

AUTOR: Yanci Tauste Sánchez
TUTOR: Pedro Susial Badajoz

Grado en Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería de Procesos, Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. C/ Juan de Quesada nº 30 001. Las Palmas de Gran Canaria. psusial@dip.ulpgc.es

Introducción

Si la pureza del componente valioso es baja, entonces el producto tiene poco valor. Puede que no haya ningún requisito de calidad diferente, en cuyo caso el valor económico del producto podría ser una función continua de las propiedades del producto.

En estos procesos de separación y purificación puede darse el caso de la existencia de azeótropos. Un azeótropo es una mezcla de dos o más sustancias en proporciones fijas que tienen un punto de ebullición constante y que no pueden separarse por simple destilación. En otras palabras, un azeótropo es una mezcla de dos o más líquidos que se comportan como un único líquido y tienen un punto de ebullición constante. Esto dificulta la separación de los componentes de la mezcla por destilación simple.

Para los procesos de combustibles es necesario diseñar equipos de separación y para estos equipos de separación a su vez son necesarios complejos cálculos. Normalmente, para simplificar esto, se recurre a la simulación por ordenador para la simulación requiere una extensa base de datos sobre y una enorme multitud de compuestos. Estas bases de datos se alimentan con el tiempo y la dedicación de investigadores que se toman la molestia de determinar las funciones de equilibrio de muchos compuestos.

Por lo tanto, la existencia de este proyecto se justifica en la medida en que es necesario actualizar a estos datos. En este caso utilizaremos los datos para el 2-butanol y el 2,2,4-trimetilpentano, principal componente de la gasolina, conocido azeótropo a presión ambiente, a una presión superior a los estudios anteriores que en este caso eran a una presión de una atmósfera en este caso elevaremos la presión a 1,5 MPa en un intento de eludir el estado de azeotropía.

Propiedades

	T_b^0 (K)		ρ (kg/m ³)	
	Exp.	Blibl.	Exp.	Blibl.
2-Butanol (95,5%)	372,79	372,7 ¹ 372,7 ²	802,5	804,7 ¹ 802,4 ²
Isooctano (99,5%)	372,21	372,4 ¹ 372,4 ²	687,8	687,0 ¹ 687,8 ²

Equipo

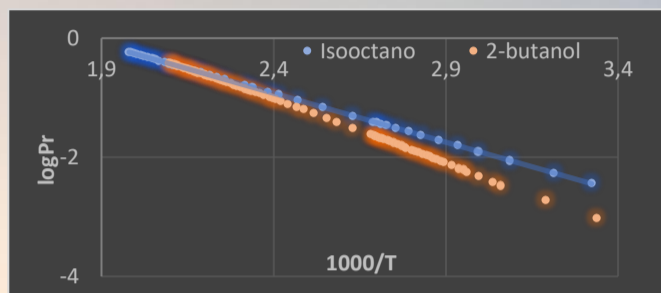
El ebulómetro desarrollado por Susial [3] se utilizó para determinar la presión de vapor de sustancias puras y el VLE de mezclas binarias. El medidor de punto de ebullición es una parte del dispositivo que permite operar en el rango de 0 a 2200 kPa. Por tanto, con el fin de probar la calidad de estos dos compuestos puros y obtener otras propiedades termodinámicas de interés, se determinaron las presiones de vapor de estas dos sustancias. Los VLE de las mezclas se obtuvieron a 101,3 y 1500 kPa.

La presión es medida y monitoreada por un sensor GENSPEC tipo GS4200-USB de ESI Technology Ltd. y su software con un rango de 0 a 25 bar (resolución: 0,0001 bar). La temperatura de equilibrio se midió y monitoreó utilizando un termómetro digital Dostmann Electronics P655 con sonda Pt100 con una resolución de 0.01 °C de 0 a 200 °C y 0.1 °C de 200 a 300 °C. Se utilizaron curvas estándar de densidad-composición probadas con exceso de volumen para derivar las composiciones de fase de equilibrio a partir de sus densidades. Para ello se utilizó un densímetro Mettler-Toledo DM-40 con una precisión de $\pm 0,1$ kg/cm³.

Resultados y tratamiento de datos

Estas presiones de vapor fueron linealizadas y obtenidos los parámetros de Antoine (1):

$$\log_{10} P^0 (\text{kPa}) = A - \frac{B}{T(\text{K}) - C} \quad (1)$$



Gráfica 1 Gráfica para el cálculo de constantes de Antoine

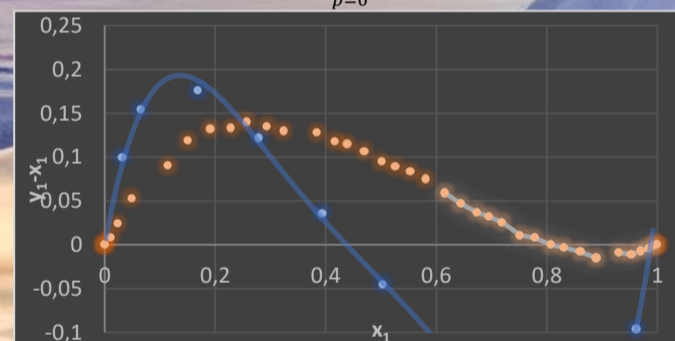
Tras determinar a partir de estos datos el factor acéntrico de Pitzer, ω , y comparar estos datos con los bibliográficos obtuvimos:

2-butanol	0,578	0,577 ⁴	0,571 ¹
isooctano	0,295	0,303 ⁴	0,303 ¹

Una vez verificado su veracidad se procedió a la recogida de datos experimentales, cuyos datos fueron cribados mediante la ecuación de Ocón⁵, en azul datos bibliográficos⁶

$$(y_1 - x_1) = x_1 x_2 \sum_{p=0}^m A_p \left[\frac{y_1}{x_1 + R_V x_2} \right]^p \quad (2)$$

$$T = T_{b,1}^0 x_1 + T_{b,2}^0 x_2 + x_1 x_2 \sum_{p=0}^m A_p \left[\frac{y_1}{x_1 + R_V x_2} \right]^p \quad (3)$$

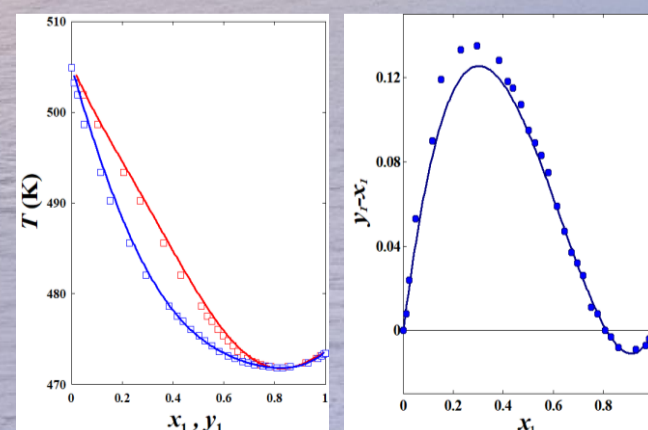


Gráfica 2 Datos experimentales a 1MPa y de azeótropo bibliográfico a presión ambiental

Tras esto se procedió a la descripción según las EoS de PRSV, PRSVWS y PC-SAFT por medio del algoritmo de bubble point para minizar datos.

$$F.O. = \sum_{i=1}^n \left(\frac{T_{exp} - T_{calc}}{T_{exp}} \right) \cdot \frac{1}{u(T)} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_{exp} - y_{calc}}{y_{exp}} \right) \cdot \frac{1}{u(y)} \quad (4)$$

A continuación, se exponen las gráficas de la EoS PRSVWS, que por minimización de errores consideramos más preciso, expuestos y Tabla 1, donde se pueden ver su desviación respecto al real obtenido.



Gráfica 3 EoS PRSVWS, a 1,5 MPa

Tabla 1 Parámetros de los diferentes EoS utilizados a 1,5 MPa

	Exp.	PC-SAFT	PRSV	PRSVWS
MAD(T)/K		0,38	0,45	0,21
MAD(y ₁)		0,006	0,008	0,003
MPD(T)/%		0,08	0,09	0,04
MPD(y ₁) /%		2,45	2,68	1,59
σ (T)/K		0,53	0,71	0,36
σ (y ₁)		0,008	0,010	0,004
k ₁₂		0,0219	0,2762	0,3476
k ₂₁		0,0219	0,2704	0,3476
A		-	-	0,47
τ_{12}		-	-	0,6765
τ_{21}		-	-	14,493
x _{1,az}	0,806	0,815	0,816	0,815
T _{az} /K	471,8	471,6	471,6	471,9

Ahora se expondrá la ecuación de PRSV (5)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (5)$$

Dónde:

- $a(T) \approx 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$
- $b(T) \approx 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$
- $\alpha(T, \omega) = \left(1 + \kappa (1 - \sqrt{T_r}) \right)^2$
- $\kappa \approx 0,37889 + 1,48971\omega - 0,17133\omega^2 + 0,019655\omega^3$

Y la ecuación de mezclado de Wong-Sandler:

$$\ln \phi_i = - \ln \left[\frac{P(V-b_m)}{RT} \right] + \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{a_m}{b_m RT} \right) \left[\frac{1}{a_m n} \frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} - \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) \right] \ln \left[\frac{V + (1 + \sqrt{2})b_m}{V + (1 - \sqrt{2})b_m} \right] \quad (6)$$

Conclusiones

En este TFG se han obtenido datos de equilibrios para un azeótropo conocido a presión normal a una presión de 1,5 MPa, no pudiéndose sortear del todo el azeótropo. Pero rodándolo a la fracción 0,805. Tras esto se ha procedido a describir por diferentes EoS: PRSV, PRSVWS y PC-SAFT. Obteniendo un mejor resultado con la PRSVWS. Finalmente decir que los datos pueden encontrarse publicado en Badajoz et al⁷

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. (2010). *España, Las Palmas Patente nº U201030827*.
- [4] R.C. Reid, J. P. (1987). *Properties of Gases and Liquids (4ª ed.)*. McGraw-Hill.
- [5] Ocón, J., Tojo, G., & Espada, L. (1969). *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química. Serie B. Anales de Química, Tomo LXV(9-10)*, 727-734.
- [6] Yamamoto, Y., & Maruyama, T. (1959). *Separating Agents in Azeotropic Distillation of Sec-Butanol and Water*. Univ. of Tokyo, Kagaku K., Institute of Industrial Science. Institute of Industrial Science.
- [7] Susial Badajoz, P., García-Vera, D., Marrero-Pérez, A. J., Herrera-Vega, P., Rodríguez-Domínguez, C., & Tauste-Sánchez, Y. (2020). *Experimental setup with automatic control. High pressure VLE data of binary systems 2-Butanol with n-Heptane and 2, 2, 4-Trimethylpentane at both 1.5 MPa and 2.0 MPa. The Journal of Chemical Thermodynamics*, 142.