

Equilibrio multifásico de mezclas binarias y ternarias de carbonato de dietilo (DEC), agua y etanol

Multiphase equilibrium for binary and ternary mixtures containing diethyl carbonate (DEC), water and ethanol

Isabel Cristina Arango Montoya; Aída Luz Villa*

Grupo Catálisis Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Carrera 53 N°61-30 Medellín, Colombia.

*alvilla@udea.edu.co

Fecha Recepción: 22 de diciembre de 2011

Fecha Aceptación: 30 de abril de 2012

Resumen

En este trabajo se reporta la solubilidad del DEC en agua, y la curva de solubilidad del sistema ternario carbonato de dietilo (DEC) + agua + etanol entre 296,15 y 338,15K. Se confirma la presencia de azeótropos binarios con las graficas del equilibrio líquido vapor x-y de los constituyentes binarios a 353,15K y 363,15K y la ausencia de azeótropos ternarios mediante la regla azeotrópica. Los datos experimentales se correlacionan con los modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC, encontrándose que ambos modelos representan satisfactoriamente el sistema. Los parámetros de interacción binaria para el sistema ternario y sus sistemas binarios se reportan en función de la temperatura.

Palabras clave: solubilidad, azeótropos, aditivos, DEC.

Abstract

The solubility of DEC in water and the solubility curves of the diethyl carbonate (DEC) + water + ethanol ternary system between 296.15 and 338.15K are reported. The results confirm the presence of binary azeotropes using plots x-y of the binary constituents at 353.15K and 363.15K and the absence of ternary azeotropes by the azeotropic rule. The experimental data were correlated with the NRTL and UNIQUAC models, showing that both models provide a good representation of the system. The binary interaction parameter for the ternary system and their binary systems are reported in function of temperature in this work.

Keywords: solubility, azeotropes, additive, DEC.

Introducción

Los aditivos de combustible son alcoholes y éteres que contienen oxígeno, y logran aumentar el octanaje, mejorar la combustión y reducir las emisiones de CO y NOx. Recientemente se ha generado interés por el desarrollo de aditivos para combustibles que mejoren la eficiencia de la reacción de combustión y que no representen un peligro para el ambiente. El carbonato de dietilo (DEC) es un compuesto de gran interés para la industria química y en particular para la industria de los combustibles porque puede ser utilizado como aditivo, presenta un alto contenido de

oxígeno (40,7%p), comparado con otros aditivos como el MTBE (18,2%p) y el etanol (34,8%p), mayor contenido de energía, menor presión de vapor y mayor distribución en la gasolina que en el agua, respecto al DMC [1]. Dado el uso potencial del DEC como aditivo, se han realizado estudios sobre su síntesis y purificación. Una ruta promisoría para la producción de DEC es la síntesis directa a partir de CO₂ y etanol. En esta reacción se obtiene una mezcla de DEC + agua + etanol [2], siendo entonces necesario la separación de estos compuestos para la purificación del DEC.

Un recurso preliminar muy útil, son las curvas residuales que se realizan en el diagrama ternario

y que muestran las líneas por las cuales se sigue una destilación a una composición determinada, indicando la evolución del equilibrio. Éstas sirven para predecir, sin cálculos intensivos, la viabilidad de la separación y se puede realizar un mapa aproximado a partir de puntos singulares como los azeótropos y puntos de ebullición de componentes puros. El sentido de las flechas es el de puntos de ebullición crecientes, es decir, las curvas parten desde un componente puro o un azeótropo de menor punto de ebullición y llegan a un componente puro o azeótropo de mayor punto de ebullición, definiendo de esta forma fronteras de destilación [2].

Los sistemas que contienen DEC cuyo equilibrio líquido-líquido (ELL) se ha reportado son: agua + ácido propiónico + DEC [3], DEC + MTBE [4], dietil y dimetil carbonato con agua, etanol, heptano y metanol a 298,15K y 1atm de presión [5] ajustándose los datos adecuadamente con los modelos UNIQUAC modificado y UNIQUAC extendido. Se ha reportado también estudios del ELL para sistemas similares al de interés como el DMC + agua + metanol, a diferentes temperaturas y su ajuste termodinámico con los modelos UNIQUAC y NRTL [6]. Para el sistema DMC + alcano + metanol, se reportaron estudios termodinámicos con los modelos UNIQUAC y NRTL [7]. Para el Equilibrio líquido vapor (ELV), el par binario etanol + agua ha sido ampliamente estudiado, para el sistema DEC + etanol se han reportado parámetros de interacción binaria para los modelos Wilson y UNIQUAC [8]; sin embargo, no hay reportes del ELV del par binario DEC + agua.

Se han reportado los puntos azeotrópicos, en porcentaje masa, de los sistemas binarios DEC + agua a 70%p de DEC (364,15K, 101,32kPa) y de la mezcla etanol + agua a 96%p de etanol (351,35K, 101,32kPa) [9]. El objetivo de este trabajo es obtener el diagrama x-y del ELV del sistema binario DEC + agua, la solubilidad del DEC en agua a diferentes temperaturas, evaluar la presencia de azeótropos y reportar los parámetros de interacción binaria para el sistema ternario y sus constituyentes binarios.

Metodología

Solubilidad

La solubilidad se determinó entre 296,15 y 341,15K, preparándose mezclas de agua + DEC con 2mL de agua y 2mL de DEC, cuya temperatura se mantuvo

constante en un baño de agua. Después de 2h de agitación y 3h en reposo, se analizó una muestra de la fase acuosa y otra de la fase orgánica mediante un cromatógrafo de gases (Agilent technologies 5975c VL MSD), equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) que se mantuvo a 523,15K. Para los análisis se utilizó la columna capilar megabore DB-Wax (30m x 0,320mm x 0,50 μ m), la temperatura del puerto de inyección fue 498,15K, el gas de arrastre fue helio con un flujo de 2mL/min y la partición de 100:1. Después de 1min a 313,15K, la temperatura del horno se aumentó a 343,15K con una velocidad de 293,15K/min y posteriormente a 303,15K/min hasta alcanzar una temperatura de 393,15K, manteniéndose esta temperatura por 1min. El volumen inyectado fue de 1,0 μ L y las muestras se analizaron por triplicado, utilizándose curvas de calibración en el rango de concentración requerido, para determinar la composición en peso.

Curva binodal

Para el sistema DEC + agua + etanol, se determinó la curva binodal a 83,09kPa siguiendo el método del punto de nube [6]. Se prepararon mezclas binarias heterogéneas de composición conocida de DEC y agua y se adicionó etanol hasta alcanzar una mezcla homogénea. Las pruebas se realizaron por triplicado para cada temperatura.

Determinación del ELLV y el ELV

Las concentraciones en el ELV isotérmico se determinaron en un HS acoplado a un cromatógrafo de gases, el cual consiste en un cromatógrafo de gases (Agilent 5975c VL MSD) y un headspace automuestreador (Agilent G1888), HSGC. En el sistema HSGC se producen tres etapas sucesivas: regulación de la temperatura con un termostato de precisión ($\pm 0,2^{\circ}\text{C}$), la presurización y la inyección, las especificaciones del método utilizado para el headspace se muestran en la Tabla 1. Se evaluaron los equilibrios de los pares binarios DEC + agua, etanol + DEC, agua + etanol y del sistema ternario DEC + agua + etanol, por triplicado a 353,15 y 363,15K. El factor de respuesta de cada componente se determinó por medio del método MHE (del término en inglés Multiple Headspace Extraction), para esto se introdujo una muestra (6 μ L) en un vial, que fue completamente evaporada. Para determinar el ELV, aproximadamente 4mL de la muestra se adicionaron a un vial de vidrio de 20mL, luego las muestras se llevaron al HS con

un tiempo de equilibrio de 1h. El ELV del sistema binario metanol (1) + dimetil carbonato (2) se midió con este procedimiento y se comparó con reportes de la literatura [10], encontrándose una desviación máxima de y_i de 1,35%, lo que indica la confiabilidad del procedimiento.

Tabla 1. Especificaciones del método utilizado en el *Headspace*.

Modelo	Agilent technologies G1888
Temperatura de equilibrio	353,15 y 363,15 K
Tiempo de equilibrio	180 min
Tiempo de llenado de loop	0,5 min
Tiempo de equilibrio loop	0,05 min
Tiempo de inyección	0,03 min
Tiempo de presurización	0,08 min
Temperatura de la línea de transferencia	403,15k
Temperatura de la válvula	423,15k

Correlación de los datos experimentales

Los datos experimentales se correlacionaron con los modelos termodinámicos UNIQUAC [11] y NRTL [12]. Los parámetros de interacción binaria se calcularon minimizando las diferencias entre el coeficiente de distribución experimental y calculado para el sistema líquido-líquido, Ecuación 1 [13], mientras que para el sistema líquido-vapor la función de minimización (OF) incluye los coeficientes de actividad experimental y calculado, Ecuación 1. [14]. El algoritmo de optimización utilizado en ASPEN PLUS V7.1 fue el de Britt-Lueck. Los parámetros estructurales para el modelo UNIQUAC, R y Q, se obtuvieron de la literatura [4].

$$OF = \sum_k^n \left[\frac{\sum_i^3 \frac{(K_{i,exp} - K_{i,calc})^2}{K_{i,exp}}}{n} \right]^2 \quad (1)$$

Donde i = componentes; $k = 1, 2, 3, \dots n$ puntos, $K_{i,exp}$ es el coeficiente de distribución obtenido de los datos experimentales para el componente i y $K_{i,calc}$ es el coeficiente de distribución calculado para el componente i .

$$OF = \sum_j \sum_i \left[\frac{\Gamma_{ij}^{exp} - \Gamma_{ij}^{cal}}{\Gamma_{ij}^{exp}} \right]^2 \quad (2)$$

Donde i = componentes; j = fases, Γ_{ij}^{exp} es el coeficiente de actividad experimental para el componente i y Γ_{ij}^{cal} es el coeficiente de actividad calculado para el componente i .

La calidad de las correlaciones para ambos equilibrios fue evaluada por la desviación estándar, RMSD, obtenida por la diferencia entre la fracción mol experimental y calculada, Ecuación 3.

$$RMSD = \left[\sum_k^n \left[\frac{\sum_i^3 (x_{i,exp} - x_{i,calc})^2}{n} \right] \right]^{1/2} \quad (3)$$

Resultados y Discusión

Solubilidad

La solubilidad de DEC en agua y de agua en DEC, determinada experimentalmente entre 296,15 y 338,15K, se presenta en la Tabla 2. Estas composiciones son consistentes con los datos de la curva binodal a las temperaturas estudiadas mostrada en la Figura 1. La solubilidad de DEC en agua reportada en la literatura a 293,15K es de 1,8g/100mL [15]. La solubilidad de ambos componentes no se afecta apreciablemente por el aumento de la temperatura.

Tabla 2. Solubilidad para el sistema agua + DEC.

Temperatura, K	Solubilidad de agua en DEC (g/ 100mL)	Solubilidad de DEC en agua (g/100mL)
296,15	8,91	3,45
303,15	8,71	3,52
308,15	9,60	4,31
313,15	9,63	4,37
318,15	9,04	4,31
323,15	8,77	4,42
328,15	9,80	5,14
333,15	9,11	4,19
338,15	9,11	4,19

Curva binodal

Las curvas binodales a las temperaturas estudiadas, 296,15 y 338,15K, y a presión atmosférica se presentan en la Figura 1. Todas las concentraciones del sistema ternario son expresadas en fracción mol. La incertidumbre $u(x_i)$, se calculó evaluando la desviación estándar de los datos experimentales y se dividió entre 1,96 [16],

asumiendo un nivel de confianza del 95% y una distribución normal de los datos. La incertidumbre $u(x_1)$ varió entre 0,0018 y 0,0203. El sistema presenta un comportamiento de fase

tipo I, donde dos componentes (agua y DEC) son parcialmente miscibles y dos pares de componentes son completamente miscibles (agua + etanol y etanol + DEC).

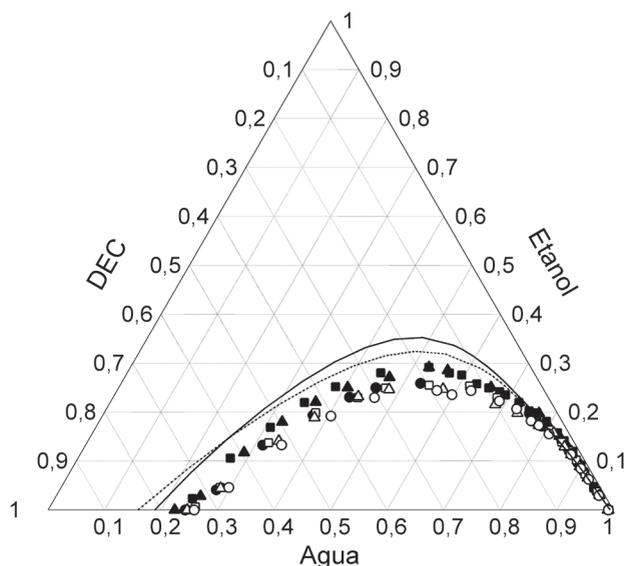


Figura 1. Curva binodal del sistema agua (1) + DEC (2) + etanol (3) a 296,15K (•); 303,15K (▲); 318,15K (◐); 323,15K (◑); 333,15K (△); 338,15K (◒); modelo UNIQUAC 296,15K (---); modelo NRTL 296,15K (—).

Azeótropos

Los puntos azeotrópicos binarios corresponden a composiciones de la fase vapor y líquida iguales y se identificaron de dos formas: i) haciendo la función de la Ecuación 4 igual a cero; ii) determinando las composiciones que corresponden al cruce de la línea de 45° mostradas en la Figura 2. Estos resultados confirman la presencia de dos puntos azeotrópicos binarios para los sistemas (agua + etanol) y (agua + DEC) y son comparados con los reportados en la literatura obtenidos isobáricamente, Tabla 3.

$$x_i - y_i = f(x_i) \quad (4)$$

$$4(N_3 - S_3) + 2(N_2 - S_2) + (N_1 - S_1) = 1 \quad (5)$$

Donde N_i es el número de nodos para los componentes puros en la mezcla, S_i es el número de puntos de silla para los componentes puros, N_2 es el número de nodos entre los azeótropos binarios, S_2 es la cantidad de puntos de silla dentro de los azeótropos binarios, N_3 and S_3 son el número de nodos y sillars ternarias respectivamente. La combinación de los puntos singulares proporciona una restricción con la que se puede

estimar las separaciones posibles en una destilación continua [18]. Para determinar la cantidad de sillars y nodos presentes en cada uno de los sistemas, se realiza un mapa aproximado de curvas residuales: primero se etiqueta en el diagrama ternario las temperaturas de ebullición normales de los componentes puros y se ubican los azeótropos binarios, posteriormente se dibujan las flechas en los lados del triángulo entre cada par de especies adyacentes en sentido creciente de temperaturas de ebullición, por último se establecen los puntos nodos y sillars con la ayuda de la Figura 3 [17].

El diagrama mostrado en la Figura 3 muestra que los componentes puros agua y DEC son nodos estables, resultando $N_1 = 2$, mientras que el etanol es un punto de silla, dando como resultado $S_1 = 1$. Además el sistema binario agua + etanol presenta un azeótropo con un nodo inestable, lo que conduce a $N_2 = 1$, mientras que el sistema binario agua + DEC presenta un azeótropo que es un punto de silla, por lo que se obtiene $S_2 = 1$. Bajo esta situación, la regla azeotrópica, Ecuación 5.

Se cumple si y solo si $N_3 = S_3$. Sin embargo, aún no hay evidencia experimental de que exista más de un punto azeotrópico ternario en un sistema de tres componentes [19]. Esto implica que $N_3 = 0$ y

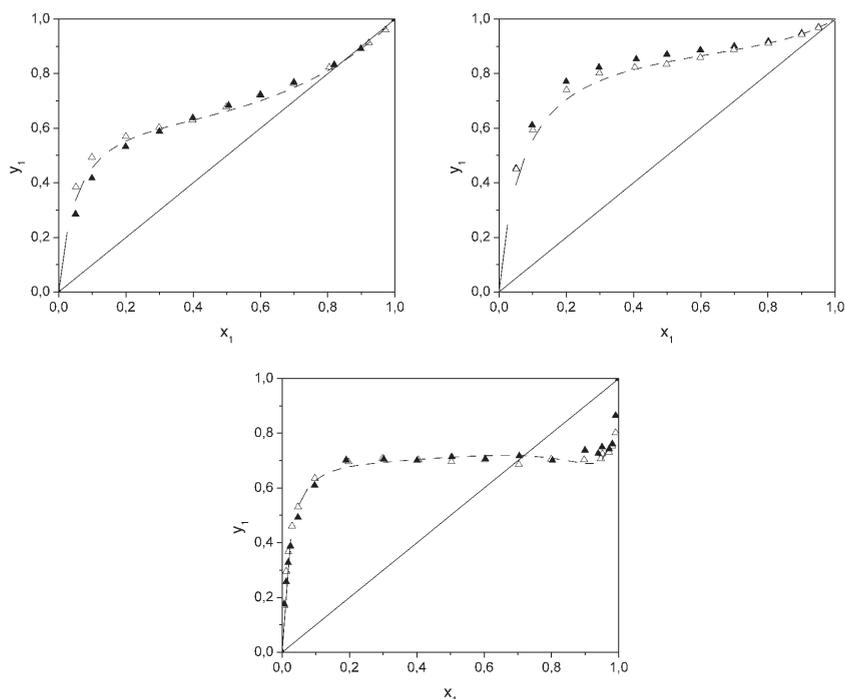


Figura 2. Diagramas binarios para el ELV a 353,15K (▲); 363,15K (△); modelo NRTL (--) para los sistemas a) etanol (1) + agua (2); b) etanol (1) + DEC (2); c) agua (1) + DEC (2).

Tabla 3. Composiciones azeotrópicas determinadas en este trabajo y reportadas en la literatura.

Azeótropo homogéneo (nodo inestable)				Azeótropo heterogéneo (silla)			
Etanol (1) + agua (2)	x^1	T (K)	P (kPa)	Agua (1) + DEC (2)	x^1	T (K)	P (kPa)
Literatura [9]	0,8800	351,15	101	Literatura [9]	0,7370	364,15	101
Este trabajo	0,8820	353,15	110	Este trabajo	0,7030	353,15	66
	0,8694	363,15	160		0,7030	363,15	97

$S_3 = 0$, lo cual es consistente con la observación experimental de este estudio, la ausencia de azeótropos ternarios.

Correlaciones

Los parámetros de interacción binaria τ_{ij} , Tablas 4 y 5, se determinaron en función de la temperatura para ambos modelos con las constantes a_{ij} y b_{ij} , Ecuación 6 para el modelo UNIQUAC y Ecuación 7 para el modelo NRTL.

$$\tau_{ij} = \exp \left[a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \right] \tag{6}$$

$$\tau_{ij} = \left[a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \right] \tag{7}$$

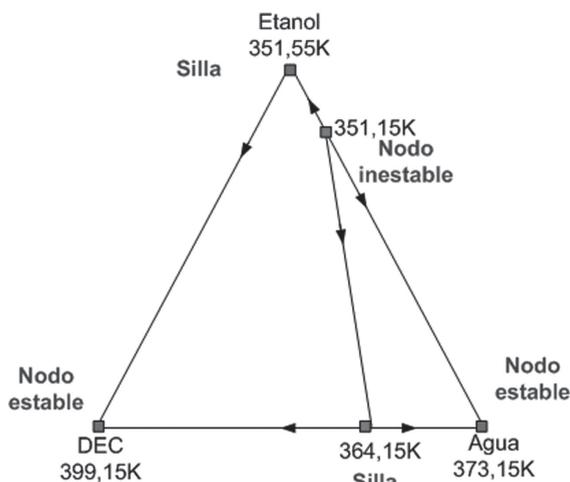


Figura 3. Diagrama para la determinación de nodos y sillas presentes en el sistema ternario [17].

Los modelos NRTL y UNQUAC proporcionan una buena representación de las composiciones de equilibrio del sistema estudiado tanto cuantitativamente como cualitativamente. Las desviaciones de las composiciones calculadas respecto a las experimentales para el sistema

ternario líquido-líquido agua (1) + DEC (2) + etanol (3) y para el equilibrio líquido-vapor para sus constituyentes binarios se muestran en las Tablas 6 y 7, respectivamente.

Tabla 4. Parámetros de interacción binaria para el sistema líquido-líquido agua (1) + DEC (2) + etanol (3).

<i>ij</i>	UNIQUAC				α	NRTL			
	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}		a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}
1-2	-0,03	0,02	-85,11	-380,52	0,20	4,56	-1,68	120,27	544,79
1-3	-0,04	-0,05	17,34	-248,66	0,30	6,39	-5,60	-1518,49	1944,67
2-3	0,10	0,10	-545,98	72,23	0,20	1,97	-2,94	17,11	972,09

Tabla 5. Parámetros de interacción binaria para los sistemas líquido-vapor binarios.

Modelo	Parámetros				
	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	α
Etanol (1) + agua (2)					
NRTL	1,77	-11,83	-608,86	4760,86	0,3
UNIQUAC	2,94	0,78	-1223,15	-262,41	
Etanol (1) + DEC (2)					
NRTL	2,82	1,87	-566,97	-646,20	0,2
UNIQUAC	1,64	-4,82	-549,19	1460,88	
Agua (1) + DEC (2)					
NRTL	-0,17	-3,86	1113,76	2055,01	0,44
UNIQUAC	-0,21	2,24	178,95	-1567,17	

Tabla 6. RMSD para el sistema líquido-líquido agua (1) + DEC (2) + etanol (3).

Modelo	Temperatura (K)					
	296,15	303,15	318,15	323,15	333,15	338,15
NRTL	0,0295	0,0163	0,0394	0,0169	0,0136	0,0152
UNIQUAC	0,0409	0,0230	0,0200	0,0176	0,0105	0,0123

Tabla 7. RMSD para el sistemas líquido-vapor binarios.

Modelo	RMSD					
	Etanol (1) + agua (2)		Etanol (1) + DEC (2)		Agua (1) + DEC (2)	
	Temperatura (K)					
	353,15	363,15	353,15	363,15	353,15	363,15
NRTL	0,0218	0,0072	0,0336	0,0143	0,0201	0,0197
UNIQUAC	0,0255	0,0090	0,0349	0,0128	0,0305	0,0248

Conclusiones

Se presentan los resultados experimentales de la solubilidad del sistema parcialmente miscible DEC + agua a diferentes temperaturas, y los resultados experimentales para la curva binodal del sistema ternario agua + etanol + DEC entre 296,15 y 341,15K y presión atmosférica.

Se comprobó la presencia de un azeótropo de mínimo punto de ebullición para los sistemas binarios etanol + agua y agua + DEC. Para el sistema ternario no se hallaron azeótropos ternarios, y se confirmó mediante la regla azeotrópica. Se reportan los parámetros de interacción binaria para el modelo NRTL y el modelo UNIQUAC en

función de la temperatura, representando ambos modelos satisfactoriamente el sistema.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural de Colombia, Química Básica y la Universidad de Antioquia a través del proyecto 045-2007D3608-66-07.

Referencias

- [1] Briggs DN, Lawrence KH, Bell AT. An investigation of carbon-supported $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2$

- catalysts for diethyl carbonate synthesis. *Appl. Catal. A: Gen.* 2009;366(1):71-83.
- [2] Fan M, Zhang P, and Ma X. Study on Wacker-type catalysts for catalytic synthesis of diethyl carbonate from ethyl nitrite route. *Fuel.* 2007;86(5-6):902-5.
- [3] Bilgin M, Birman I. Separation of propionic acid by diethyl carbonate or diethyl malonate or diethyl fumarate and the synergistic effect of phosphorus compounds and amines. *Fluid Phase Equilib.* 2010;292(1-2):13-19.
- [4] Chen Y, Fu M, Zhang Y, Chen J. Quaternary Liquid-Liquid Equilibria for Fuel Additive Systems Containing Diethyl Carbonate or 1,1-Dimethylethyl Methyl Ether at 298.15K and Atmospheric Pressure. *J. Solution Chem.* 2009;38(8):1029-41
- [5] Chen Y, Cao C. Liquid-Liquid Equilibria for Three Quaternary Systems of Water, 2-Propanol, and Dimethyl Carbonate with Isooctane or Toluene or Heptane at 298.15K. *J. Chem. Eng. Data* 2009;54(6):1793-8.
- [6] Choe J, Song KH. Liquid-Liquid Equilibrium for the Ternary Systems Nonane + Dimethyl Carbonate + Methanol and Decane + Dimethyl Carbonate + Methanol at 298.15K. *J. Chem. Eng. Data.* 2002;47(5):1253-5.
- [7] Lee LS, HC Shen. Azeotropic Behavior of a Water + n-Propanol + Cyclohexane Mixture Using Cyclohexane as an Entrainer for Separating the Water + n-Propanol Mixture at 760 mmHg. *Ind. Eng. Chem.* 2003;42(23):5905-14.
- [8] Rodríguez A, Canosa J, Domínguez A, Tojo J. Isobaric Phase Equilibria of Diethyl Carbonate with Five Alcohols at 101.3kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2002;48(1):86-91.
- [9] Pacheco MA, CL Marshall. Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive. *Energ Fuel.* 1997;11(1):2-29.
- [10] Ma XB, Liu XG, Li ZH, Xu GH. Vapor-liquid equilibria for the ternary system methanol + dimethyl carbonate + dimethyl oxalate and constituent binary systems at different temperatures. *Fluid Phase Equilib.* 2004; 221(1-2):51-6.
- [11] Abrams DS, Prausnitz JM. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* 1975;21(1):116-28.
- [12] Renon H, Prausnitz JM. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 1968;14(1):135-44.
- [13] Barrera R, Villa AL, Montes de Correa C. Liquid-Liquid Equilibrium for the Water + Acetonitrile + Limonene System at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* 2005;50(4):1353-6.
- [14] Pereiro AB, Rodríguez A, Canosa J, Tojo J. Vapor-liquid equilibria for systems of diethyl carbonate and ketones and determination of group interaction parameters for the UNIFAC and ASOG methods. *Fluid Phase Equilib.* 2005;235(1):83-91.
- [15] Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations. Disponible en: <http://www.inchem.org>. Acceso en mayo de 2011.
- [16] Chirico RD, Frenkel M, Diky VV, Marsh KN, Wilhoit RC. ThermoMLAn XML-Based Approach for Storage and Exchange of Experimental and Critically Evaluated Thermophysical and Thermochemical Property Data. 2. Uncertainties. *J. Chem. Eng. Data.* 2003;48(5):1344-59.
- [17] Doherty MF, Perkins JD. On the dynamics of distillation processes--III : The topological structure of ternary residue curve maps. *Chem. Eng. Sci.* 1979;34(12):1401-14.
- [18] Modla G, Kopasz A, Lang P. Feasibility of Separation of Ternary Mixtures by Pressure Swing Batch Distillation. In *Computer Aided Chemical Engineering, C.A.O.d.N. Rita Maria de Brito Alves and B. Evaristo Chalbaud, Editors.* Salvador: Elsevier;2009.p.1017-22.
- [19] Wen CC, Tu CH. Vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures of ethanol, 2-butanone, and 2,2,4-trimethylpentane at 101.3kPa. *Fluid Phase Equilib.* 2007;258(2):131-9.