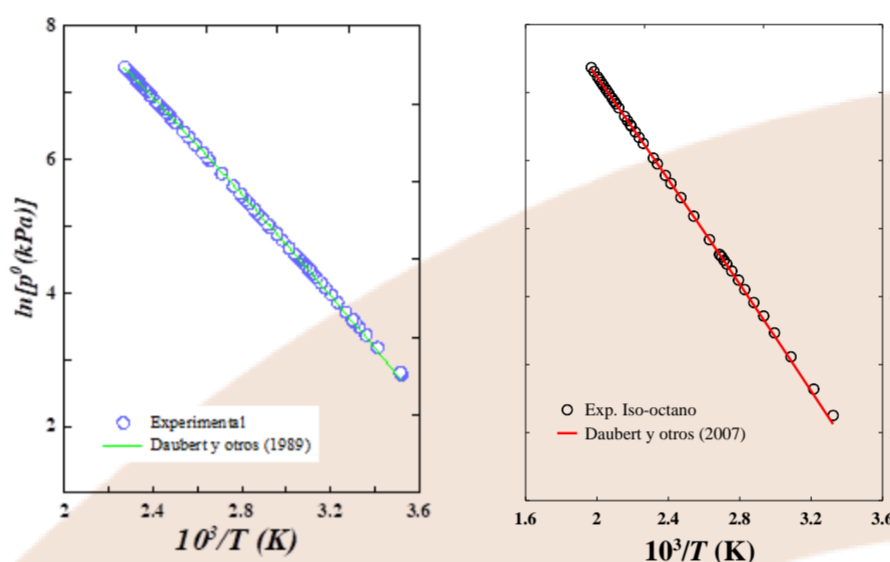


Figura 1. Comparación de las presiones de vapor experimentales de las sustancias puras con los datos bibliográficos.

Tabla 2. Constantes de la ecuación de Antoine experimentales y de la literatura.

Sustancia	A	B	C	SD / kPa	Referencia
Acetato de metilo	6,734	1529,38	6,59	1,82	Experimental
	6,375	1266,76	40,13		[4]
	6,307	1237,06	42,39		[5]
Iso-octano	6,651	1835,0	-23,39	1,21	Experimental
	6,241	1480,8	22,52		[4]
	6,227	1468,6	24,24		[5]

Una vez obtenidos los datos experimentales del ELV a 101,3 y 1500 kPa, se realizó una reducción de datos mediante las siguientes correlaciones para los datos de equilibrio:

$$T(x_1) = T_{b,1}x_1 + T_{b,2}(1-x_1) + x_1(1-x_1) \sum_{p=0}^m A_p \left[ \frac{x_1}{x_1 + R_p(1-x_1)} \right]^p \quad (2)$$

$$[y_1 - x_1](x_1) = x_1(1-x_1) \sum_{p=0}^m A_p \left[ \frac{x_1}{x_1 + R_p(1-x_1)} \right]^p \quad (3)$$

La Ec. 2 también se aplica a la fase vapor mediante  $y_1$ . Las coordenadas del azeótropo obtenido a 101,3 kPa son:  $x_{1,az} = 0,962$  y  $T_{az} = 329,54$  K.

Tras la reducción de datos se aplican modelos predictivos para verificar la calidad de los datos. En este trabajo se han empleado las ecuaciones de estado (EOS) de Peng-Robinson-Stryjek-Vera [6-7] con reglas de mezclado clásicas (PRSV) y con la regla de mezclado de Wong-Sandler (PRSVWS) [8]. También se ha empleado el modelo de PC-SAFT [9]. Para el cálculo del ELV, se ha empleado un algoritmo bubble-point junto con la siguiente función de minimización:

$$FO = \frac{1}{U(T)} \sum_i |T_i^{exp} - T_i^{calc}| + \frac{1}{U(y_1)} \sum_i |y_i^{exp} - y_i^{calc}| \quad (4)$$

La incertidumbre para la temperatura es 0,2 K y la incertidumbre de la composición de la fase vapor es 0,004.

En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos por la modelización con la ecuación de estado PRSVWS. De las tres EOS aplicadas, la de PRSVWS ha sido la que ha obtenido mejores resultados.

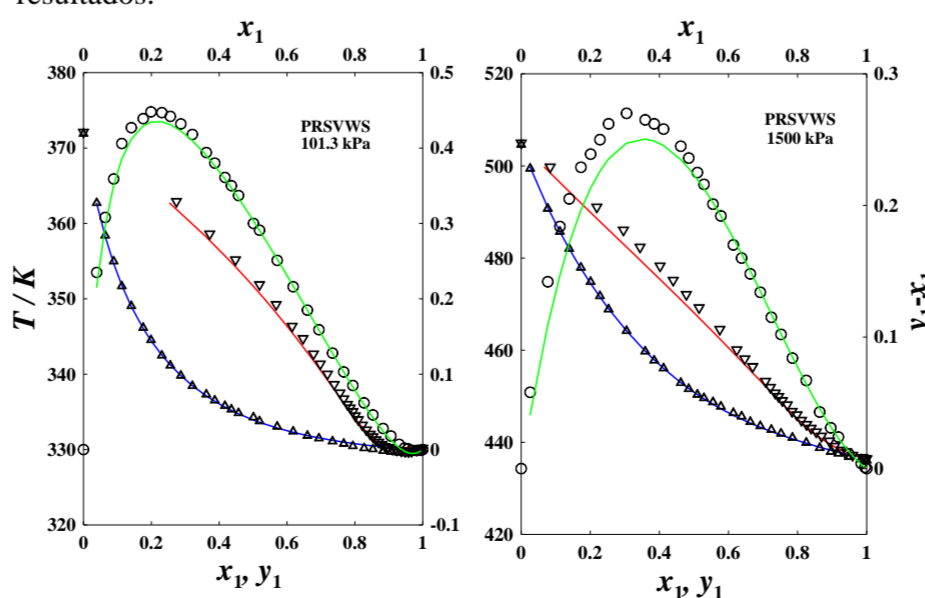


Figura 2. Representación de los datos experimentales del ELV del sistema acetato de metilo (1) + iso-octano (2) a 101,3 y 1500 kPa y las predicciones realizadas por la EOS PRSVWS. Los símbolos representan los datos experimentales, las líneas el modelo.

Los resultados obtenidos muestran que el modelo PC-SAFT ha realizado las peores predicciones de los tres modelos aplicados. Esto puede deberse a no haber aplicado la contribución polar de PC-SAFT. En general, los tres modelos realizan una modelización satisfactoria a 101,3 kPa, y, especialmente PRSVWS, una predicción precisa del punto azeotrópico, salvo el modelo PC-SAFT, que no llega a predecir el azeótropo, tal y como puede comprobarse en la Tabla 3. Respecto del modelo PRSV, la EOS PRSVWS muestra mejores resultados a ambas presiones, lo cual muestra la mayor capacidad de las reglas de mezcla de Wong-Sandler frente a las reglas de mezclado clásicas a la hora de modelar mezclas con compuestos polares. En la Tabla 3 se muestran los resultados de las predicciones a través de los parámetros estadísticos.

Tabla 3. Resultados del tratamiento termodinámico del ELV con los modelos predictivos.

Modelos	PRSV	PRSVWS	PC-SAFT
acetato de metilo (1) + 2,2,4-trimetilpentano (2) a 101,3 kPa			
Parámetros	$k_{ij}$	$k_{ij}$	$k_{ij}$
	-0,1478	-0,2699	0,1854
	$\alpha_{ij}$	$\tau_{ij}$	$\tau_{ij}$
	0,30	1,6135	0,6368
	$\alpha_{ij}$	$\tau_{ij}$	$\tau_{ij}$
	0,006	0,00636	0,0636
MAD( $y_1$ )	0,013	0,006	0,013
MPD( $y_1$ ) / %	2,04	1,11	1,65
SD( $y_1$ )	0,015	0,008	0,015
MAD(T) / K	0,27	0,008	0,90
MPD(T) / %	0,08	0,08	0,26
SD(T) / K	0,33	0,36	0,98
Punto azeotrópico			
$x_{1,az}$	0,962	0,937	-
$T_{az}/K$	329,54	329,67	330,23
acetato de metilo (1) + 2,2,4-trimetilpentano (2) a 1500 kPa			
Parámetros	$k_{ij}$	$k_{ij}$	$k_{ij}$
	0,2001	0,1647	0,3950
	$\alpha_{ij}$	$\tau_{ij}$	$\tau_{ij}$
	0,30	-0,6933	1,5734
	$\alpha_{ij}$	$\tau_{ij}$	$\tau_{ij}$
	0,017	0,012	0,042
MAD( $y_1$ )	0,017	0,012	0,042
MPD( $y_1$ ) / %	5,13	3,34	7,10
SD( $y_1$ )	0,026	0,017	0,046
MAD(T) / K	1,33	0,26	0,83
MPD(T) / %	0,29	0,06	0,18
SD(T) / K	1,60	0,31	1,28

## Conclusiones

En este TFG se han obtenido nuevos datos de ELV isobáricos para la mezcla acetato de metilo + iso-octano a las presiones de 101,3 y 1500 kPa. Para poder realizar la determinación experimental del ELV, se han obtenido las presiones de vapor de los compuestos puros y se ha elaborado una curva patrón densidad-composición para determinar las composiciones de las fases en el equilibrio.

Los datos obtenidos del ELV a ambas presiones confirman, por un lado, la presencia de un azeótropo a la presión de 101,3 kPa y, por otro, el efecto de la presión sobre el azeótropo, llegando a desaparecer a la presión de 1500 kPa. Tras una reducción de datos, se aplicaron los modelos predictivos. La EOS PRSVWS fue la que obtuvo mejores resultados a ambas presiones. La EOS PC-SAFT no llegó a predecir el azeótropo a 101,3 kPa y, en general, dio peores resultados que las otras dos, posiblemente por no usar la contribución polar. No obstante, los tres modelos realizan predicciones satisfactorias especialmente a bajas presiones y para los datos temperatura-composición. La predicción del punto azeotrópico es bastante precisa en el caso de PRSVWS, con un error inferior al 3%.

Los datos obtenidos en este trabajo han sido publicados por Susial y otros [10].

## Bibliografía

- [1] Daubert, T.E. y Danner, R.P. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals*. Design Institute for Physical Property Data. Taylor & Francis, Washington D.C., 1989.
- [2] Riddick, J.A., Bunger, W.B. y Sakano, T.K. *Organic solvents: physical properties and methods of purification*, 4ª Ed., vol. 2, John Wiley & Sons Inc., Nueva York, 1986.
- [3] Susial Badajoz, P. Ebulómetro metálico provisto de recirculación, Patente U-201030827.
- [4] Reid, R.C., Prausnitz, J.M. y Poling, B.E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th.ed. McGraw-Hill, Nueva York, 1987.
- [5] Daubert, T.E., Danner, R.P., Rowley, R.L., Wilding, W.V., Oscarson, J.L., Yang, Y. y Zundel, N.A. *DIPPR Data Compilation of Pure Chemical Properties*. Design Institute for Physical Properties, AIChE, Nueva York, 2007.
- [6] Peng, D.-Y. y Robinson, D.B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 15 (1), 59-64, 1976.
- [7] Stryjek, R. y Vera, J.H. PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 323-333, 1986.
- [8] Wong, D.S.H. y Sandler, S.I. A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State. *AIChE J.* 38 (5), 671-680, 1992.
- [9] Gross, J. y Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (4), 1244-1260, 2001.
- [10] Susial, P., García-Vera, D., Marrero-Pérez, A., Padrón-Guerra, N. y Mujica-González, T. Measurement of VLE Data by Using an Experimental Installation with Automatic Control: Modeling of Binary Systems of Methyl Acetate or Ethyl Acetate with n-Heptane or 2,2,4-Trimethylpentane at Both 0.1 and 1.5 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 64, 5591-5608, 2019.