



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 187 220**

② Número de solicitud: 009901574

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: G01N 25/02

G01N 25/14

G01N 29/02

G01N 29/24

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **13.07.1999**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.2003**

⑬ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**16.05.2003**

⑦ Solicitante/s: **UNIVERSIDAD DE ALICANTE**  
**Ctra. San Vicente del Raspeig, s/n**  
**Otri, Apdo. 99**  
**San Vicente del Raspeig, Alicante, ES**

⑦ Inventor/es: **Ruiz Beviá, Francisco;**  
**Gomis Yagües, Vicente y**  
**Asensi Stegmann, Juan Carlos**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Método y equipo para la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor isobárico en sistemas heterogéneos.**

⑤ Resumen:

Método y equipo para la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor isobárico en sistemas heterogéneos.

Partiendo de un equipo estándar para determinar el equilibrio líquido-vapor en sistemas homogéneos, la invención consiste en aplicar ultrasonidos a la mezcla líquido-líquido-vapor mediante una sonda ultrasónica (7) acoplada en un tubo (5) soldado al calderín (1) y en comunicación con este, quedando la extremidad inicial del tubo (5) y el extremo operativo (8) de la sonda (7), situado en el seno del calderín (1) al nivel del conducto (3) que lo relaciona con el matraz mezclador (2), adoptando además dicho tubo (5) y la sonda (7) una dirección de mínima inclinación con respecto al imaginario eje del calderín (1), y estableciéndose además entre la sonda (7) y el tubo (5) un cierre hermético para evitar la fuga de líquido y/o vapor con la menor pérdida de la energía acústica que se transmite al líquido.

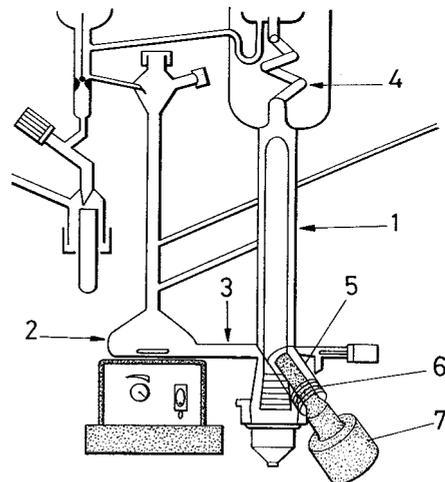


FIG.1

ES 2 187 220 A1

## DESCRIPCION

Método y equipo para la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor isobárico en sistemas heterogéneos.

5 **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a un método para la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor isobárico en un sistema heterogéneo, con el que se consigue una rápida y excelente dispersión de las fases líquidas, que permiten un fácil acceso a la situación final de equilibrio.

La invención concierne también al equipo para la puesta en práctica de dicho procedimiento, obtenido mediante modificación de un equipo estándar para la determinación de un equilibrio líquido-vapor en sistemas homogéneos.

15 **Antecedentes de la invención**

La metodología más utilizada en la determinación del equilibrio líquido-vapor isobárico es mediante el uso de aparatos que utilizan el método dinámico. Sin embargo, estos equipos son útiles sólo cuando el líquido está formado por una sola fase, es decir, es homogéneo. En el caso de la existencia de dos fases líquidas no pueden usarse estos equipos ya que no es posible alcanzar un régimen estacionario: debido a la limitada velocidad de transferencia de materia entre las fases líquidas y a los cambios producidos en la circulación de las dos fases líquidas se producen importantes fluctuaciones que hacen que no se puedan llevar a cabo medidas en los aparatos.

Los antecedentes existentes sobre la obtención de datos de equilibrio líquido-líquido-vapor cuando el líquido es heterogéneo son escasos a pesar de la importancia que tienen estos datos en el estudio de la destilación azeotrópica heterogénea. Esta falta de datos experimentales es atribuible a la inexistencia de un equipo estándar que permita la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor de cualquier sistema.

El método más utilizado para resolver el problema de la presencia de mezclas líquidas heterogéneas en los equipos de determinación de equilibrio líquido-vapor ha sido mediante la introducción de agitadores en los matraces destiladores de dichos equipos. Los agitadores utilizados, que son siempre mecánicos, proporcionan energías para el mezclado que son suficientes para algunos sistemas. La aplicación de agitadores mecánicos para facilitar la transferencia de materia entre las dos fases líquidas presentes en el calderín ha sido usada desde hace mucho tiempo (J. Barbaudy, *J. Ch. Phys.*, 24, 1-23, 1927) con metodología y aparatos que no se emplean en la actualidad. Con los nuevos métodos y equipos para la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor continúa aplicándose la agitación mecánica en el calderín (R.A. Murogova y col., *J. Appl. Chem. USSR*, 46, 2615-2617, 1973, B.S. Rawat y col., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 30, 557-562, 1980), incluso en algunos muy recientes (L.S. Lee y col., *J. Chem. Eng. Data*, 29, 3, 427-438, 1996). Sin embargo, la potencia aplicada mediante agitación mecánica no puede ser muy grande debido a las características de la forma del calderín. Por otra parte, la agitación mecánica no conduce a buenos resultados cuando la separación de fases líquidas es muy rápida como por ejemplo cuando la diferencia de densidad entre las dos fases líquidas es grande.

45 **Descripción de la invención**

El método que la invención propone, partiendo como anteriormente se ha dicho de un equipo estándar para la determinación del equilibrio líquido-vapor en sistemas homogéneos, convenientemente modificado, consiste en la aplicación de ultrasonidos a la mezcla líquida heterogénea, con lo que se consigue una excelente dispersión de las fases líquidas.

Aplicando convenientemente esta técnica a la mezcla líquida heterogénea situada en el calderín de un equipo de equilibrio líquido-vapor basado en el método dinámico, se consigue por una parte una buena mezcla entre las fases líquidas, y por otra, una correcta recirculación de las fases líquidas en el equipo. Estos efectos que produce la aplicación de ultrasonidos hacen posible la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor cuando el líquido es heterogéneo.

El equipo para la puesta en práctica del método parte de un equipo estándar para la determinación del equilibrio líquido-vapor en sistemas homogéneos y está constituido fundamentalmente a base de una sonda ultrasónica debidamente implantada en el calderín, concretamente con la colaboración de un tubo destinado a alojar en su interior a la citada sonda, tubo que se implanta en el calderín a la altura del conducto que lo relaciona con el matraz mezclador y con la mínima inclinación posible con respecto al

imaginario eje del calderín, debiendo ser la longitud de dicho tubo, en relación con el tamaño de la sonda, la adecuada para que esta última sitúe su extremidad libre a la altura del citado conducto que relaciona el calderín con el matraz mezclador.

5 La dispersión producida en el extremo libre de la sonda resulta así, debido a la inclinación del tubo, lanzada hacia arriba, es decir, hacia la zona donde va a ser recogida por la clásica bomba Cottrell de que está provisto el equipo, consiguiéndose de esta manera que los ultrasonidos generados (que lo son en la dirección de la sonda) afecten a la mayor parte del líquido del calderín y por otro lado que la mezcla líquida procedente del matraz mezclador sea dispersada inmediatamente a su entrada en el calderín.

10 Entre la sonda y el tubo que la aloja, soldado al calderín, debe establecerse un cierre hermético que, además, debe quedar situado sobre la zona más alejada del calderín, para evitar que la presión ejercida en dicho cierre disminuya la potencia ultrasónica suministrada al líquido, y para evitar también que el propio cierre esté sometido al efecto de los ultrasonidos, lo que lo deterioraría más fácilmente, produciéndose fugas.

Las características de la sonda ultrasónica deben ser tales que produzcan una emulsión constante en el calderín, de modo que no se produzca separación de las dos fases líquidas.

20 La toma de muestra del líquido recirculado para el análisis de la composición de las dos fases constituyentes se efectúa del mismo modo que cuando el líquido es homogéneo, pero el líquido se toma sobre tubos termostatizados a la misma temperatura que la del punto de burbuja de la mezcla, dejando tiempo para que las dos fases líquidas se separen a esta temperatura y proceder a la toma de muestras y análisis de cada una de ellas.

25 La toma de muestras de la fase de vapor puede realizarse tras la condensación si el vapor condensado produce un líquido homogéneo. Si es heterogéneo, el análisis directo del vapor sin condensación previa es el procedimiento óptimo para la determinación de su composición.

30 De acuerdo con el método y equipo de la invención se consigue un grado de dispersión de una mezcla de dos fases líquidas mucho mayor al que puede obtenerse mediante cualquier sistema de agitación mecánica.

35 Por otro lado se evitan las fluctuaciones producidas en la composición, temperatura y caudal de las distintas conducciones de que está provisto el equipo.

Estas fluctuaciones disminuyen porque los ultrasonidos aplicados a la mezcla líquida heterogénea incrementan el grado de dispersión aumentando de esta forma la velocidad de transferencia de materia entre fases y disminuyendo las oscilaciones de la circulación de las fases.

40 Además, la solución presentada resuelve los problemas que se tienen en los equipos existentes cuando se trabaja con mezclas líquidas heterogéneas sin cambiar el principio básico de funcionamiento de los mismos.

#### 45 **Descripción de los dibujos**

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1: Muestra una representación esquemática en alzado lateral de un equipo para la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor isobárico en sistemas heterogéneos, realizado de acuerdo con el objeto de la presente invención.

55 Figura 2: Muestra un detalle en perspectiva de la sonda ultrasónica que participa en el equipo de la figura 1.

Figuras 3 y 4: Muestran respectivas perspectivas, contrapuestas, de la pieza prevista para conseguir el cierre estanco entre la sonda y el calderín.

60 Figura 5: Muestra, también según una vista en perspectiva, los medios de presión con los que se consigue la fijación y cierre estanco de dicha sonda.

Figura 6: Muestra un diagrama de los resultados obtenidos con un método dinámico convencional para la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor.

### Realización preferente de la invención

De acuerdo con un ejemplo de realización práctica de la invención, se parte del Labodest (Fischer Labor uno Verfahrenstechnik, Alemania), que es uno de los equipos más utilizados en la actualidad para la obtención de datos de equilibrio líquido-vapor (ELV) isobáricos, provisto de un calderín (1), al que llega la mezcla líquida heterogénea desde un matraz mezclador (2) a través de un conducto (3) que relaciona ambos elementos, estableciéndose en la extremidad superior del calderín (1) una bomba Cottrell (4) para la circulación del fluido.

De acuerdo ya con la invención, en la zona inferior del calderín (1) se ha soldado al mismo un tubo (5), de vidrio Pyrex, provisto en su extremidad libre de un sector roscado (6), tubo (5) que comunica con el calderín (1) a nivel del conducto (3) que lo relaciona con el matraz mezclador (2), y con una inclinación del orden de 40° con respecto a la vertical.

El tubo (5) aloja en su interior a una sonda ultrasónica (7) para producir dispersión en la mezcla líquida contenida en el calderín (1), de manera que merced a esta disposición acusadamente inclinada de la sonda (7) la dispersión producida en el extremo (8) de la misma es lanzada hacia arriba, es decir hacia la zona donde va a ser recogida por la bomba Cottrell (4).

Para realizar el cierre hermético entre la sonda (7) y el tubo de vidrio (5) soldado al calderín (1), se ha previsto la pieza (9) representada en las figuras 3 y 4, aproximadamente cilíndrica y hueca, constituida mediante una combinación de teflón y aluminio, con la participación de baquelita para conseguir un terminal roscado.

Obviamente el único material con el que puede estar en contacto el líquido a estudiar es teflón y el titanio de la sonda por lo que el extremo (10) de menor diámetro de la pieza (9) contiene una terminación roscada hembra (11) de baquelita para poder acoplar la pieza (9), básicamente de aluminio, a la rosca (6) del tubo (5) de implantación de la sonda. Al final del sector roscado (11) la pieza (9) incorpora un anillo de teflón (12) sobre el que descansa una arandela teflonada que presiona contra el tubo de entrada (5) al ser acoplada mediante rosca dicha pieza (9) al mismo.

El diámetro interior de la pieza (9), del citado anillo de teflón (12) y de la propia arandela permiten introducir la sonda (7) en el calderín, a su través, sin que dicha sonda entre en contacto con ellos, incluso cuando la arandela está siendo presionada. El extremo de mayor diámetro (13) de la pieza (9), ligeramente superior al diámetro del sector extremo y externo (14) de la sonda (7), contiene en su interior otro anillo de teflón (15) que actúa como tope para presionar la base o escalonamiento perimetral (14') de la sonda contra él y así producir un cierre hermético.

Para realizar esta presión axial de la pieza (9) contra la sonda (7), el conjunto dispone de dos anillos (16), tal como se observa en la figura 5, uno de ellos unido a la pieza de aluminio (13) y otro unido al transductor (17), concretamente con la colaboración de pletinas laterales (18), estando estos dos anillos (16) relacionados entre sí mediante tres pasadores (19) que atraviesan dichos anillos por agujeros operativamente establecidos al efecto, de manera que dichos pasadores, provistos de una cabeza poligonal (20) y de extremos libres roscados y asistidos por tuercas (21), permiten desplazar el anillo (16) móvil con respecto al anillo fijo y, en consecuencia, presionar el anillo de teflón sobre la base de la sonda.

Esta presión axial da lugar a una unión que no permite fuga de líquido por prolongado que sea el tiempo de funcionamiento del homogeneizador y, además, como la presión se realiza en una parte muy alejada del extremo de la sonda, la pérdida de energía acústica que no se transmite al líquido es muy pequeña.

A continuación mediante dos tablas se presentan los datos de equilibrio líquido-líquido-vapor de dos sistemas ternarios que han sido determinados experimentalmente mediante esta nueva técnica. En cada tabla se especifica las composiciones (en fracciones molares) de las fases líquidas y de las fases vapor, así como las temperaturas de burbuja. La potencia suministrada por el generador de ultrasonidos para determinar el equilibrio líquido-líquido-vapor de ambos sistemas no superaba los 100 vatios.

# ES 2 187 220 A1

TABLA 1

*Datos de equilibrio líquido-líquido-vapor (fracciones molares) del sistema ternario agua (1) - etanol (2) - acetato de etilo (3)*

	Fase acuosa			Fase orgánica			Vapor			Tb (°C)
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	
BIN	0,988	...	0,0120	0,225	...	0,775	0,306	...	0,694	70,45
1	0,967	0,0176	0,0157	0,269	0,0566	0,674	0,302	0,0527	0,646	70,20
2	0,945	0,0341	0,0205	0,356	0,0987	0,546	0,303	0,0891	0,608	70,30
3	0,928	0,0480	0,0236	0,426	0,129	0,445	0,306	0,111	0,583	70,40
4	0,887	0,0704	0,0427	0,583	0,140	0,278	0,310	0,134	0,556	70,80

[BIN: Binario (Sistema binario); Tb: Temperatura de burbuja]

TABLA 2

*Datos de equilibrio líquido-líquido-vapor (fracciones molares) del sistema ternario agua (1) - 2-propanol (2) - ciclohexano (3)*

	Fase acuosa			Fase orgánica			Vapor			Tb (°C)
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	
BIN	0,9999	...	0,0001	0,0030	...	0,997	0,299	...	0,701	69,45
1	0,969	0,0308	0,0001	0,0119	0,0303	0,958	0,245	0,150	0,605	65,80
2	0,937	0,0628	0,0002	0,0188	0,104	0,878	0,232	0,200	0,568	64,35
3	0,909	0,0904	0,0009	0,0378	0,182	0,781	0,221	0,219	0,560	64,30
4	0,882	0,116	0,0019	0,0825	0,273	0,645	0,223	0,226	0,551	64,20
5	0,838	0,156	0,0055	0,176	0,344	0,481	0,223	0,230	0,547	64,30

[BIN: Binario (Sistema binario); Tb: Temperatura de burbuja]

Los datos de equilibrio líquido-líquido-vapor de ambos sistemas se intentaron obtener en el equipo Labodest sin modificar y no pudieron obtenerse datos reproducibles. Incluso para las mezclas ternarias pobres en propanol del sistema agua-propanol-ciclohexano fue imposible determinar el equilibrio debido a la gran inestabilidad del sistema donde se producían oscilaciones importantes en el valor de la temperatura (en algunos casos de más de 10°C). También fue imposible determinar el equilibrio en el rango de concentraciones pobres en etanol para el sistema agua-etanol-acetato de etilo debido a la escasez (en algunos casos nula) de fase orgánica recirculada a través de la bomba Cottrell.

Por otra parte, Lee y col. que determinaron recientemente (1996) el equilibrio líquido-líquido-vapor del sistema agua-etanol-acetato de etilo reconocieron tener dificultades para poder determinar el equilibrio en todo el rango de concentraciones. Estos utilizaron un aparato Othmer basado en el método dinámico en el que incorporaron un agitador en el matraz destilador para mantener las mezclas hetero-

## ES 2 187 220 A1

généas fuertemente agitadas. Sin embargo los resultados que obtuvieron no fueron satisfactorios. Como muestra la proyección de los datos de la figura 6, las composiciones del vapor en equilibrio con las mezclas líquidas heterogéneas que deben siempre poder ajustarse a una curva forman unas nubes de puntos que no es posible ajustar a una curva.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

## REIVINDICACIONES

1. Método para la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor isobárico en sistemas heterogéneos **caracterizado** por la aplicación de ultrasonidos a la mezcla líquida heterogénea con el fin de conseguir la dispersión de las fases líquidas.

2. Equipo para la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor isobárico en sistemas heterogéneos, según el método de la reivindicación 1<sup>a</sup>, **caracterizado** porque a partir de un equipo estándar para la determinación del equilibrio líquido-vapor en sistemas homogéneos, el calderín (1) de dicho equipo incorpora una sonda ultrasónica (7).

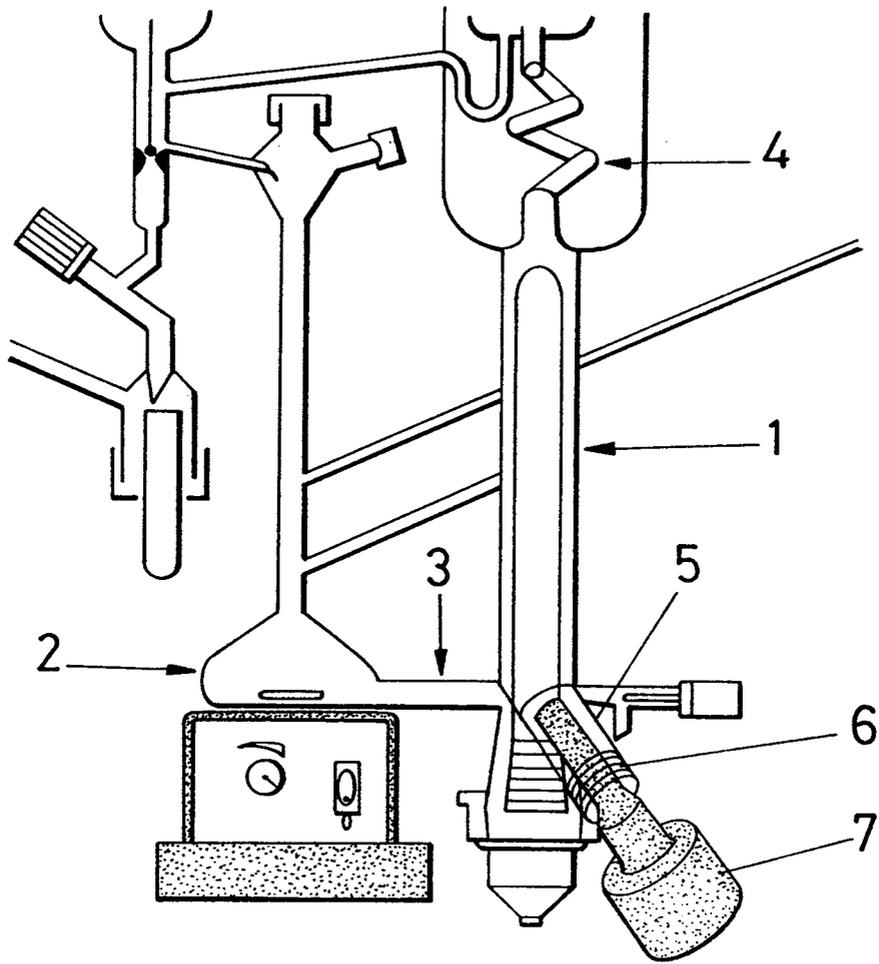
3. Equipo para la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor isobárico en sistemas heterogéneos, según la reivindicación 2<sup>a</sup> **caracterizado** porque la sonda (7) se acopla al calderín (1) de manera que su extremidad (8) quede situada a nivel del conducto (3) que relaciona dicho calderín (1) con el matraz mezclador (2), y en posición de mínima inclinación con respecto al eje del calderín (1), permitida por la propia estructura de dicho calderín.

4. Equipo para la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor isobárico en sistemas heterogéneos, según cualquiera de las reivindicaciones 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, **caracterizado** porque la sonda ultrasónica (7) se acopla al calderín (1) con la colaboración de un tubo (5) de diámetro ligeramente superior al del extremo (8) de la sonda destinado a alojarse en el mismo.

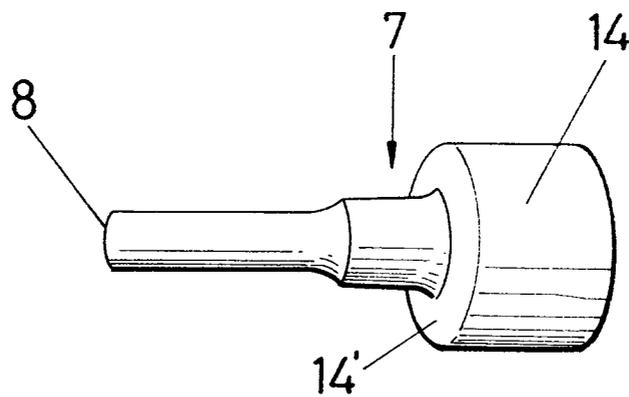
5. Equipo para la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor isobárico en sistemas heterogéneos, según la reivindicación 4<sup>a</sup>, **caracterizado** porque el material de dicho tubo (5) es el mismo que el material del propio calderín (1).

6. Equipo-para la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor isobárico en sistemas heterogéneos, según cualquiera de las reivindicaciones 2<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, **caracterizado** porque entre la sonda (7) y el tubo (5) soldado al calderín (1) se establece un cierre hermético.

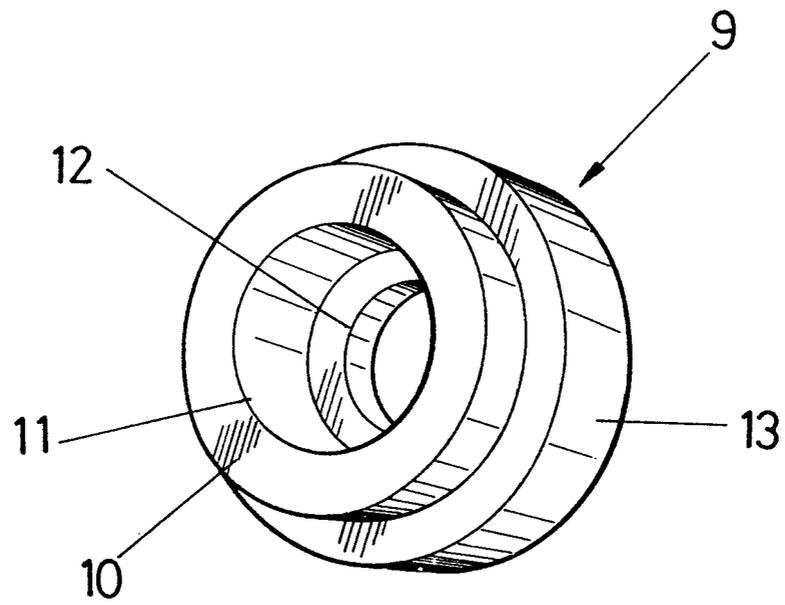
7. Equipo para la determinación del equilibrio líquido-líquido-vapor isobárico en sistemas heterogéneos, según la reivindicación 6<sup>a</sup>, **caracterizado** porque dicho cierre hermético entre la sonda (7) y el tubo (5) soldado al calderín (1) se establece mediante presión axial ejercida en la zona posterior (14) de la sonda opuesta a su extremo (8) de acceso al calderín.



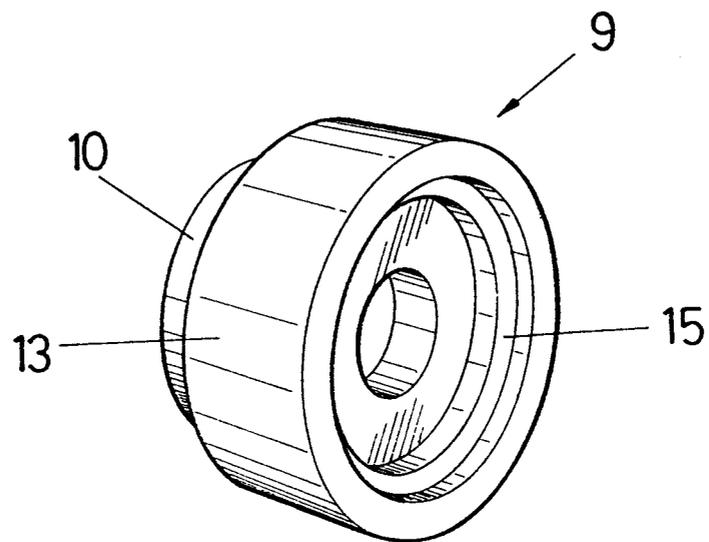
**FIG.1**



**FIG.2**



**FIG. 3**



**FIG. 4**

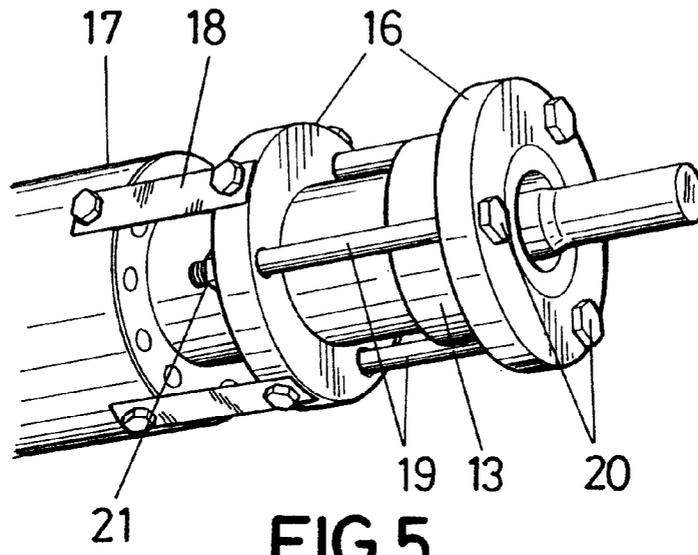


FIG.5

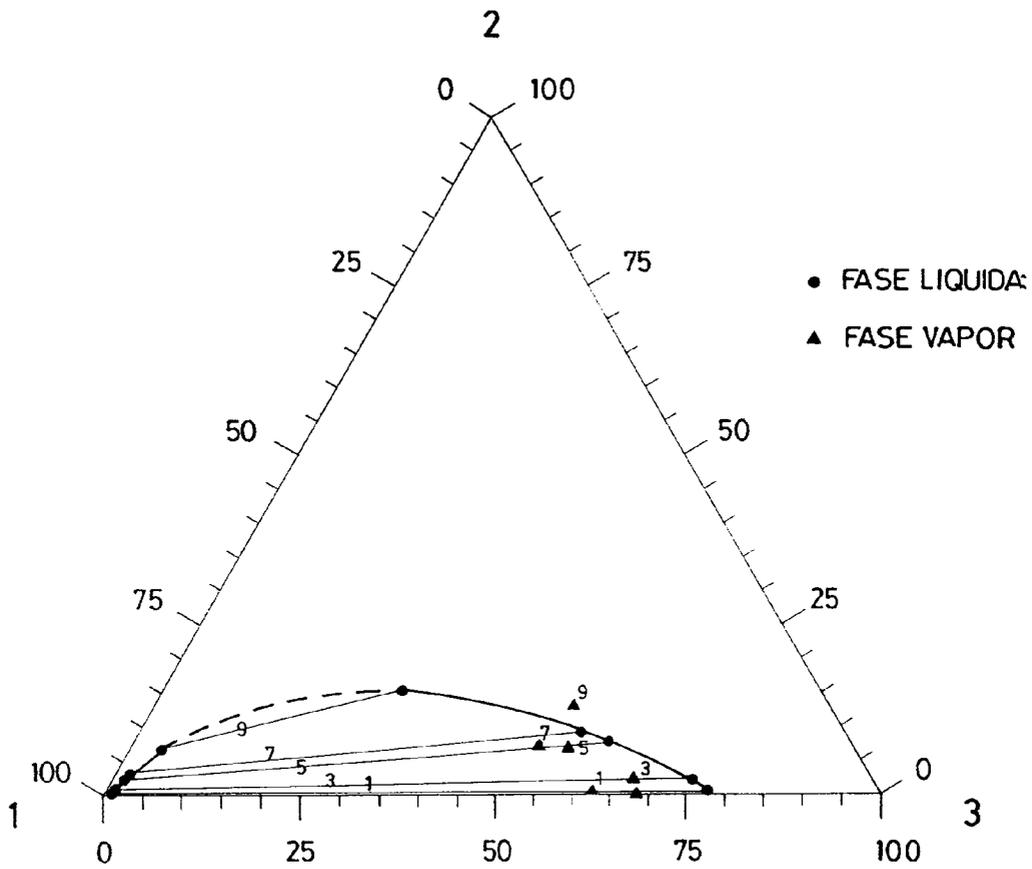


FIG.6



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: G01N 25/02, 25/14, 29/02, 29/24

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	SU 1255909 A (SAMOSTOYATELNOE KT B PROEKT PR) 07.09.1986, resumen.	1-7
A	SU 868507 A (KONOPLEVA TATYANA K; TERNOVSKOJ LEONID; TOMASHCHUK VALENTIN; PILYUGIN ANDREJ) 30.09.1981, resumen.	1-7
A	DE 3209425 A (BASF AG) 10.02.1983, resumen; figuras.	1-7
A	US 3794566 A (RAAL J) 26.02.1974, todo el documento; figuras.	1-7
A	GB 769228 A (VUNDERINK ATE) 06.03.1957, resumen; figuras.	1-7
A	EP 0567887 A (DEGUSSA) 03.11.1993, resumen; figuras.	1-7
A	OLIVER PFOHL, JENS PETERSEN, RALF DOHRN, GERD BRUNNER. Partitioning of carbohydrates in the vapour-liquid-liquid region of the 2-propanol+water+carbon dioxide system. The Journal of Supercritical Fluids, 10, 1997, 95-103.	1-7
A	TOCHIGI K, KURIHARA K, SATOU T, KOJIMA K. Prediction of the phase equilibria for the systems containing ammonia using PRASOK. The Journal of Supercritical Fluids, 13, 1998, 61-67. ISSN 0896-8446.	1-7

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

**Fecha de realización del informe**

23.04.2003

**Examinador**

M<sup>a</sup> A. López Carretero

**Página**

1/1