

MEDICIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA METANOL-ACETATO DE METILO A 580 mm Hg

EXPERIMENTAL LIQUID VAPOUR EQUILIBRIUM OF THE BINARY SYSTEM METHANOL-METHYL ACETATE AT 580 mm Hg

Carlos Ariel Cardona A. *, Iván Ricardo Navarro E. * y Luis Gerónimo Matallana P. *

Recibido: 18/10/05 – Aceptado: 26/05/06

RESUMEN

En este trabajo se midió experimentalmente el equilibrio líquido-vapor para el sistema binario metanol-acetato de metilo a 580 mmHg. Las mediciones experimentales fueron realizadas utilizando un equipo con recirculación tipo *Cottrell*. Los datos obtenidos fueron comparados con los resultados adquiridos de la simulación del equilibrio líquido-vapor del sistema bajo estudio. En la simulación se empleó el modelo de actividad NRTL para representar la no idealidad de la fase líquida (con parámetros encontrados en la literatura), y la ecuación de estado de Hayden O'Connell para la no idealidad de la fase vapor. De igual manera, se correlacionaron los datos para encontrar nuevos parámetros del modelo de actividad en NRTL. Además, a partir de datos experimentales medidos a 760 mmHg encontrados en la literatura para el sistema estudiado, se verificó la Ley de Vresky, la cual permite, sin necesidad de cálculos rigurosos, predecir la dirección de despla-

zamiento de un azeótropo binario cuando se varía la presión del sistema.

Palabras clave: Equilibrio líquido vapor, Ley de Vrevsky, metanol, acetato de metilo.

ABSTRACT

In this work the liquid – vapor binary equilibrium for the system Methanol - Methyl Acetate was measured at 580 mmHg using an equipment with recirculation that also can be employed for reactive mixtures. The data gotten were compared with liquid vapor equilibrium prediction from the NRTL activity model for the liquid phase (using parameters found in the literature) and the Hayden O'Connell's equation of state for non ideality of vapor phase. New parameters for the NRTL activity model were obtained. The Vresky law that permits without rigorous calculations to predict qualitatively the displacement of binary azeotropes by pressure changes was confirmed, using experimental data that is

* Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales, carrera 27 No. 64-60 Of. F505. Correo electrónico: ccardonaal@unal.edu.co

reported in the literature for this system at 760 mm Hg.

Key words: Vapor-Liquid equilibrium, Vrevesky's Law, Methyl acetate, Methanol.

INTRODUCCIÓN

Un aspecto importante del diseño de procesos químicos es el entendimiento adecuado del comportamiento termodinámico del sistema analizado. Este comportamiento debe alcanzar un estado de equilibrio bajo ciertas condiciones fisicoquímicas denominado equilibrio de fases. Es importante resaltar que la predicción del equilibrio de fases es la base fundamental para el diseño de los principales equipos de separación en la industria de procesos.

Así mismo, en los últimos años se ha demostrado que la exactitud en la medición y predicción del equilibrio de fases de sistemas reactivos son la base de un buen diseño para procesos simultáneos como la destilación reactiva (1, 2).

Actualmente se encuentran disponibles una gran variedad de modelos que pueden predecir de forma precisa el equilibrio de fases para sistemas binarios o incluso para sistemas multicomponentes. Estos modelos se han desarrollado dependiendo de la naturaleza química de las sustancias que intervienen, y de las interacciones que presentan entre sí. No obstante, la obtención de datos experimentales de equilibrio es de suma importancia para verificar la confiabilidad de dichos modelos a fin de poderlos aplicar. A esto se le suma la necesidad de examinar muchos datos de la literatura que se obtuvie-

ron a presión atmosférica y que se utilizan deliberadamente a cualquier presión utilizando correlaciones.

En el cálculo de algunos equilibrios de fases es común encontrar sistemas que tengan puntos estacionarios (azeótropos) que dificultan la separación de mezclas multicomponentes. Estos azeótropos son limitantes termodinámicas presentes en estos sistemas. Por tal razón, es de vital importancia conocer profundamente el comportamiento de estas mezclas para que dichas limitaciones no afecten de manera considerable la separación. Este artículo, además de presentar el equilibrio de fases para la mezcla acetato de metilo-metanol, estudia el desplazamiento de su azeótropo con la presión. De este desplazamiento dependen las regiones de separación por destilación y, por ende, las posibilidades de separación en este sistema. Todo esto es la base para poder modelar el respectivo proceso de obtención de acetato de metilo por esterificación del ácido acético con metanol (3).

Desplazamiento del azeótropo con la presión. La destilación de mezclas azeotrópicas a diferentes presiones se basa en que la composición del azeótropo generalmente se desplaza al variar la presión. Esto fue suficientemente explicado por Vrevesky, Storonkin y Morochevsky (4, 5). En general, la ecuación de estado termodinámica para una mezcla azeotrópica se expresa en función de la ecuación de Clapeyron Clausius:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q^{(12)}}{V^{(12)}T} \quad [1]$$

donde P: presión de vapor, T: temperatura del sistema, Q: calor molar parcial de vaporización, V: delta de volumen.

La forma de esta ecuación, debido a la igualdad $x_i = y_i$, parece ser una ecuación de estado de un componente. Lo anterior permite suponer que con respecto a la dependencia de la temperatura y la presión, la mezcla azeotrópica tiene un comportamiento parecido al de una sustancia pura.

La relación entre la temperatura y la presión, según la ecuación 1, se define por los efectos de transición de fase volumétrico $V^{(12)}$ y energético o calorífico $Q^{(12)}$. A presiones subcríticas el $V^{(12)}$ y el $Q^{(12)}$ tienen el mismo signo, lo que significa que un aumento de presión conlleva un aumento de la temperatura de ebullición de la mezcla azeotrópica.

Debido a que entre estos parámetros de estado existe una relación sencilla (ecuación 1), en vez de la influencia de la presión sobre la composición de la mezcla azeotrópica se puede tomar la influencia de la temperatura.

En el presente caso, los azeótropos binarios son los de mayor interés para un análisis de cambio de composición por presiones, debido a que los azeótropos ternarios y cuaternarios generalmente pertenecen a una separatriz de primer grado (dentro del simplex concentracional) y, por ende, el desplazamiento de la separatriz por la presión debe ser modelado en la etapa de la síntesis del diagrama de destilación –también llamado mapa de curvas de residuo–. De tal manera se aplica la segunda Ley de Vrevsky (6).

$$\left(\frac{dx}{dT}\right) = -\frac{1-x_{az}}{\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)_{T,P}} \cdot \frac{L_1-L_2}{RT^2} \quad [2]$$

$$\left(\frac{dx}{dP}\right)_{az} = -\frac{1-x_{az}}{\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)_{T,P}} \cdot \frac{V^{(12)}}{RT} \cdot \frac{L_1-L_2}{Q^{(12)}} \quad [3]$$

Donde x : composición molar de la fase líquida, T : temperatura, P : presión, V : volumen molar, L_1, L_2 : calores normales de vaporización de los componentes, x_{az} : composición molar del azeótropo, γ : coeficiente de actividad.

Al observar las ecuaciones 2 y 3 queda claro que el signo de las derivadas $(dx/dT)_{az}$ y $(dx/dP)_{az}$ se define por el signo de la derivada parcial $(\partial \ln \gamma_1 / \partial x_1)_{T,P}$, y también por el signo de la diferencia L_1-L_2 . El análisis realizado por Kogan (6) demostró que para sistemas con desviaciones positivas de la idealidad en el punto extremo de temperatura y presión,

$$(\partial \ln \gamma_1 / \partial x_1)_{T,P} < 0 \quad [4]$$

Y para los sistemas con desviaciones negativas de la idealidad,

$$(\partial \ln \gamma_1 / \partial x_1)_{T,P} > 0 \quad [5]$$

Por lo anterior, para los azeótropos binarios positivos (con temperatura de ebullición mínima),

$$dx_{az} / dT > 0 \text{ y } dx_{az} / dP > 0 \text{ a } L_1 > L_2 \quad [6]$$

y para los azeótropos binarios negativos (con máxima temperatura de ebullición),

$$dx_{az} / dT < 0 \text{ y } dx_{az} / dP < 0 \text{ a } L_1 > L_2 \quad [7]$$

Las anteriores desigualdades se conocen popularmente como una aplicación de la segunda Ley de Vrevsky y permiten, sin necesidad de cálculos rigurosos, predecir la dirección del desplazamiento de un azeótropo binario al variar la presión. De tal manera que si tenemos por ejemplo un azeótropo con mínima temperatura de ebullición, el aumentar la presión generará un

enriquecimiento del componente 1 en la composición del azeótropo si el calor molar parcial de evaporación del componente 1 es mayor que el componente 2. En el caso en que el calor molar parcial de evaporación del componente 2 sea mayor que el del componente 1, la composición del azeótropo se enriquecerá en el componente 2.

Para entender mejor lo descrito se realizó el análisis del sistema binario metanol y acetato de metilo, los cuales hacen parte del sistema de obtención del acetato de metilo por esterificación del ácido acético con metanol. Para realizar el análisis es necesario llevar a cabo la simulación del sistema binario y corroborarlo a partir de resultados experimentales. Con este fin se dispone de datos experimentales a 760 mm Hg (7) y a 580 mm de Hg obtenidos en este trabajo.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la determinación experimental del equilibrio de fases del sistema binario metanol-acetato de metilo se ha utilizado un equipo con sistema de recirculación diseñado y modificado por los profesores Moszhukhin y Cardona (8); dicho equipo también es empleado para el estudio de equilibrio de fases en sistemas con reacción química (Figura 1).

En este equipo la muestra alimentada es constantemente recirculada por medio de un sistema tipo *Cottrell* (sistema que consiste de un tubo con una resistencia que vaporiza la mezcla, el cual va conectado a otro tubo de diámetro menor que permite una intensa recirculación en todo el sistema) para asegurar que las fases están en contacto íntimo entre sí; después de

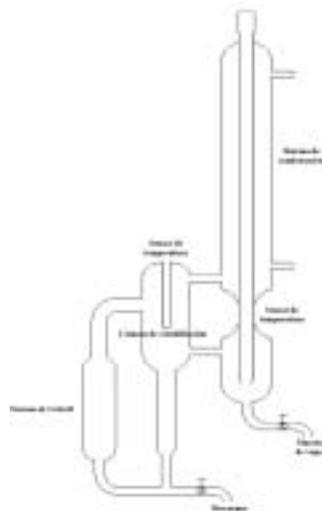


Figura 1. Equipo para la medición de equilibrio líquido-vapor.

la primera hora de operación se extraen muestras para análisis cada 15 minutos hasta alcanzar la estabilización del sistema (la cual siempre estuvo cercana a las dos horas de funcionamiento para este sistema binario).

El procedimiento experimental empleado se inicia con la carga del equipo con la mezcla binaria a una composición conocida; luego de alcanzar el estado de equilibrio se tomaron muestra y contra muestra por punto, la contra muestra permitía verificar posteriormente los resultados obtenidos en la muestra. Con el ánimo de comprobar la reproducibilidad del procedimiento y del equipo experimental cada experimento se repitió dos veces. Cabe agregar que las condiciones de equilibrio se alcanzaban cuando las composiciones y las temperaturas de las fases no cambiaban en el tiempo. Por esta razón fue necesario tomar datos de temperatura cada 15 minutos hasta que la condición de equilibrio fuera alcanzada.

MATERIALES Y EQUIPOS DE MEDIDA

Los reactivos utilizados en el desarrollo experimental fueron: a) metanol grado reactivo marca Fischer, b) acetato de metilo grado reactivo marca Carlo-Erba.

Las temperaturas del experimento fueron medidas con termómetros digitales con una tolerancia de $\pm 0,05$ °C conectados con una interfase de computador donde se podía ver el alcance del equilibrio en el tiempo. La presión al inicio de los experimentos se midió con un barómetro marca Casio 1160 DW6500.

Las muestras obtenidas fueron analizadas por medio de índice de refracción y cromatografía de gases; el cromatógrafo utilizado fue Perkin Elmer Autosystem XL con detector FID, gas de arrastre He con velocidad de 2 ml por minuto, la temperatura de inyección fue 40 °C y temperatura de detección 250 °C; la columna de identificación PE-WAX de 30 m X 0,32 mm, la cual identifica correctamente los compuestos analizados.

La medida de las composiciones de las muestras experimentales fue realizada principalmente utilizando el índice de refracción. Es importante resaltar que la correlación obtenida entre la composición de la mezcla binaria y el índice de refracción fue verificada utilizando el cromatógrafo de gases, corroborando que los datos (12 en to-

tal) de composición dados por esta técnica correspondían de forma directa a los entregados por la técnica instrumental.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para verificar la validez de los datos obtenidos experimentalmente se realizó una simulación del equilibrio líquido-vapor utilizando como modelo de fugacidad la ecuación de Hayden O'Connell (9), y para la no idealidad de la fase líquida se utilizó el modelo de actividad de NRTL; ambos modelos fueron seleccionados por su alto grado de confiabilidad para el sistema analizado.

Los datos experimentales y los datos calculados por los modelos mencionados fueron sometidos a análisis estadísticos que incluían la desviación estándar y la prueba F. La Tabla 1 muestra que los datos experimentales comparados con los obtenidos teóricamente presentan una baja desviación estándar, lo que indica que los valores experimentales concuerdan en gran medida con los calculados teóricamente. Aún así, para corroborar de forma más eficaz el resultado obtenido por la desviación estándar se aplicó la prueba F, que permite determinar la probabilidad de que las varianzas de dos grupos de datos no presenten diferencias significativas. Para el caso bajo estudio la prueba F se aplicó a los grupos de datos experimentales temperatura y composi-

Tabla 1. Números estadísticos de los datos experimentales y de los datos calculados teóricamente

Número estadístico	Temperatura	Composición fase-vapor
Datos experimentales/datos calculados		
Desviación estándar	0,0016	0,01339
Prueba F	0,9997	0,8324

ción fase vapor. Estos grupos experimentales fueron confrontados con sus homólogos calculados teóricamente obteniéndose los valores de la prueba F mostrados en la Tabla 1. Se observa que la probabilidad de que los datos experimentales concuerden con los calculados es superior al 83% para el caso del conjunto de datos pertenecientes a la composición de la fase vapor, y del 99% para el caso de los datos que pertenecen al grupo de la composición de la fase líquida, la temperatura es la que tiene la mayor probabilidad de concordancia con un 99,9% de probabilidad. Estos resultados indican que los datos experimentales y los calculados teóricamente son confiables, y que la probabilidad de que esa confiabilidad sea cierta es del 83,24% (valor de menor probabilidad para el caso de la fase vapor).

Las Figuras 2 y 3 muestran los puntos obtenidos experimentalmente a una presión

de 580 mmHg confrontados con la simulación realizada previamente mediante los diagramas Txy y xy respectivamente. Como puede observarse, los resultados obtenidos se acercan adecuadamente a la curva de equilibrio obtenida en la simulación, de esta manera se puede concluir que los resultados obtenidos en este equipo presentan una elevada confiabilidad. La Tabla 2 muestra los parámetros de interacción binaria calculados para el sistema binario metanol acetato de metilo a 580 mm Hg a partir de los datos experimentales mostrados en las Figuras 2 y 3.

Vista la concordancia de los datos experimentales y teóricos, se procedió a verificar la Ley de Vreysky. Para aplicar esta Ley es necesario contar con los datos del calor normal de vaporización de los compuestos puros (Tabla 3) e introducirlos dentro de las ecuaciones 2 y 3 para obtener los valores que se listan en la Tabla 3.

Tabla 2. Parámetros de NRTL para el sistema binario metanol-acetato de metilo

Compuesto	a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}	d_{ij}	e_{ij}	f_{ij}
Metanol (1)	0	126.4078	0.3	0	0	0
Acetato de metilo (2)	0	205.3922	0.3	0	0	0

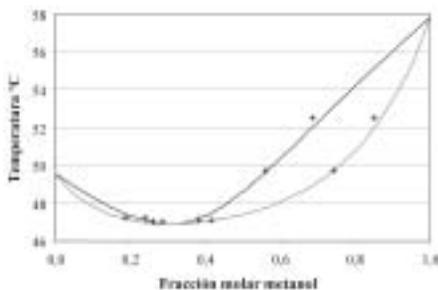


Figura 2. Diagrama Txy para el sistema metanol-acetato de metilo a 580 mmHg obtenidos en el presente trabajo.

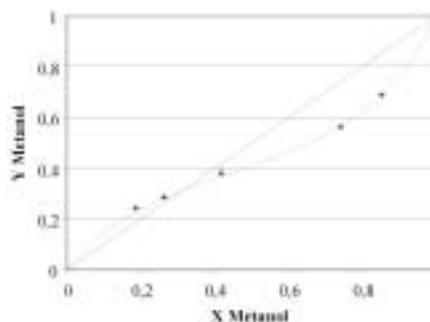


Figura 3. Diagrama xy para el sistema metanol-acetato de metilo a 580 mmHg obtenidos en el presente trabajo.

Tabla 3. Calores de vaporización del sistema binario y aplicación de la Ley de Vrevsky

Componente	Calor normal de vaporización (6) (KJ/mol)	Enriquecimiento del azeótropo por este componente
Metanol	35.2704	Al aumentar la presión
Acetato de metilo	29.9323	Al disminuir a presión

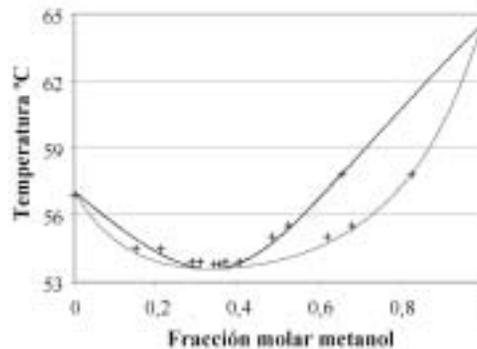
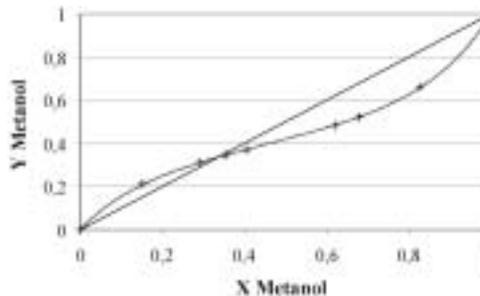
De la tabla anterior se deduce que en vista de que el calor de vaporización del metanol es mayor que el del acetato de metilo, al disminuir la presión el azeótropo se desplazará hacia un aumento en la composición del acetato. Para establecer la veracidad de esta conclusión fue necesario encontrar la composición del azeótropo metanol-acetato de metilo a dos presiones diferentes: 580 mm Hg y a 760 mm de Hg. A condiciones de presión de 760 mmHg se utilizaron los valores experimentales reportados por Dovroserdov (7); los resultados de este estudio se presentan en las Figuras 4 y 5.

En la Tabla 4 se presentan los datos de composición y temperatura del azeótropo binario metanol/acetato de metilo obtenidos en las simulaciones realizadas a 760 y 580 mmHg.

Observando los resultados de los datos experimentales a 580 y 760 mm de Hg es posible aseverar que la Ley de Vrevsky es válida para el azeótropo binario metanol-acetato de metilo. Para verificar la validez general de la Ley de Vrevsky es necesario realizar estudios en otros sistemas.

Tabla 4. Datos de composición del azeótropo binario metanol-acetato de metilo

Presión (mmHg)	Composición molar x_i		Temperatura (°C)
	Metanol	Acetato de Metilo	
760	0,3356	0,6644	53,57
580	0,3159	0,6841	46,55


Figura 4. Diagrama Txy para el sistema metanol-acetato de metilo a 760 mmHg.

Figura 5. Diagrama xy para el sistema metanol-acetato de metilo a 760 mmHg.

CONCLUSIONES

Según los resultados presentados en los análisis estadísticos es posible asegurar que el equipo experimental y los análisis instrumentales utilizados en el presente trabajo son confiables para el sistema bajo estudio. No obstante, es importante verificar la confiabilidad del equipo realizando estudios en otros sistemas e incorporando otros modelos termodinámicos. La ecuación NRTL está prevista de parámetros de interacción binaria ajustables que permiten mejorar la correlación de los datos experimentales con el modelo. Se observó además que los datos experimentales con menor probabilidad de concordancia son los que pertenecen a la fase vapor, esto puede ser debido a que el equipo tiene una pequeña zona donde no se realiza una mezcla homogénea de los componentes de la fase vapor cuando éstos son condensados, de tal manera que para mejorar el equipo es posible incluir un agitador magnético para asegurar la perfecta mezcla de los condensados.

En cuanto a la Ley de Vrevsky se demostró que es válida como planteamiento termodinámico para el azeótropo binario metanol-acetato de metilo, y que es una poderosa herramienta para permitir sin necesidad de cálculos rigurosos conocer cualitativamente el desplazamiento del azeótropo. Esta Ley debe ser corroborada para otros sistemas en otros rangos de presión para así poder determinar el verdadero alcance de la ecuación. El potencial que demuestra esto es de alta importancia para predecir también el desplazamiento de separatrices en destilación de sistemas multicomponentes, pues al tener claro el sentido del desplazamiento del azeótropo, también queda claro el despla-

zamiento que tendrá la separatriz termodinámica que lo incluye en sus fronteras y separa las regiones de destilación. De estos análisis dependen las estructuras de destilación con cambio de presión y de procesos de destilación reactiva (1) donde la escogencia de la presión puede determinar la eficiencia del sistema.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pisarenko, Yu.; Serafimov, L.; Cardona, C.; Efremov, D.; Shumalov, A. (2001). Reactive Distillation Design: Analysis of the Process Statics. En: *Reviews In Chemical Engineering*. Freund Publishing House Israel-England **17** (4): 76.
2. Cardona, C. (2004). Aplicación de la destilación reactiva en Colombia para la obtención de acetatos y aditivos oxigenantes. Informe final, proyecto de investigación DIMA - Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales.
3. Cardona, C.; Matallana, L.; Gómez, P.; Cortés, L.; Pisarenko Y. (2002). Phase equilibrium and residue curve analysis in DIPE production by reactive distillation. VI Conferencia Iberoamericana sobre equilibrio de fases para el diseño de procesos. Foz de Iguazú, Brasil.
4. Vrevsky, M. S. (1953). *Works in Solutions Theory*. Academia de la Ciencia URSS.
5. Storonkin, A.; Morochevsky, A. (1957). *Journal of Physical Chemistry*, **31** (32).

6. Kogan, V. B. Azeotropía y destilación Extractiva. *Khimia*, Moscow 1971.
7. Dovroserdov, L. P.; Bagrov, I. V. (1967) *Journal of applied Chemistry*, **40** (4): 875-879.
8. Cardona, C. A. (2001). Diseño de procesos de destilación reactiva para la producción de alquil acetatos a partir de anhídrido acético. Tesis Ph. D. Lomonosov Academy of Fine Chemical Engineering. Moscow.
9. Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. (1975). A generalized method for predicting second virial coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **14** (3): 209-216.