

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 502**

21 Número de solicitud: 201830582

51 Int. Cl.:

G01N 25/02 (2006.01)

G01N 25/14 (2006.01)

G01N 29/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

14.06.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.06.2019

Fecha de concesión:

03.06.2020

45 Fecha de publicación de la concesión:

10.06.2020

73 Titular/es:

UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE ALICANTE (100.0%)

**Carretera San Vicente del Raspeig, s/n
03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**GOMIS YAGÜES, Vicente;
ASENSI STEEGMAN, Juan Carlos;
SAQUETE FERRANDIZ, Maria Dolores;
FONT ESCAMILLA, Alicia;
GARCIA CANO, Jorge y
GOMIS BLASCO, Alejandro**

54 Título: **EQUIPO PARA LA DETERMINACIÓN DEL EQUILIBRIO ISOBÁRICO VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO Y VAPOR-LÍQUIDO-LÍQUIDO-SÓLIDO**

57 Resumen:

Equipo para la determinación del equilibrio isobárico vapor-líquido-sólido y vapor-líquido-líquido-sólido.

La invención consiste en un equipo para la determinación del equilibrio cuando hay sólidos presentes. El equipo comprende un calderín que aloja una sonda ultrasónica que facilita la disminución del tamaño de partículas del sólido, una cámara de separación unida al calderín que está conectada a un condensador para llevar a cabo la condensación del vapor y la recirculación estable, y un matraz mezclador. Adicionalmente, se ha incrementado el diámetro del conducto que une el calderín y el matraz mezclador hasta ser suficiente para permitir la circulación de sólidos sin que se produzcan obstrucciones y se ha incorporado un dispositivo de recirculación formado por un conducto de recirculación con una resistencia eléctrica externa controlada para mantener a la mezcla a temperatura de burbuja. Asimismo se han instalado en el equipo unas válvulas para limpieza y toma de muestras.

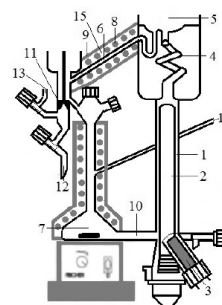


Figura 1

ES 2 715 502 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN**EQUIPO PARA LA DETERMINACIÓN DEL EQUILIBRIO ISOBÁRICO VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO Y VAPOR-LÍQUIDO-LÍQUIDO-SÓLIDO**

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un equipo que permite la determinación del equilibrio termodinámico isobárico vapor-líquido-sólido y vapor-líquido-líquido-sólido en sistemas con fase sólida y una fase o dos fases líquidas. El conocimiento de ese equilibrio es fundamental para el diseño de equipos en procesos químicos industriales tales como destilación extractiva con sales o regeneración de disolventes.

15 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

En una investigación realizada por el Working Party on Thermodynamic and Transport properties of the European Federation of Chemical Engineering, EFCE (G. M. Kontogeorgis y col. Ind. Eng. Chem. Res., 49(22), (2010), 11131–11141) sobre los requerimientos que necesitaba la industria en el campo de la termodinámica, se puso de manifiesto la necesidad imperiosa de disponer de datos de equilibrio experimentales precisos, de confianza y termodinámicamente consistentes, de distintas mezclas de compuestos, para poder realizar cálculos de diseño en procesos de separación por destilación.

Entre éstas, los sistemas mezclas de disolventes con electrolitos es uno de los campos donde esta falta de datos es notoria. La obtención de datos para estos sistemas no es sencilla por la presencia de sólidos (el electrolito), unido a la existencia de dos fases líquidas que pueden estar presentes. Ambas circunstancias hacen que la velocidad de transferencia de materia entre todas las fases presentes sea lenta y retrase y dificulte el alcanzar el equilibrio vapor-líquido-sólido y vapor-líquido-líquido-sólido que se desea determinar.

30

La determinación del equilibrio isobárico entre fases requiere de un equipo que permita medir con precisión, para una presión fijada, la temperatura de ebullición de la mezcla y separar las fases presentes para posteriormente medir su composición. Según el número de

fases presentes (vapor-líquido, vapor-líquido-líquido, vapor-líquido-sólido o vapor-líquido-líquido-sólido) el equipo a utilizar varía.

5 Para la más sencilla determinación de equilibrio isobárico, como es el equilibrio vapor-líquido en sistemas homogéneos con una única fase líquida presente además de la fase vapor, existen distintos métodos que permiten obtener la temperatura de ebullición del líquido, separar éste del vapor en equilibrio con él y determinar la composición de ambas fases. Los más conocidos son:

- 10 - Método de destilación: el más antiguo pero raramente utilizado en la actualidad ya que suele producir errores en la temperatura medida y en la composición de ambas fases debido a la rectificación de la mezcla que se produce en la parte superior del destilador.
- Método dinámico con recirculación de una sola fase (método Othmer): minimiza en gran parte los errores sistemáticos anteriores pero no los elimina completamente.
- 15 - Método dinámico con dos recirculaciones (método Guillespie): una recirculación para la fase líquida homogénea y otra para la fase vapor. Es el método más utilizado con el que se obtienen datos precisos del equilibrio isobárico vapor-líquido.

20 Sin embargo, cuando lo que se desea determinar es el equilibrio isobárico vapor-líquido-líquido, la aplicación del método Guillespie no sería posible ya que la recirculación de la mezcla formada por dos fases líquidas sólo puede llevarse a cabo si existe una buena dispersión de las dos fases líquidas. Ésta puede conseguirse utilizando ultrasonidos que promuevan esa dispersión. Para solucionar este problema se desarrolló la patente ES2187220 B2 que está comercializándose mediante una licencia a una empresa. Sin
25 embargo, este equipo no puede aplicarse directamente a la determinación del equilibrio isobárico vapor-líquido-sólido y vapor-líquido-líquido-sólido porque la presencia de sólidos dificulta e impide la recirculación de la fase líquida debido a las partículas sólidas que lleva en suspensión.

30 La determinación del equilibrio isobárico vapor-líquido-sólido y vapor-líquido-líquido-sólido a la que se refiere la presente solicitud se ha tratado de realizar hasta la fecha utilizando equipos con solo la recirculación de la fase vapor (método Othmer). Así, distintos autores

(Johnson y Furter., Can. J. Chem. Eng., June, (1960) 78-86, Morrison y col. J. Chem. Eng. Data 35 (1990) 395-404 y Ch.-L. y col. J. Chem. Eng. Data, 38 (1993) 306-309) determinaron datos de distintos sistemas utilizando equipos Othmer pero como fue mostrado recientemente (García-Cano y col. J. Chem. Therm. 116 (2018) 352-362) los datos
5 obtenidos no eran precisos, diferían entre ellos e incluso algunos eran termodinámicamente inconsistentes. El problema radica en que con esos equipos no se alcanza adecuadamente el equilibrio entre fases.

Existe pues la necesidad de proporcionar un equipo que solucione los problemas descritos
10 en el estado de la técnica, es decir que permita que para una presión fijada se pueda determinar con precisión el punto de ebullición de una mezcla sólido-líquido-líquido, separar todas las fases presentes y obtener su composición.

15 **EXPLICACIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención soluciona los problemas descritos anteriormente puesto que se refiere a un equipo para la determinación del equilibrio isobárico vapor-líquido-sólido y vapor-líquido-líquido-sólido.

20 El punto de partida es un equipo para la determinación de equilibrio vapor-líquido-líquido protegido por una patente ES2187220 B2 titularidad de la Universidad Alicante que se desarrolló por algunos de los inventores de esta misma invención. La mencionada patente protege un equipo que permite la determinación de equilibrio vapor-líquido-líquido y que utiliza una sonda de ultrasonidos para llevar a cabo la dispersión de las dos fases líquidas
25 presentes.

Partiendo del equipo anterior y en vista de los problemas citados en el estado de la técnica, para poder determinar el equilibrio isobárico vapor-líquido-sólido y vapor-líquido-líquido-sólido, se ha investigado para llevar a cabo la adaptación del equipo citado anteriormente y
30 generar una solución técnica a dicho problema; solución que aunque aparentemente sencilla, ha supuesto resolver diferentes problemas técnicos para conseguir finalmente un equipo totalmente preparado para ser comercializado.

Así pues la presente invención, se refiere a un equipo que comprende un calderín que lleva en su interior una resistencia eléctrica recubierta de una vaina de cuarzo cuya potencia de calefacción es fijada con un controlador exterior. Dicho calderín lleva acoplada una sonda ultrasónica que permite aplicar ultrasonidos a la mezcla. Para ello dispone de un tubo lateral
5 destinado a alojar en su interior la citada sonda, dispuesto en la parte inferior del calderín y con la mínima inclinación posible con respecto a su eje imaginario, siendo siempre menor de 45°.

El calderín está unido por la parte superior, a través de una bomba Cotrell, con una cámara
10 de separación y por la parte inferior con un matraz mezclador a través de un conducto, que une el calderín y el matraz, de un diámetro interior suficiente para permitir la circulación de sólidos por su interior sin que se produzcan obstrucciones.

La cámara de separación está aislada térmicamente del exterior por un aislamiento tipo vaso
15 Dewar y contiene un termómetro con el que se mide de forma precisa la temperatura de ebullición y un medidor de presión que enlazado a un controlador permite ajustar la presión del sistema a un valor determinado.

La parte superior de dicha cámara de separación está conectada a un condensador que
20 lleva a cabo la condensación del vapor y la recirculación estable de esta fase hasta alcanzar el matraz mezclador (recirculación I) a través de un conducto de recirculación I.

Por otro lado, la parte inferior de la cámara de separación está también unida al matraz
25 mezclador (recirculación II) a través de un dispositivo de recirculación que comprende al menos un conducto de recirculación II con una resistencia enrollada externamente y recubierta de aislante y un elemento medidor de temperatura situado entre el aislante y la resistencia, y que está unido a un controlador sobre el que se ha establecido una señal de consigna de temperatura igual a la temperatura de burbuja de la muestra.

Los dos conductos de ambas recirculaciones se unen de nuevo en el matraz mezclador. El
30 matraz mezclador comprende un elemento mezclador para mezclar las dos corrientes que llegan a él y que las une de nuevo al calderín.

Además, el equipo comprende una serie de válvulas que permiten entre otras cosas, la toma

de muestras y la limpieza de los conductos de toma de muestras.

En una realización en particular, el diámetro del conducto que une el calderín con el matraz mezclador es de 1-1,5 cm.

5

En una realización en particular, el elemento medidor de temperatura situado en el conducto de recirculación II entre la resistencia y el aislante es un termopar.

10

En una realización en particular, el matraz comprende un agitador magnético externo y un imán.

En una realización en particular, el matraz comprende una resistencia eléctrica exterior recubierta de un aislante y un controlador de temperatura.

15

En una realización en particular, el conducto de recirculación II comprende dos válvulas, una para la toma de muestras y otra de entrada de limpieza.

20

Durante el funcionamiento, la mezcla cuyo equilibrio vapor-líquido-líquido-sólido o vapor-líquido-sólido desea determinarse se sitúa en el interior del equipo ocupando el calderín y el matraz mezclador, la resistencia eléctrica calienta la mezcla sólido y líquido a ensayar y con la aplicación de ultrasonidos se consigue por un lado una muy fina dispersión de los líquidos presentes y por otra la disminución del tamaño de partícula y suspensión de las fases sólidas. De este modo se incrementan las velocidades de transferencia de materia entre las distintas fases y con ello, se disminuye mucho el tiempo para llegar al equilibrio.

25

La suspensión-dispersión que está en el calderín, unida al vapor generado en él por el aporte de energía de la resistencia eléctrica situada en su interior, es elevada por la bomba Cottrell hasta una zona más alta del equipo donde se separa de la fase vapor, se mide la temperatura de equilibrio y se recirculan ambos, la mezcla y el vapor, por gravedad a través de las dos recirculaciones descritas anteriormente.

30

A través de la recirculación I, el vapor generado es condensado y recirculado al matraz mezclador. Por otro lado, a través de la recirculación II, se recircula la mezcla de líquidos y sólidos no evaporados. Como la solubilidad del sólido suele disminuir con la temperatura, el

enfriamiento de la mezcla de líquido y sólido que circula por el conducto de recirculación II produciría la precipitación del sólido y la obstrucción del conducto. Por ello, el conducto de recirculación II debe ser calentado externamente hasta una temperatura controlada y próxima a la temperatura de burbuja, siendo ésta una de las novedades del equipo
5 propuesto para resolver uno de los problemas citados anteriormente que tendrían los equipos que no pueden manejar sólidos.

A continuación, los dos conductos de recirculación entran en el matraz donde se mezclan mediante el agitador colocado en el interior del matraz. Por las mismas razones de cambio
10 de solubilidad del sólido con la temperatura, el matraz mezclador debe estar recubierto con aislante para evitar pérdidas de calor. En algunos casos en los que la cantidad de sólido que puede precipitar por la disminución de temperatura es muy grande, también debe ser calentado externamente hasta una temperatura controlada y próxima a la temperatura de burbuja del mismo modo que el conducto de recirculación II.

15 Además, las calefacciones sobre el conducto de recirculación II y sobre el matraz mezclador permiten que en el proceso de puesta en marcha del equipo, partiendo de temperatura ambiente, se produzca la disolución de gran parte del sólido que pueda haber precipitado allí por enfriamiento de la mezcla tras la finalización de un experimento realizado anteriormente.

20 De especial importancia y también novedad es el diseño de las válvulas. Para la eliminación de las partículas que quedan en el tubo de toma de muestra, se incorpora al equipo la nueva entrada, situada justo encima de la de toma de muestras, que permite añadir líquido desde el exterior para disolver los sólidos que han quedado depositados con objeto de dejarlo preparado para una nueva toma de muestras. Los restos de líquido que puedan
25 quedar son eliminados por aplicación de vacío.

Como se ha comentado anteriormente, este equipo permite la recirculación estable a temperatura muy próxima a la de burbuja de la suspensión y de la dispersión de las fases
30 sólidas y líquidas y la toma de muestras para su análisis. Estos inconvenientes son los problemas principales de los equipos que no permiten tratar con muestras con sólidos disueltos y en suspensión, impidiendo la determinación del equilibrio isobárico vapor-líquido-sólido y vapor-líquido-líquido-sólido.

Respecto a la metodología para llevar a cabo la medida, se debe:

- Introducir la mezcla a determinar en el calderín y en el matraz mezclador.
- Calentar y agitar con ultrasonidos hasta ebullición de la muestra.
- Calentar la resistencia que recubre el conducto de recirculación II con el controlador.
- 5 • Calentar la resistencia alrededor del matraz mezclador.
- Ajustar el nivel de líquido en el calderín y de la potencia de calefacción y de la sonda de ultrasonidos hasta conseguir que los caudales de ambas recirculaciones sean pequeños y estables.
- Esperar durante el tiempo necesario hasta alcanzar el régimen estacionario y con ello
10 que la temperatura de ebullición sea estable.
- Tomar muestras de las fases vapor condensado y resto de fases líquidas y sólidas utilizando las válvulas del equipo o mediante algún método de toma de muestras en línea. La mezcla sólido-líquido o sólido-líquido-líquido debe tomarse a través de las válvulas sobre tubos termostatizados a la misma temperatura que la de burbuja de la
15 muestra, dejar que se separen por gravedad las fases sólidas y líquidas presentes y proceder a la toma de muestras de cada una de las fases presentes.
- Analizar las muestras tomadas.

Para dar continuidad a las medidas y poder realizar experimentos posteriores es necesaria
20 la limpieza del tubo de toma de muestras descrito anteriormente. En los equipos que tratan sólo con líquidos esta limpieza puede realizarse mediante aplicación de vacío que produce la evaporación de los restos que quedan de la toma de muestras del experimento anterior; pero en el caso de la presencia de sólidos, el vacío no los elimina y es necesaria una entrada adicional justo en el principio del tubo de toma de muestras para poder inyectar un
25 disolvente que los disuelva y los elimine evitando la contaminación de las muestras tomadas posteriormente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

30 Para complementar la descripción realizada y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un dibujo con carácter ilustrativo y no limitativo.

Figura 1. Muestra esquemática del equipo para la determinación del equilibrio vapor-líquido-

sólido y vapor-líquido-líquido-sólido.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN

5 El equipo comprende el calderín 1 calentado interiormente por una resistencia eléctrica 2 recubierta por una vaina de cuarzo. El calderín 1 dispone de un tubo lateral dispuesto en la parte inferior y con una inclinación con respecto a su eje imaginario menor de 45°. Dicho tubo contiene alojada en su interior la sonda de ultrasonidos 3.

10 El calderín 1 está unido por la parte superior con la cámara de separación 5 y por la parte inferior con el matraz mezclador 7 a través del conducto 10 que une el calderín con el matraz mezclador. Este conducto tiene un diámetro interior de 1-1,5 cm.

El matraz mezclador 7 incorpora otra resistencia eléctrica exterior recubierta de aislante y un controlador de temperatura.

15

La parte superior de la cámara de separación 5 está conectada con un condensador para llevar a cabo la condensación de vapor y la recirculación estable (recirculación I) hasta el matraz mezclador 7.

20 La parte inferior de la cámara de separación está unida al matraz mezclador 7 a través del dispositivo de recirculación 15. Este dispositivo de recirculación 15 comprende el conducto 6 que lleva enrollado la resistencia eléctrica 8 recubierta de aislante 9 con un termopar que está unido a un controlador sobre el que se ha establecido una señal de consigna de temperatura igual a la temperatura de burbuja de la muestra.

25

Por otro lado, en el extremo del conducto de circulación 6, está la válvula 11 accionada eléctricamente que es la que permite la toma de muestras a través de la salida 12.

30 La mezcla sólido-líquido o sólido-líquido-líquido cuya temperatura de burbuja y composición de la fase vapor en equilibrio se quiere determinar se sitúa en el calderín (ocupando también el matraz mezclador). Allí, los ultrasonidos 3 dispersan las fases líquidas, disminuyen el tamaño de partículas del sólido y las ponen en suspensión mientras que el calor aportado por la resistencia eléctrica 2 eleva su temperatura hasta la de burbuja produciendo burbujas

de vapor.

La disposición inclinada de la sonda ultrasónica 3 junto con las burbujas de vapor producidas provoca el lanzamiento de la mezcla vapor + dispersión + suspensión hacia arriba donde es recogida por la bomba Cotrell 4 que continúa elevando la mezcla hasta la cámara de separación 5 donde se produce la separación del vapor del resto de fases líquidas y sólida. El termómetro contenido en la cámara permite medir la temperatura de equilibrio.

10 A partir de ahí, el vapor separado es recirculado (recirculación I) de nuevo al calderín condensándolo en el condensador y llevándolo al matraz mezclador 7 a través del conducto 14.

15 Por otro lado, la mezcla con la dispersión de fases y suspensión de partículas desciende por el dispositivo de recirculación 15. De esta forma, la mezcla desciende a través del conducto de circulación 6 hasta el matraz mezclador 7. El controlador modifica la potencia eléctrica suministrada a la resistencia 8 para alcanzar la temperatura prefijada en el exterior del conducto.

20 Para la eliminación de las partículas que quedan en este conducto tras la toma de muestra con objeto de dejarlo preparado para una nueva toma de muestras, se incorpora al equipo la entrada 13 que permite añadir líquido desde el exterior para disolver los sólidos que hayan quedado depositados. Los restos de líquido que puedan quedar en el conducto son eliminados por aplicación de vacío.

25 A modo de ejemplo, el nuevo equipo fue utilizado en la determinación de dos sistemas ternarios cuyos datos de equilibrio no pudieron obtenerse con otros equipos por los problemas citados anteriormente. En concreto, probaron con el equipo LABODEST® VLLE 602 y tuvieron diferentes problemas en cuanto que en la conducción de retorno de la suspensión se producía precipitación de sal. Como dicha precipitación era previa a la toma de muestras se producían cambios en la composición del líquido circulante y consecuentemente la muestra recogida no tenía la composición correspondiente al equilibrio. A medida que la precipitación continuaba, se llegaba a un punto en el que el conducto quedaba obstruido completamente por la deposición de sal, dejaba de recircular

líquido y en definitiva el equipo dejaba de funcionar.

A continuación en las tablas 1 y 2 se presentan los datos de equilibrio vapor-líquido-líquido-sólido obtenidos donde se especifican las composiciones de las dos fases líquidas y de la fase vapor (en fracción molar) así como la temperatura de burbuja.

Tabla 1. Datos de equilibrio vapor-líquido-líquido-sólido del sistema agua + K₂SO₄ + 2-metil 2-propanol a 101.3 kPa. Composiciones en fracciones molares.

Fase	Agua	K ₂ SO ₄	2-metil 2 propanol
Sólido	0	1	0
Líquido orgánico	0.676	0.00026	0.324
Líquido acuoso	0.973	0.0138	0.0131
Vapor	0.434	0	0.566
Temperatura (°C)			
80.44			

10

Tabla 2. Datos de equilibrio vapor-líquido-líquido-sólido del sistema agua + NH₄Cl + 2-propanol a 101.3 kPa. Composiciones en fracciones molares.

Fase	Agua	NH ₄ Cl	2-Propanol
Sólido	0	1	0
Líquido orgánico	0.439	0.039	0.522
Líquido acuoso	0.813	0.156	0.031
Vapor	0.280	0	0.720
Temperatura (°C)			
80.89			

15

REIVINDICACIONES

1. Equipo para la determinación del equilibrio isobárico vapor-líquido-sólido y vapor-líquido-líquido-sólido que comprende al menos:
 - 5 un calderín que en su interior lleva alojada una sonda ultrasónica en un tubo dispuesto en la parte inferior con una inclinación siempre menor de 45°,
una cámara de separación aislada térmicamente del exterior, unida al calderín a través de una bomba Cotrell, que comprende un termómetro y un medidor de presión enlazado a un controlador, y que está conectada a un condensador para llevar a cabo la condensación del vapor y la recirculación estable,
10 un matraz mezclador, unido al calderín, que comprende un elemento mezclador,
caracterizado por:
comprender un conducto que une el calderín y el matraz mezclador y que tiene un diámetro interior suficiente para permitir la circulación de sólidos por su interior sin que se produzcan obstrucciones,
15 comprender un dispositivo de recirculación que comprende al menos un conducto de recirculación con una resistencia enrollada externamente recubierta de aislante y un elemento medidor de temperatura situado entre el aislante y la resistencia, y que está unido a un controlador sobre el que se ha establecido una señal de consigna de temperatura igual a la temperatura de burbuja de la muestra,
20 comprender al menos dos válvulas.
 2. Equipo para la determinación del equilibrio isobárico vapor-líquido-sólido y vapor-líquido-líquido-sólido según la reivindicación 1, donde el diámetro del conducto que une el calderín con el matraz mezclador es de 1-1,5 cm.
 - 25 3. Equipo para la determinación del equilibrio isobárico vapor-líquido-sólido y vapor-líquido-líquido-sólido según la reivindicación 1, donde el elemento medidor de temperatura situado en el conducto de recirculación II entre la resistencia y el aislante es un termopar.
 4. Equipo para la determinación del equilibrio isobárico vapor-líquido-sólido y vapor-líquido-líquido-sólido según la reivindicación 1, donde el matraz comprende un agitador magnético externo y un imán.
 - 30 5. Equipo para la determinación del equilibrio isobárico vapor-líquido-sólido y vapor-líquido-líquido-sólido según la reivindicación 1, donde el matraz comprende una resistencia eléctrica exterior recubierta de un aislante y un controlador de

temperatura.

6. Equipo para la determinación del equilibrio isobárico vapor-líquido-sólido y vapor-líquido-líquido-sólido según la reivindicación 1, donde el conducto de recirculación del dispositivo de recirculación comprende una válvula para la toma de muestras y otra para la limpieza.

5

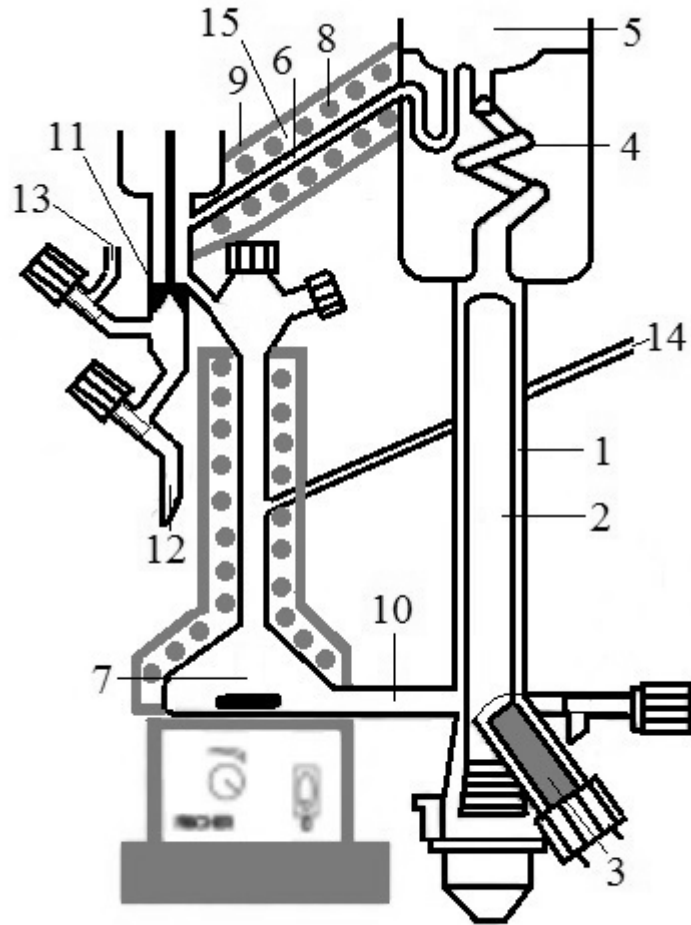


Figura 1