

OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS MOLECULARES DE LA ECUACIÓN PSRK PARA MEZCLAS ASIMÉTRICAS DE n- ALQUIL ACETATOS CON CO₂ SUPERCRÍTICO

Fernando R. Bonaterra⁽¹⁾, Toselli L. Alberto⁽¹⁾, Mónica P. Guerrero⁽¹⁾, Diego Semprini⁽²⁾

⁽¹⁾ Grupo de Investigación en Simulación para Ingeniería Química (GISIQ) Facultad Regional Villa María - UTN - Av. Universidad 450 (5900) Villa María - Córdoba - Argentina - frb@frvm.utn.edu.ar

⁽²⁾ Planta Piloto de Ingeniería Química - Facultad Regional Villa María - UTN Av. Universidad 450 (5900) Villa María - Córdoba - Argentina - ppqca@frvm.utn.edu.ar

Introducción

Los alquil acetatos son compuestos de uso frecuente en formulaciones cosméticas y en la composición de tintas flexográficas.

Se utilizan además como disolventes para nitrocelulosa, lacas acrílicas, quitaesmaltes y tintas para madera.

El comportamiento de estos sistemas ha sido estudiado en relación a la extracción de monómeros residuales en la síntesis de diversos polímeros (Byun y Chio, 2004), Bae y col., 2004) y (Byun y col., 2004)

El comportamiento termodinámico de estos sistemas pueden ser modelados utilizando ecuaciones de estado de tipo predictivo (EEP), en un amplio rango de presiones y temperaturas

La principal ecuación de estado de este tipo es la denominada PSRK (Holderbaun y Gmeling, 1991), que es una modificación de la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK).

Esta EEP se obtiene introduciendo en la regla de mezcla, la energía libre de Gibbs del modelo de contribución de grupos UNIFAC.

El valor experimental más importante en el diseño de estos procesos de extracción o separación, es la estimación de la concentración del soluto en la fase vapor (y_2), siendo el aspecto más significativo de un modelo que utiliza ecuaciones de estado, es poder predecir los valores de y_2 con el menor error relativo porcentual tomando como referencia los valores experimentales.

No obstante esto, es común encontrar en la literatura informes de errores para sistemas que contienen DCS, que contienen una referencia a los errores en la concentración del solvente (Dohn y Brunner, 1995), (Christov y Dohn, 2002), (Dohn y col., 2010), no existiendo ninguna mención a los errores en la concentración del soluto en la fase vapor.

Efectuando el cálculo de dichos errores porcentuales, para los componentes que presentan una menor concentración, los mismos superan el 65 % y llegan en algunos casos al 180 %.

Metodología

Se utilizó un procedimiento de trabajo tendiente a realizar el cálculo de y_2 con la ecuación del tipo PSRK modificada (PSRKmod), aplicando el módulo de aplicaciones termodinámicas de Chemcad v6.02, y creando nuevos DCS definidos por el usuario.

Se modificaron solo los valores del parámetro de volumen molecular de Wan der Waals r_{CO_2} , conservando el valor original del parámetro de área superficial $q_{CO_2} = 0.982$.

El rango de variación para el análisis de r_{CO_2} estuvo comprendido entre 0.35 y 2.45.

Los componentes minoritarios de las mezclas binarias estudiados, conservaron los parámetros UNIFAC tal como se encuentran en la base de datos del programa (Bonaterra y col., 2004). Con posterioridad se optimizaron los valores de los parámetros q_{CO_2} de acuerdo al procedimiento ya desarrollado (Bonaterra y col., 2006) y (Bonaterra y col., 2010).

Discusión de los resultados

Se aplicó este procedimiento de cálculo a alquil acetatos en DCS (Byun y col., 2006), y en particular a los que se mencionan, a continuación: metilacetato (Schwinghammer, 2006), etilacetato (Tian y col, 2004), propilacetato (Zdeněk, 1995), butilacetato y pentilacetato (Choi y col.2003) y hexilacetato, (Lee y col., 2001). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Sistema DCS +	T(K)	P (MPa)	Rango de y_2	$q_{CO_{2opt}}$	$r_{CO_{2opt}}$	PSRK mod.	
						% $\Delta P_{PSRKmod}$	% $\Delta y_2_{PSRK mod}$
metilacetato	313	9.0 - 11.2	0.165 - 0.550	1.15	1.07	8.90	3,83
	333			1.07	1.03	12.00	4.77
etilacetato	313	3.0 – 11.8	0.500 - 0.850	1.15	0.97	3.93	3.89
	393			1.18	1.02	12.40	5.45
propilacetato	295	0.1 - 4.0	0.310 - 0.740	1.12	0.96	8.64	3.31
	335			1.12	1.05	11.45	5.11
butilacetato	333	2.4 - 15.6	0.025 - 0.654	1.09	1.02	5.18	3.88
	393			1.12	1.06	3.56	7.43
pentilacetato	313	3.0 - 12.5	0.125 - 0.745	1.08	1.01	8.90	5.67
	353			1.23	1.08	5.75	5.90

Tabla 1 Comparación de resultados obtenidos con PSRK mod. para alquil acetatos

Conclusiones

Se puede asegurar que los nuevos parámetros optimizados para el DCS en las mezclas asimétricas estudiadas disminuyen los errores relativos porcentuales de la concentración del soluto en la fase vapor (% Δy_2).

No es aconsejable el uso de un único valor promedio de estos parámetros moleculares para todo los alquil acetatos, debido a la extrema sensibilidad de cada uno de ellos respecto de los errores de % Δy_2 .

El procedimiento de obtención de los mismos es simple y puede facilitarse en una primera aproximación optimizando solamente el valor de r_{CO_2} .

Los nuevos valores generados por este procedimiento se ingresan como componentes en la base de datos de usuario del programa de simulación Chemcad v6.02, para poder ser seleccionados en la definición de corrientes de proceso de sistemas que contienen alquil acetatos y DCS.

Referencias

- Byun H.S., Chio T.H. Phase behavior of supercritical CO₂-1-hexene and CO₂-2-ethyl-1-butene system at high pressure Korean J. Chem. Eng., 21: 1193 (2004),
- Bae W., Kwon S., Byun, H.S, Kim H. Phase behavior of the poly(vinyl pyrrolidone) + vinyl pyrrolidone + carbon dioxide system J. Supercrit. Fluids, 47: 127 (2004).
- Byun H.S., Kim J.G., Yang J.-S. Phase behavior on the binary and ternary system of poly(hexyl acrylate) and poly(hexyl methacrylate) with supercritical solvents Ind. Chem. Eng. Res., 43 :, 1543 (2004).
- Holderbaun, T., Gmehling J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC Fluid Phase Equilibria 171;165-174 (2000).
- Dohrn R, Brunner G., High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993), Fluid Phase Equilibria, 106(1-2): 213-282, (1995).
- Christov M., Dohrn R., High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999), Fluid Phase Equilibria, 202(1), 153-218, (2002).
- Dohrn R., Peper S., Fonseca J.M., High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004), Fluid Phase Equilibria, 288(1-2), 1-54 (2010).
- Bonaterra, F.R., Guerrero M.P., Resquin Rubiolo, C.R. XXV Congreso Argentino de Química - AQA Sección S4: Fisico-Química Facultad de Ingeniería Olavarría Pcia. Bs. As. 22 al 24 Setiembre 2004 ISBN 950-658-137-1
- Chemstation Chemcad v6.02 User Guide Chemstation Inc. Huston (TX) 2008.
- Bonaterra F. Guerrero M. Rosa M. Optimización de parámetros moleculares de la ecuación PSRK para mezclas asimétricas de ácidos grasos con CO₂ supercrítico. XXVI Congreso Argentino de Química XXVI AQA San Luis Libro de Actas en CD, 13 al 15 de septiembre del 2006.
- Bonaterra F, Toselli L, Guerrero M, Semprini D. Optimización de Parámetros Moleculares de la ecuación PSRK para mezclas de Terpenos con CO₂ supercrítico. XXVIII Congreso Argentino de Química. 4to Workshop de Química Medicinal, 13 al 16 de septiembre de 2010, Lanús.
- Byun H., Choi MN, Lim J. , High-pressure phase behavior and modeling of binary mixtures for alkyl acetate in supercritical carbon dioxide, The Journal of Supercritical Fluids, 37(3); 323-332 (2006).,
- Schwinghammer S., Siebenhofer M. Marr, R Determination and modeling of the high-pressure vapour-liquid equilibrium carbon dioxide-methyl acetate, The Journal of Supercritical Fluids, 38 (1), 1-6 (2006).
- Tian Y.L., Zhu, H.G. Xue, Y. Liu, Z.H , Yin, L. Vapor-liquid equilibria of the carbon dioxide + ethyl propanoate and carbon dioxide + ethyl acetate systems at pressure from 2.96MPa to 11.79MPa and temperature from 313K to 393 K, J. Chem. Eng. Data 49; 1554(2004)
- Zdeněk Wagner, Vapour-liquid equilibrium at high pressure in the system containing carbon dioxide and propyl acetate, Fluid Phase Equilibria, 110;(1-2), 175-182, (1995).,
- Choi M. Y., Lee D, Kang H., Byun H. Vapor - Liquid Phase Equilibria and Modeling of Carbon Dioxide - Butyl Acetate and Carbon Dioxide and Carbon Dioxide - Pentyl Acetate Systems Theories and Applications of Chem. Eng., 9:2; (2003).
- Lee,M., Chen S, Lin H. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide with hexyl acetate, Cyclohexyl Acetate, or Phenyl Acetate at Elevated Pressures Journal of Chemical & Engineering Data 46 (6), 1410 (2001)