

PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO DE FASES DEL SISTEMA ACETATO DE n-BUTILO-CICLOHEXANO A BAJAS PRESIONES

PREDICTION OF PHASE EQUILIBRIA OF n-BUTYL ACETATE/ CYCLOHEXANE SYSTEM AT LOW PRESSURES

Alex Pilco Nuñez¹, Karin Paucar Cuba², Jack Zavaleta Ortiz³

RESUMEN

El método de contribución de grupos de UNIFAC ha sido evaluado para predecir el equilibrio de fases del sistema acetato de n-butilo-ciclohexano a bajas presiones. Los resultados muestran que el método predice satisfactoriamente los datos de equilibrio líquido-vapor del sistema estudiado. Los resultados experimentales fueron obtenidos en un dispositivo de medición de puntos de ebullición a baja presión, aportando de este modo la data experimental de un sistema del que se dispone poca información.

Palabras clave: Equilibrio líquido - vapor, UNIFAC, Punto de ebullición, Refractometría.

ABSTRACT

The group-contribution method of UNIFAC have been evaluated to predict phase equilibria for the n-butyl acetate-cyclohexane system at low pressures. The results show that this method predicts satisfactorily the studied system. The experimental results were obtained in a boiling point apparatus at low pressures, giving in this way experimental data from which we have scarce information.

Key words: Liquid - vapor equilibrium, UNIFAC, boiling point, Refractometry.

INTRODUCCIÓN

Este artículo es una continuación del trabajo [1], el cual estudió el sistema acetato de etilo-ciclohexano a presión atmosférica. El presente trabajo describe los datos obtenidos para el sistema binario acetato de n-butilo-ciclohexano en el estudio de equilibrio líquido-vapor a bajas presiones, y además, será abordado teórica y experimentalmente.

Así como el primer trabajo [1], aquí se usará el método de contribución de grupos de UNIFAC en vista de que no se dispone de la data experimental del sistema en estudio a las condiciones experimentales de este trabajo. Además, se detallará la forma de elección

del sistema binario acetato de n-butilo-ciclohexano de un conjunto de sistemas binarios, para hacer uso de la técnica de refractometría.

PARTE EXPERIMENTAL

La primera etapa del trabajo consistió en elegir el sistema binario, elección que estuvo condicionada a la aplicación de la técnica de refractometría, usada para cuantificar las concentraciones de las fases, líquida y vapor.

Una secuencia apropiada para la elección fue la siguiente:

¹Ingeniero Especialista en Tecnología, de la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería, ²Ingeniero, Profesora Auxiliar de la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería, ³Ingeniero e Investigador de la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería.

- a. Analizar sistemas pertenecientes a combinaciones de una familia de sustancias puras conunsolvente, de preferencia, ambientalmente benignos y de menor toxicidad. Se toma como información sus índices de refracción [2]. Asumiremos como modelo las combinaciones binarias de los acetatos (metilo, etilo, propilo, n-butilo y n-pentilo) con ciclohexano. En la Tabla 1 se puede ver los índices de refracción de estas sustancias puras a la temperatura de 20°C.

Tabla 1. Índices de refracción (n_D) de sustancias puras a 20 °C.

Sustancia	n_D
Acetato de Metilo	1.359
Acetato de Etilo	1.370
Acetato de Propilo	1.383
Acetato de n-Butilo	1.392
Acetato de n-Pentilo	1.401
Ciclohexano	1.424

- b. Obtener las curvas de índice de refracción versus fracción molar del acetato en ciclohexano, como se observa en la Fig. 1.

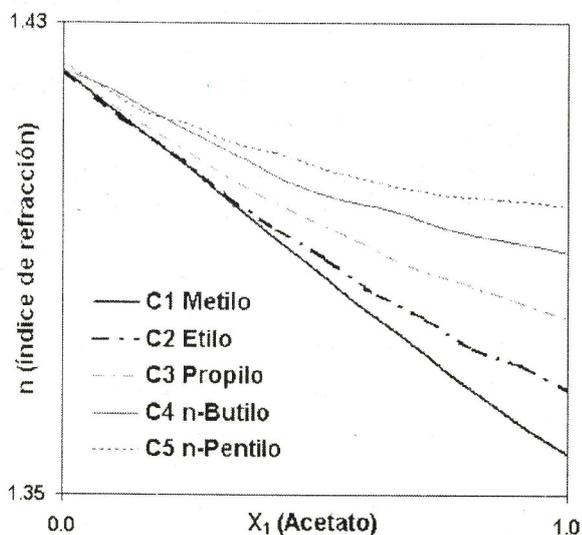


Fig. 1 Dependencia del índice de refracción con la fracción molar del acetato correspondiente en ciclohexano.

- c. Graficar las curvas de equilibrio (temperatura de burbuja y de rocío vs. fracción molar del acetato) con un modelo de actividad apropiado para estos sistemas a presión constante, como por ejemplo el modelo de UNIFAC. En la Fig. 2 se puede ver que el orden de las curvas de los acetatos de metilo a n-pentilo, es desde la curva inferior a la superior respectivamente.

Como primer criterio para la elección de un sistema, fue elegir el sistema binario cuyos componentes tengan sus índices de refracción lo más distanciado posible (Tabla 1) y/o que la curva de índice de refracción (Fig.1) tenga un comportamiento aproximadamente lineal, a fin de garantizar una mayor facilidad en la medición del índice de refracción de las muestras en equilibrio de fases, líquida y vapor.

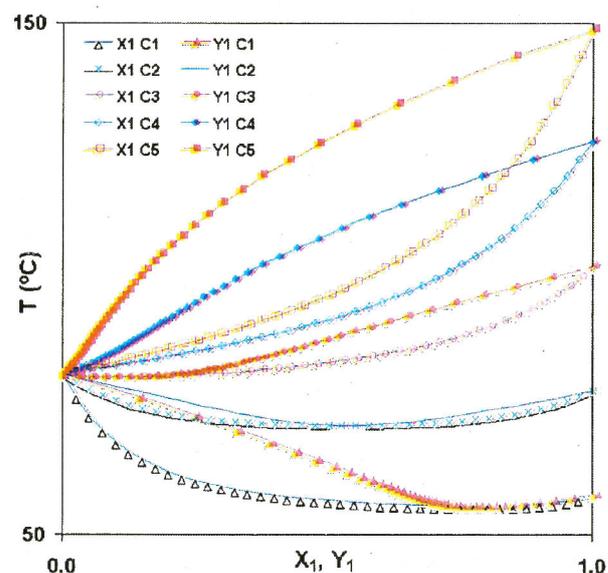


Fig. 2 Predicción del equilibrio líquido-vapor de los sistemas Acetato-Ciclohexano. Acetato: Metilo (C1 \blacktriangle \triangle), Etilo (C2 \bullet \circ), Propilo (C3 \blacklozenge \lozenge) y n-Butilo (C4 \blacklozenge \lozenge) y n-Pentilo (C5 \blacksquare \square), a presión atmosférica usando UNIFAC. La notación X1 corresponde a la temperatura de burbuja, e Y1 a la temperatura de rocío para el acetato correspondiente. En todos los casos el subíndice 1 representa al acetato.

Como segundo criterio, fue elegir un sistema sin punto azeotrópico, debido a que puede presentar inconvenientes para la lectura de las concentraciones de las fases, líquido y vapor cercano a este punto. Si no se puede evitar tal situación, elegir un sistema con

Predicción del equilibrio de fases del sistema acetato de n-butilo-ciclohexano a bajas presiones

punto azeotrópico que pueda ser fácilmente ubicado en la curva de equilibrio, como es el caso del acetato de etilo-ciclohexano (X1-C2, Y1-C2), la situación contraria se observa en los sistemas acetato de metilo-ciclohexano (X1-C1, Y1-C1) y acetato de propilo-ciclohexano (X1-C3, Y1-C3). Las dos situaciones se pueden verificar en la Fig. 2.

De lo anterior, se puede decir, que los sistemas binarios más adecuados para el estudio de equilibrio líquido-vapor utilizando la técnica de refractometría, serían el acetato de n-butilo-ciclohexano y acetato de n-pentilo-ciclohexano, como se puede observar en las Figs 1 y 2. Para este trabajo, según el primer criterio, se decidió elegir el sistema n-butilo-ciclohexano.

Equipos, reactivos y procedimiento

Un dispositivo para el estudio de equilibrio líquido-vapor fue usado como se observa en la Fig. 3.

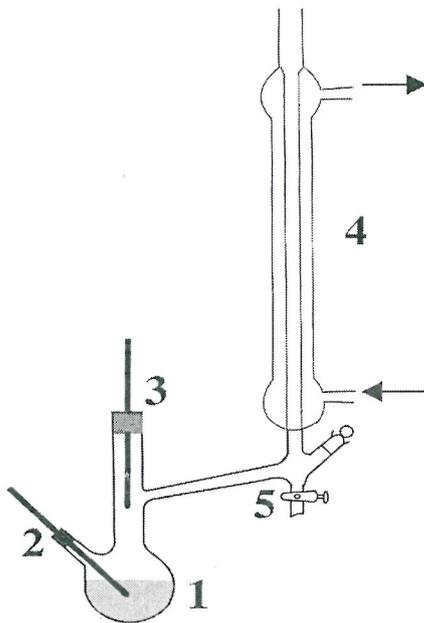


Fig. 3 Esquema del dispositivo para el estudio del equilibrio líquido-vapor para sistemas binarios: (1) recipiente, (2) termómetro de la fase líquida, (3) termómetro de la fase vapor, (4) condensador, (5) llave para muestra del condensado.

Para el estudio a bajas presiones, se acopló al dispositivo un sistema de vacío Fig. 4. Los equipos auxiliares comprenden de dos termómetros de mercurio de Boeco con una precisión de $\pm 0.5^\circ\text{C}$, un manómetro de mercurio con una precisión de $\pm 0,5$ mmHg, una electromanta de calentamiento de Sercal y un refractómetro manual con indicador de temperatura de Atago con una precisión de $\pm 0,0005$ de índice de refracción. El acetato de n-butilo (99,5% en masa) y el ciclohexano (99,5% en masa) fueron de Merk.

Se prepararon mezclas de 50 mL, en porcentaje en volumen de acetato de n-butilo: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 90. Se consideró igual volumen para los componentes puros. Las presiones de trabajo que se fijaron para el estudio del sistema binario fueron 550, 660 y 752 mmHg. El tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio a cada presión fijada fue de aproximadamente de 1 hora, determinándose en ese instante, los puntos de ebullición de cada mezcla a la presión fijada.

Con ayuda de la curva de índice de refracción vs. fracción molar del acetato n-butilo en ciclohexano se determinaron las composiciones del acetato de n-butilo en las fases líquida y vapor. Los detalles del procedimiento fueron descritos en [1] y los resultados experimentales obtenidos fueron graficados y comparados con la simulación del modelo UNIFAC, tal como se muestra en la Fig. 5.

MARCO TERMODINAMICO

Para el modelado del equilibrio líquido-vapor a bajas y moderadas presiones se cumple

Para el modelado del equilibrio líquido-vapor a bajas y moderadas presiones se cumple:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (1)$$

que expresan las fugacidades del componente i en la mezcla para la fase vapor \hat{f}_i^V y la fase líquida \hat{f}_i^L respectivamente.

También se tiene que:

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i P \quad (2)$$

$$y \quad \hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i \quad (3)$$

donde x_i , y_i son las fracciones molares del componente i en la fase líquida y fase vapor respectivamente $\hat{\phi}_i$ es el coeficiente de fugacidad del componente i , γ_i es el coeficiente de actividad del componente i , f_i es la fugacidad del componente i puro.

De acuerdo con la expresión (1, 2 y 3) deben ser iguales; por lo cual:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (4)$$

sin embargo, es posible obtener una buena aproximación a bajas y moderadas presiones [3], teniéndose:

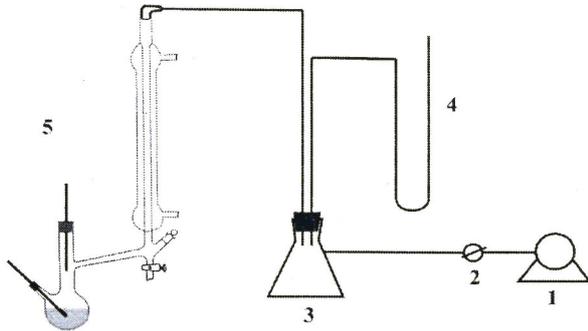


Fig. 4 Sistema para la determinación del equilibrio líquido-vapor a bajas presiones: (1) bomba de vacío, (2) llave de vacío, (3) trampa, (4) manómetro de mercurio, (5) dispositivo para el estudio del equilibrio líquido-vapor.

Esta última ecuación es la relación fundamental para el cálculo del equilibrio líquido-vapor en este trabajo.

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (5)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Predicción del equilibrio líquido – vapor

Se usó el modelo UNIFAC. Su capacidad predictiva se muestra en la Fig. 5.

Para el cálculo del equilibrio de fases (temperatura de rocío), se usó un software desarrollado en Visual Basic for Applications por los autores.

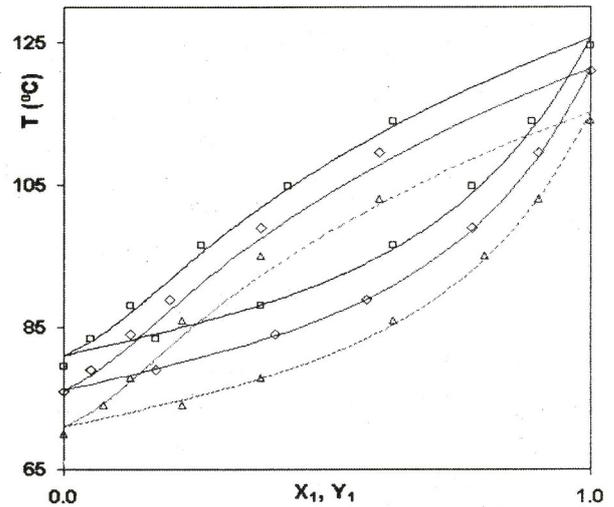


Fig. 5 Resultados experimentales (Δ 550 mmHg, \diamond 660 mmHg, \square 752 mmHg) vs. datos simulados con el modelo UNIFAC.

Las rutinas de programación están integradas a una base de datos [2], que contiene las propiedades de sustancias puras.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha demostrado la aplicabilidad del modelo de coeficiente de actividad de UNIFAC, basado en la teoría de contribución de grupos, para describir el equilibrio de fases del sistema acetato de n-butilo-ciclohexano.

Se ha diseñado y construido un equipo experimental para la medición de puntos de ebullición a baja presión, cuyos resultados han sido aceptablemente reproducidos por UNIFAC.

Demostramos que el modelo de UNIFAC, es una excelente herramienta para el modelado de este tipo de sistemas a bajas presiones.

La técnica de refractometría a pesar de su sencillez demostró ser capaz de medir con aceptable precisión las composiciones del acetato de n-butilo en el equilibrio de fases líquido y vapor.

La secuencia para la elección del sistema acetato de n-butilo-ciclohexano puede ser también útil para otras familias de sustancias con similares características.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería, por el financiamiento del trabajo.

REFERENCIAS

1. **Pilco Nuñez, A., Zavaleta Ortiz, J.**, “Aplicación de los métodos de contribución de grupos a la predicción del equilibrio de fases del sistema acetato de etilo-ciclohexano”, Revista Tecnia, Vol. 14, N °1, pp. 33 - 39, 2004.
2. **Daubert T.E., Danner R.P., Sibul H.M., Stebbins C. C.** “Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals”. Data Compilation; Taylor & Francis: London, U.K., 1996.
3. **Smith, Van Ness**, “Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química”, McGraw Hill, 1989.

Recepción de Originales: Enero 2005

Aceptación de Originales: Marzo 2005

Correspondencia: awpilco@uni.edu.pe