

## BOMBONA DE BUTANO

## Statement

The content of a 25-liter bottle of commercial butane has been measured, being 10 kg, as well as its pressure at room temperature of 15 °C, being 250 kPa. To do:

- a) Assuming that the content is pure n-butane, calculate the pressure that should have been obtained in the measurement.
- b) In this case, calculate the volume of liquid and the mass fraction of vapour.
- c) In that case, suppose that you want to heat the content to 45 °C, and indicate how to compute the necessary heat, giving an estimate of its value.
- d) In the event that, at room temperature, when opening the valve, an output of 6 litres per minute is measured at 15 °C and 100 kPa, calculate the mass flow rate and the heat flow received from the outside to keep the temperature constant.
- e) Assuming in the following that the commercial butane is a mixture of n-butane and propane, determine the bubble and dew curves of the possible mixtures at room temperature on the pressure-composition (*p-x*) diagram.
- f) Calculate the molar fractions in each phase.
- g) Indicate how the composition would vary over time when gas is released from the bottle.
- h) Calculate the minimum energy cost for the separation of the components that come out, at atmospheric pressure and temperature.
- Se ha medido el peso del contenido de una botella de 25 litros de butano comercial, resultando ser 10 kg, así como su presión a la temperatura ambiente de 15 °C, resultando ser 250 kPa. Se pide:
- a) Suponiendo que el contenido es n butano puro, calcular la presión que debería haberse obtenido en la medida.
- b) En ese caso, calcular el volumen de líquido y la fracción másica de vapor.
- c) En ese caso, supóngase que se desea calentar el contenido hasta 45 °C, e indíquese cómo se calcularía el calor necesario, dando una estimación de su valor.
- d) En el caso de que, a temperatura ambiente, al abrir la válvula saliese un gasto de 6 litros por minuto medido a 15 °C y 100 kPa, calcular el gasto másico y el flujo de calor recibido del exterior para mantener constante la temperatura.
- e) Suponiendo en lo sucesivo que el butano comercial es una mezcla de n butano y propano, determinar las curvas de burbuja y de rocío de las posibles mezclas a temperatura ambiente en el diagrama p x (presión composición).
- f) Calcular las fracciones molares en cada fase.
- g) Indicar cómo iría variando la composición con el tiempo al dejar salir gas de la botella.
- h) Calcular el coste energético mínimo para la separación de los componentes que salen, a presión y temperatura atmosféricas.

## Solution.

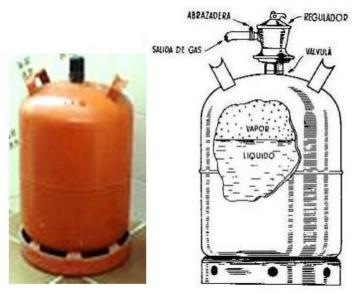


Fig. 1. Bombona de butano y esquema de su interior.

a) Suponiendo que el contenido es n-butano puro, calcular la presión que debería haberse obtenido en la medida.

Sol. A 15 °C, con la ecuación de <u>Antoine</u> debería estar a 175,8 kPa (con la ecuación de Clausius-Clapeyron a 164,2 kPa; con los datos del NIST a 176,2 kPa). Se concluye que no puede ser n-butano puro si a 15 °C tiene una presión de 250 kPa.

b) En ese caso, calcular el volumen de líquido y la fracción másica de vapor.

Sol. Podemos suponer que casi toda la masa va a estar líquida (se comprueba después). Con el modelo de líquido perfecto ( $\rho$ =cte=602 kg/m³ de la Tabla),  $V_{\text{liq}}=m_{\text{tot}}/\rho_{\text{liq}}=10/602=0,0166$  m³, i.e. de los 25 L habría 16,6 L en estado líquido y 25-16,6=8,4 L en estado gaseoso (cuya masa sería de m=pV/(RT)=36 g <<10 kg), y la fracción másica de vapor sería del x=0,36 % (con los datos del NIST, a 15 °C es  $\rho_{\text{liq}}=584$  kg/m³,  $\rho_{\text{vap}}=4,55$  kg/m³, habría 17,2 L de líquido y sería x=0,36 %). Cuidado con la nomenclatura; aquí usamos, como es tradición, x para la fracción másica (o título, o calidad) de una mezcla líquido-vapor de una sustancia pura, pero luego volveremos a usar la x para fracciones molares en mezclas.

Se añade aquí la gráfica  $\rho(T)$  para el n-butano en ELV, con la línea de ebullición normal,  $T_b=-0.8$  °C (roja) y la línea triple,  $T_{tr}=-138$  °C (verde).

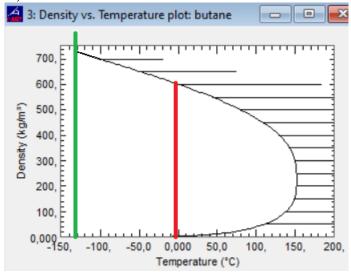


Fig. 2. Densidad del butano puro en equilibrio líquido-vapor.

c) En ese caso, supóngase que se desea calentar el contenido hasta 45 °C, e indíquese cómo se calcularía el calor necesario, dando una estimación de su valor.

Será  $Q=\Delta U$ , que en primera aproximación es  $m_{\text{liq}}c\Delta T$ =720 kJ. Si queremos tener en cuenta el cambio de fase, hay que ver cuánto se vaporiza, i.e. la nueva fracción másica  $x_2$ , y calcular  $Q=\Delta U=\Delta (H-pV)=\Delta H-V\Delta p=m_{\text{tot}}(h_2-h_1)-V\Delta p$ , usando  $h=(1-x)h_{\text{liq}}+xh_{\text{vap}}$ , que con el modelo de sustancia perfecta con referencia  $h_{\text{liq},\text{tr}}=0$ , queda  $x_2=0,0082$ . Operando se llega a que con el cambio de fase, Q=730 kJ; con datos NIST es  $Q=m_{\text{tot}}(u_2-u_1)=10\cdot(311-236)=748$  kJ.

d) En el caso de que, a temperatura ambiente, al abrir la válvula saliese un gasto de 6 litros por minuto medido a 15 °C y 100 kPa, calcular el gasto másico y el flujo de calor recibido del exterior para mantener constante la temperatura.

Salen  $\dot{m}_{\rm vap} = \dot{V}_{\rm vap} \rho_{\rm vap} = Mp \dot{V}_{\rm vap} / (R_{\rm u}T) = 0.058 \cdot 10^5 \cdot (0.006/60) / (8.3 \cdot 288) = 0.2 \, {\rm g/s}$  de gas butano (M=0.058 kg/mol), y debe entrar el calor necesario para ir evaporando el líquido (Ec. 6.7 en *Open systems*)  $\dot{Q} = \dot{m}_{\rm vap} h_{\rm LV} = 0.2 \cdot 10^{-3} \cdot 365 \cdot 10^3 = 88 \, {\rm W}$  desde el exterior. Con los datos del NIST la densidad a la salida es 2,51 kg/m³ en vez de 2,42 kg/m³ de gas ideal, y el valor más preciso es  $\dot{Q} = \dot{m}_{\rm vap} h_{\rm LV} (1 + v_{\rm L}/v_{\rm LV}) = 93 \, {\rm W}$ .

e) Suponiendo en lo sucesivo que el butano comercial es una mezcla de n-butano y propano, determinar las curvas de burbuja y de rocío de las posibles mezclas a temperatura ambiente en el diagrama *p-x* (presión-composición).

A partir de ahora las x serán fracciones molares. Con el modelo de mezcla binaria bifásica (Ec. de Raoult):

$$\frac{x_{\text{VB}}}{x_{\text{LB}}} = \frac{p_{\text{B}}^*(T_0)}{p}, \quad \frac{x_{\text{VP}}}{x_{\text{LP}}} = \frac{1 - x_{\text{VB}}}{1 - x_{\text{LB}}} = \frac{p_{\text{P}}^*(T_0)}{p}$$

La curva de burbuja o de ebullición ya vimos que es una línea recta en el diagrama p-x; en efecto, a T=cte se cumple que  $px_{V1} + p(1-x_{V1}) = p = p_1^*(T)x_{01} + p_2^*(T)(1-x_{01})$ . La curva de rocío o de condensación es de forma exponencial, como se muestra en la Fig. 3. Con los valores de la Ec. de Antoine para el butano,  $p_B^*(T_0) = 177$  kPa, y para el propano,  $p_P^*(T_0) = 728$  kPa, y el valor de la presión interior, p=250 kPa, se obtiene  $x_{LB} = 0.865$  y  $x_{VB} = 0.608$  (y por tanto  $x_{LP} = 1-0.865 = 0.135$  y  $x_{VP} = 1-0.608 = 0.392$ ).

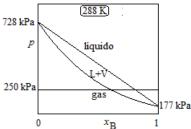


Fig. 3. Diagrama p-x de las mezclas butano-propano a 15 °C.

## f) Calcular las fracciones molares en cada fase.

Para una fase, el volumen molar de la mezcla será la media ponderada del de los componentes; e.g. para el líquido,  $v_L=x_LBV_LB+x_LPV_LP$ , o en variables másicas  $M_L/\rho_L=x_LBM_B/\rho_LB+x_LPM_P/\rho_LP$ , que con los valores  $M_L=x_LBM_B+x_LPM_P=0.056$  kg/mol,  $\rho_LB=602$  kg/m³ y  $\rho_LP=581$  kg/m³ de la Tabla, da  $\rho_L=600$  kg/m³, y por tanto el volumen de la fase líquida ligeramente mayor que el calculado como butano puro,  $V_L=m_L/\rho_L=16.7$  L. Conocidos los volúmenes y las composiciones podemos calcular la cantidad de sustancia total en cada fase,  $n_L=m_L/M_L=10/0.0056=179$  mol de líquido y  $n_V=p_VV/(R_UT)=250\cdot10^3\cdot0.0083/(8.3\cdot288)=0.87$  mol de vapor, i.e. 178 mol en total, y por tanto  $x_{L0}=179/180=0.995$  y  $x_{V0}=0.87/180=0.0048$  (el 99.5 % en fase líquida y el 0.5 % en fase gaseosa). Las fracciones molares totales serán  $x_{01}=x_{V1}x_{V0}+x_{L1}(1-x_{V0})=0.87$  de butano y  $x_{02}=0.13$  de propano. Con los datos del NIST

sería  $x_{V1}$ =0,68,  $x_{V2}$ =0,32,  $x_{L1}$ =0,89,  $x_{L2}$ =0,11,  $\rho_L$ =576 kg/m³,  $\rho_V$ =5,90 kg/m³,  $x_{L0}$ =0,9954,  $x_{V0}$ =0,0046, y  $V_L$ =17,3 litros.

- g) Indicar cómo iría variando la composición con el tiempo al dejar salir gas de la botella. Como sale más proporción de propano (el más volátil; en el instante inicial hay globalmente  $x_{02}$ =13 % de propano, y el gas que escapa lleva  $x_{VP}$ =39 % de propano), cada vez queda proporcionalmente más butano dentro, y por tanto la presión de equilibrio irá bajando hasta el límite de butano puro (desde 250 kPa hacia 176 kPa). Este descenso de presión es el que hace que cada vez salga el gas 'con menos fuerza', y no porque cada vez quede menos gas (si fuese butano puro y la transmisión de calor fuese suficiente, el gasto de salida no variaría con la
- descenso de presión es el que hace que cada vez salga el gas 'con menos fuerza', y no porque cada vez quede menos gas (si fuese butano puro y la transmisión de calor fuese suficiente, el gasto de salida no variaría con la masa interior). Nótese que, como al principio sale más proporción de propano, el gas que sale va teniendo cada vez más densidad, pero la disminución de presión es preponderante. Una botella de butano comercial a 15 °C puede suministrar unos 0,9 kg/h al principio y unos 0,8 kg/h tras una hora de funcionamiento.
- h) Calcular el coste energético mínimo para la separación de los componentes que salen, a presión y temperatura atmosféricas.

La exergía para separar los dos componentes de la mezcla será mínima a T y p constantes, quedando solo la exergía química (Ec. 6.21),  $w_{\text{min}}=-R_{\text{u}}T_0(x_{\text{VP}}\ln(x_{\text{VP}}) + x_{\text{VB}}\ln(x_{\text{VB}}))$ ; i.e. costaría como mínimo  $w_{\text{min}}=-8.3\cdot288\cdot(0.39\cdot\ln0.39+0.61\cdot\ln0.61)=1.6$  kJ/mol o 1.6/0.053=30 kJ/kg (i.e. unos 9 W para ir separando lo que va saliendo, si salen 0.9 kg/h).

Back