

## EL ESTUDIO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR A NIVEL DE PREGRADO: DESARROLLO DE MATERIAL DIDÁCTICO Y EQUIPAMIENTO

María T. Sananés\*  
Juana I. Di Cosimo\*  
Eduardo A. Lombardo\*

SANANÉS, María T. et alii. El estudio del equilibrio líquido-vapor a nivel de pregrado: desarrollo de material didáctico y equipamiento. *Rev. Ensino Eng.*, São Paulo, 4(1): 23-29, 1.º sem. 1985.

En este trabajo se presenta un método para la determinación experimental del diagrama de equilibrio líquido-vapor, mediante el cual el alumno reconoce su capacidad para determinar propiedades termodinámicas, a la vez que desarrolla un sentido crítico para su evaluación. El equipo utilizado es de construcción propia y tiene como principio de funcionamiento la recirculación del vapor generado, hasta lograr el equilibrio. Las variables medidas son: temperatura, presión y las composiciones de las fases en equilibrio. A partir de los datos obtenidos se calculan las constantes de ecuaciones de predicción de coeficientes de actividad y se verifica la capacidad de ajuste de las mismas en todo el intervalo de concentraciones. Se han estudiado hasta el presente diversos sistemas, obteniéndose en todos los casos resultados cuya consistencia termodinámica fue similar a la reportada en la bibliografía.

Coefficientes de actividad. Ecuaciones Semiempíricas. Equipos didácticos. Termodinámica. Experiencias de pregrado.

SANANÉS, María T. et alii. The study of the liquid-vapor equilibrium at the undergraduate level: development of teaching material and equipment. *Rev. Ensino Eng.*, São Paulo, 4(1): 23-29, 1.º sem. 1985.

The experimental study of the liquid-vapor equilibrium in the way shown here provides the undergraduate student with an excellent opportunity to recognize his ability to obtain good thermodynamic data. At the same time he develops a critical judgement to evaluate data reported by others. The instrument used in this work was of the vapor circulation type and it has been built in the School's shops. Temperature, pressure and phase compositions were measured at each equilibrium state. From these data, the phase equilibrium diagram was drawn and the activity coefficients were calculated. The constants of several semiempirical equations used to calculate activity coefficients were also evaluated from the data. The ability of these equations to fit the experimental data was also checked. Several binary systems have been studied so far and the data obtained were comparable in thermodynamic consistency to those reported in the literature.

Activity coefficients. Semiempirical equations. Didactic instruments. Thermodynamic. Undergraduate experiments.

### 1 INTRODUCCION

Uno de los objetivos importantes del curso de Físicoquímica de la carrera de Ingeniería Química, es dotar al alumno del conocimiento y criterio necesario para evaluar, obtener de bibliografía (banco de datos) y en forma experimental propiedades termodinámicas. El estudio del equilibrio líquido-vapor permite ilustrar el logro de estos objetivos

en un caso concreto. Su extensión a sistemas de multicomponentes resulta también de gran interés para los alumnos del último año que deben completar un proyecto industrial para obtener el título profesional.

### 2 PRINCIPIOS TEORICOS

De la condición de equilibrio físicoquímico, surge:

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (1)$$

\* Departamento de Físicoquímica - Facultad de Ingeniería Química-Universidad Nacional del Litoral - Santiago del Estero 2829, (3000) Santa Fe - Argentina.

donde  $\mu_i^V$  y  $\mu_i^L$  son los potenciales químicos del componente  $i$  en la fase vapor y en la fase líquida respectivamente.

Tomando como estado de referencia para la fase líquida la solución perfecta y estado tipo el líquido puro a la temperatura y presión del sistema y considerando que la fase vapor es una mezcla perfecta de gases perfectos, en el dominio de presiones menores que 2 atm, se tiene:

$$g_i^*(T) + RT \ln \bar{P}_i = g_i^o(T,P) + RT \ln a_i^L$$

De esta ecuación se obtiene la siguiente expresión:

$$y_i P = P_i^o \gamma_i x_i \quad (2)$$

A partir de estas expresiones se calcularán los coeficientes de actividad determinando en el equilibrio la presión, la temperatura y la composición de las fases vapor y líquida.

En la práctica esto significa construir el diagrama de equilibrio de fases T-X a presión constante ó el P-X a temperatura constante. Se debe notar el hecho de que estos coeficientes de actividad son función de la composición del sistema como así también de la presión y la temperatura. Trabajando a presión y temperatura constante, la relación de variación de los coeficientes de actividad con la composición debe cumplir con la ecuación de Gibbs-Duhem que para una mezcla binaria puede plantearse:

$$x_i \left[ \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right]_{PT} = x_j \left[ \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial x_j} \right]_{PT} \quad (3)$$

Si bien no se conoce la relación analítica que vincula la concentración con el coeficiente de actividad se han estudiado ecuaciones semiempíricas que son soluciones de la ecuación (3).

Se han propuesto en el último siglo un gran número de ecuaciones semiempíricas. De entre ellas se rescatan para su aplicación en el curso de pregrado las de Van Laar, Margules y Wilson por ser ecuaciones para las que se disponen de abundantes datos para sistemas binarios (1).

A partir de 1964, Wilson (2) introduce el modelo basado en el concepto de concentración localizada que le permite deducir una ecuación que tiene la particularidad de incluir solo dos parámetros ajustables, como las expresiones de Van Laar y Margules, pero con mayor capacidad de ajuste. Además, los parámetros determinados en sistemas binarios pueden ser utilizados para predecir aceptablemente los coeficientes de actividad de sistemas ternarios (1). Sin embargo, su princi-

pal limitación es la de no contemplar el caso de sistemas con lagunas de miscibilidad. Desarrollos posteriores basados en la misma idea han permitido superar este inconveniente y proponer una ecuación más general (UNIQUAC), a partir de la cual se pueden deducir varias ecuaciones semiempíricas tales como las de Wilson, Margules, Van Laar y NRTL (3).

Van Laar:

$$\log \gamma_i = \frac{A_i}{\left[ 1 + \frac{A_i x_i}{A_j x_j} \right]^2} \quad (4)$$

Margules:

$$\log \gamma_i = x_j^2 \left[ A_i + 2x_i (A_j - A_i) \right] \quad (5)$$

Wilson:

$$\ln \gamma_i = -\ln (x_i + \Delta_{ij} x_j) + x_j \left( \frac{\Delta_{ij}}{x_i + \Delta_{ij} x_j} - \frac{\Delta_{ji}}{\Delta_{ji} x_i + x_j} \right) \quad (6)$$

donde:

$$\Delta_{ij} = \frac{v_j^L}{v_i^L} \exp - (\lambda_{ij} - \lambda_{ji})/RT$$

$$\Delta_{ji} = \frac{v_i^L}{v_j^L} \exp - (\lambda_{ji} - \lambda_{ij})/RT \quad (7)$$

Evidentemente para el uso de tales ecuaciones es necesario conocer el valor de las constantes, las que pueden determinarse a partir de datos experimentales.

### 3 METODO DE TRABAJO

Para determinar experimentalmente el diagrama de equilibrio líquido-vapor, se debe hacer uso de equipos basados en la recirculación de líquido o vapor. En los primeros, se presume que el vapor que surge del líquido en ebullición, está en equilibrio con éste. El equipo es de fácil manejo y construcción, pero su principal desventaja es que requiere perfecto mesclado en el hervidor, pues si cualquier porción del condensado recirculante se vaporiza antes de mezclarse íntimamente con el líquido, el equilibrio no se alcanzará.

En los equipos de recirculación de vapor, la corriente de condensado se revaporiza, burbujea a través del líquido y se recicla hasta alcanzar el equilibrio. Las hipótesis hechas en el equipo anterior, no son necesarias, ya que aquí el equilibrio se

logra fácilmente, observándose la constancia de la temperatura.

Por ello, se ha adoptado para el presente trabajo este último tipo de aparato, en el que se pueden tomar muestras de las fases líquida y vapor, a la vez que se mide la temperatura de equilibrio y la presión. Las composiciones de las muestras se determinan por refractometría. Las experiencias se realizan a presión constante, que puede variarse entre 760 y 1000 torr.

### Determinación de los coeficientes de actividad

Conocidos los valores de composiciones y temperaturas, se puede construir el diagrama de equilibrio a presión constante. Con datos de esta gráfica, el uso de la ecuación Antoine y la ecuación (2) es posible calcular los valores experimentales de  $\gamma_i$  y  $\gamma_j$  para distintas composiciones de la mezcla.

Para sistemas que presentan azeótropo se utilizó una columna de destilación rellena con anillos rasching, determinándose en ella la temperatura y composición del punto azeotrópico.

### Verificación de las ecuaciones de Van Laar, Margules y Wilson

El otro objetivo del presente trabajo es el de verificación del grado de exactitud de las predicciones de los valores de los coeficientes de actividad mediante las ecuaciones de Van Laar, Margules o Wilson.

Para lograr tal objetivo es necesario comparar los valores de los coeficientes de actividad determinados experimentalmente con los calculados mediante la aplicación de las ecuaciones antedichas.

Previamente es necesario determinar los coeficientes  $A_i$  y  $A_j$  de las ecuaciones (4) y (5). Esto se puede hacer a partir de los datos de la gráfica T-X, de los datos del azeótropo o con dos composiciones para dos temperaturas distintas.

Suponiendo que se van a utilizar las ecuaciones de Van Laar, resulta conveniente reordenar la ecuación (4) a los efectos de expresarla bajo una forma lineal, así se tiene:

$$\frac{1}{(\log \gamma_i)^{1/2}} = \frac{1}{A_i^{1/2}} + \frac{A_i^{1/2}}{A_j} \frac{x_i}{x_j} \quad (8)$$

Graficando  $1/(\log \gamma_i)^{1/2}$  vs  $x_i/x_j$  se obtiene una recta cuya pendiente será  $A_i^{1/2}/A_j$  y su ordenada al origen  $1/A_i^{1/2}$  empleándose el método de los cuadrados mínimos para estimar los parámetros.

Se debe destacar aquí que las constantes calculadas son función de la temperatura del sistema. Sin embargo esta dependencia se puede despreciar si se trabaja con sistemas binarios en los cuales la variación máxima de temperatura sea 30 grados aproximadamente.

Conocidos los valores de ambas constantes se determinan mediante la ecuación (4) los valores de los  $\gamma_i$  y  $\gamma_j$  a distintas composiciones, lo que permitirá al compararlos con los valores experimentales la verificación de la capacidad de ajuste de las ecuaciones semiempíricas.

Con respecto a la ecuación de Wilson, el procesamiento de los datos es diferente.

El método empleado es el de minimización de la energía libre de exceso, el cual utiliza como función objetivo, la siguiente:

$$F = \sum_{i=1}^n (g_e^e - g_e^c)^2 \quad (9)$$

$$g_e/RT = x_i \ln \gamma_i + x_j \ln \gamma_j \quad (10)$$

donde  $g_e^e$ ,  $g_e^c$  representan la energía libre de exceso obtenida de los datos experimentales y la calculada a partir de la ecuación (6), respectivamente.

Las constantes de la ecuación (6) se calcularon con los volúmenes molares  $V_i^L$  y  $V_j^L$  obtenidos de bibliografía (1) y con los parámetros  $\lambda_{ij}$ ,  $\lambda_{jj}$  y  $\lambda_{ji}$  estimados. Los mejores valores de estos parámetros se obtuvieron aplicando el método del gradiente conjugado a la función objetivo.

### Descripción del equipo

El aparato de recirculación de vapor adoptado fue construido en los talleres de nuestra Facultad en base al diseño de Hipkin y Myers (4), al cual se le introdujeron algunas modificaciones que facilitan su operación. El mismo es descrito en la Figura 1, donde además se ha indicado mediante flechas el camino de circulación del vapor.

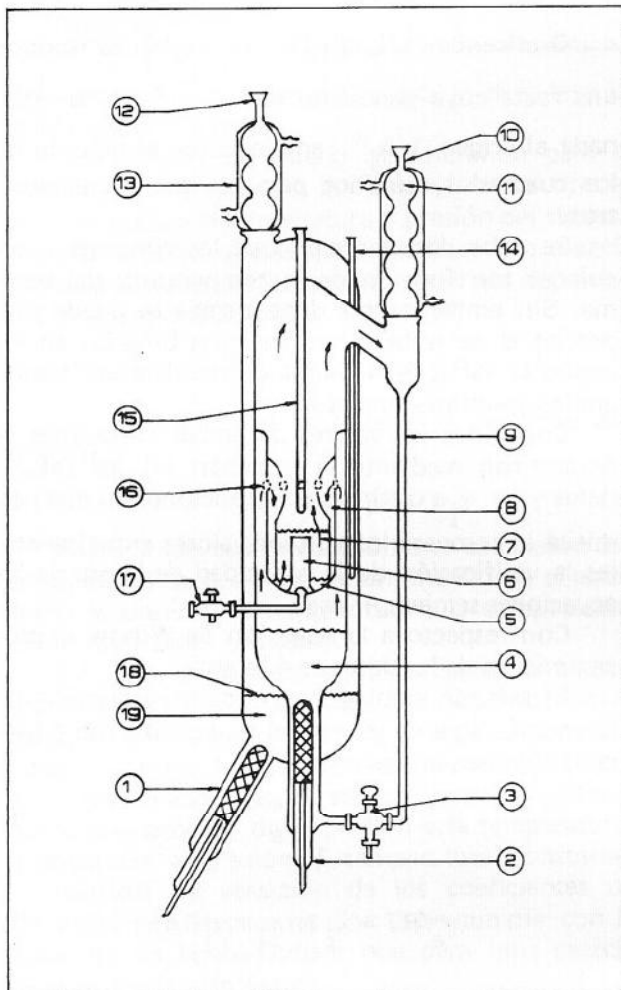


Fig. 1 - Equipo para determinación del equilibrio líquido-vapor.

- 1 - Calentador tipo bayoneta, para calefacción de la camisa de vapor.
- 2 - Calentador tipo bayoneta del vaporizador.
- 3 - Llave de tres vías, para la toma de muestras de la fase vapor.
- 4 - Vaporizador
- 5 - Muecas triangulares para el burbujeo del vapor.
- 6 - Tubo central del contactor, abierto en ambos extremos con dos propósitos: promover la circulación y proveer una zona calma relativamente libre de burbujas por donde es posible extraer la muestra de la fase líquida.
- 7 - Nivel de líquido en el contactor.
- 8 - Estrechamiento en forma de venturi, tiene por objeto aumentar la velocidad del vapor, con el fin de que este choque con el extremo de la vaina de la termocupla facilitando la transmisión de calor.
- 9 - Línea en retorno de condensado.
- 10 - Alimentación de la mezcla en estudio.
- 11 - Condensador para refrigeración de la mezcla en estudio.
- 12 - Alimentación de la camisa de vapor.
- 13 - Refrigerante de la camisa de vapor.
- 14 - Vaina para la termocupla control de la temperatura en la camisa de vapor.
- 15 - Vaina para la termocupla control de la temperatura de equilibrio.
- 16 - Orificio para la entrada del vapor en el contactor.
- 17 - Llave de aguja, para la toma de muestra de la fase líquida.
- 18 - Nivel de líquido en la camisa de vapor.
- 19 - Camisa de vapor.

### Puesta a punto del equipo y método operativo

La sustancia que se debe colocar en la camisa externa debe ser tal que su punto de ebullición permita una mínima diferencia con la temperatura en la cámara de equilibrio, para permitir de esta manera que la operación se conduzca adiabáticamente.

Para la puesta en marcha se debe colocar en la cámara de vaporización y en el contactor, el líquido puro o la composición de la mezcla binaria, punto de partida del estudio. Luego se inicia el calentamiento en ambas cámaras. Antes de comenzar la toma de muestras se debe verificar que se ha alcanzado el equilibrio. Esto se comprueba por la constancia de la temperatura registrada por la termocupla.

Experiencias realizadas indican que el equilibrio se logra después que el aparato ha funcionado de 30 a 45 minutos. En este punto se toman simultáneamente ambas muestras, es decir de la fase líquida y vapor a la vez que se registra la temperatura de equilibrio en el mismo momento.

Esta operación se repite hasta tener datos suficientes como para trazar la gráfica T-X (el número de puntos puede ser alrededor de 15).

### 4 CALCULOS Y RESULTADOS

En las Figuras 2 y 3 se han representado los datos de la Tabla 1.

Del procesamiento de los datos experimentales de composición y temperatura (Tabla 1) para el sistema tetracloruro de carbono (1) - n-propanol (2) se obtuvieron los siguientes valores de las constantes de la ecuación de Van Laar, por linealización (Figura 4).

$$A_1 = 0,5005$$

$$A_2 = 0,8481$$

datos de bibliografía.

$$A_1 = 0,5081$$

$$A_2 = 0,7600 \quad (5)$$

$$A_1 = 0,4744$$

$$A_2 = 0,7590 \quad (6)$$

TABLA 1 - Datos de equilibrio

t(°C)	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>
76,5	1,000	1,000
75,5	0,990	0,960
74,4	0,975	0,915
73,2	0,898	0,850
73,0	0,770	0,810
73,5	0,590	0,750
73,9	0,530	0,740
74,3	0,490	0,725
74,9	0,425	0,703
76,2	0,338	0,665
76,9	0,314	0,650
77,8	0,281	0,623
78,8	0,253	0,600
79,6	0,220	0,575
80,8	0,203	0,546
82,0	0,171	0,514
83,6	0,148	0,458
86,2	0,105	0,395
89,4	0,073	0,300
93,5	0,035	0,143
95,8	0,015	0,050
97,0	0,000	0,000

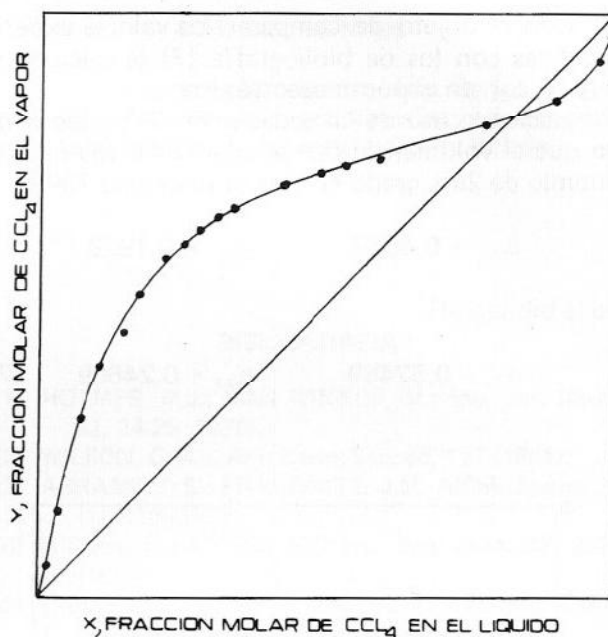


Figura 3 - Diagrama de composición de vapor-composición de líquido

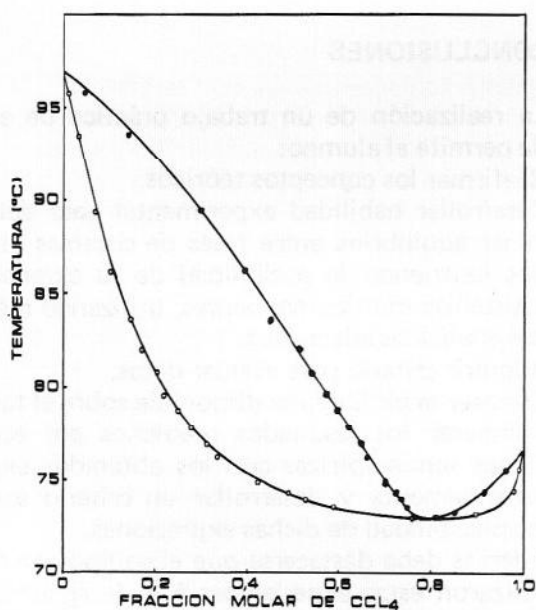


Figura 2 - Diagrama de equilibrio temperatura-composición.

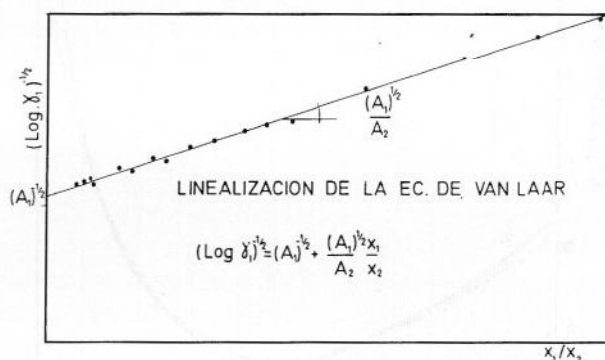


Figura 4 - Linealización de la Ecuación de Van Laar.

Con los valores obtenidos de A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> se recalculan las curvas γ<sub>i</sub> = f(x<sub>i</sub>) y en la Figura 5 se puede apreciar la buena aproximación de los datos experimentales que se logra con la ecuación (4).

Para la ecuación de Wilson se obtuvieron los siguientes parámetros

$$\lambda_{12} - \lambda_{11} = 313,2196 \text{ cal/mol}$$

$$\lambda_{21} - \lambda_{22} = 1313,5018 \text{ cal/mol}$$

Con el objeto de comparar los valores experimentales con los de bibliografía (7) se calcularon  $\Delta_{12}$  y  $\Delta_{21}$  en el punto azeotrópico.

Haciendo uso de las ecuaciones (7) y suponiendo que el volumen se puede expresar como un polinomio de 2do. grado en T se obtuvo para 73°C:

$$\Delta_{12} = 0,4866 \quad \Delta_{21} = 0,1928$$

de la bibliografía

$$\Delta_{12} = 0,52459 \quad \Delta_{21} = 0,24609 \quad (7)$$

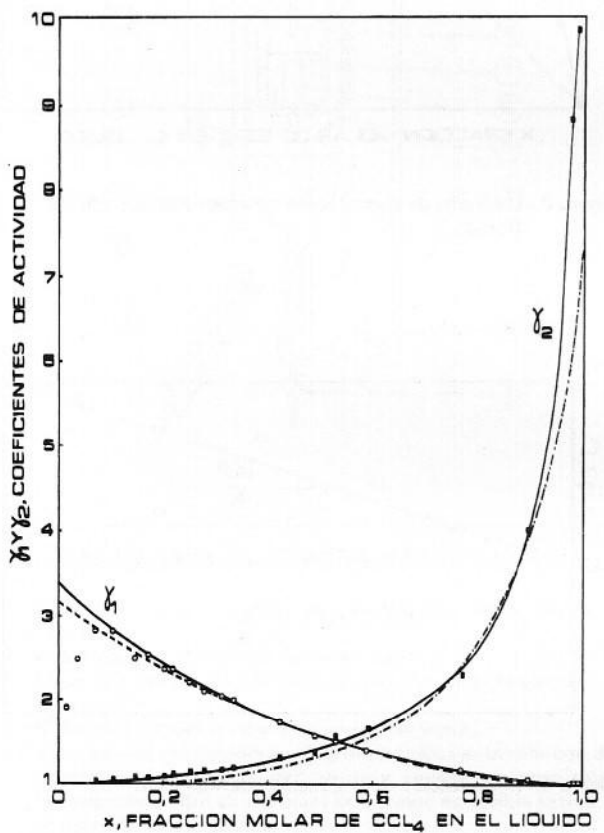


Figura 5 - Coeficientes de actividad

○  $\gamma_1$  experimental - - - - - ec. de Van Laar  
 ■  $\gamma_2$  experimental - - - - - ec. de Van Laar

Para evaluar la calidad de los datos experimentales se efectuó el test de consistencia termodinámica obteniéndose una relación de áreas de 0,86 (Fig. 6). Este valor es coincidente con el calculado al procesar los datos de Carley y Bertelsen (5).

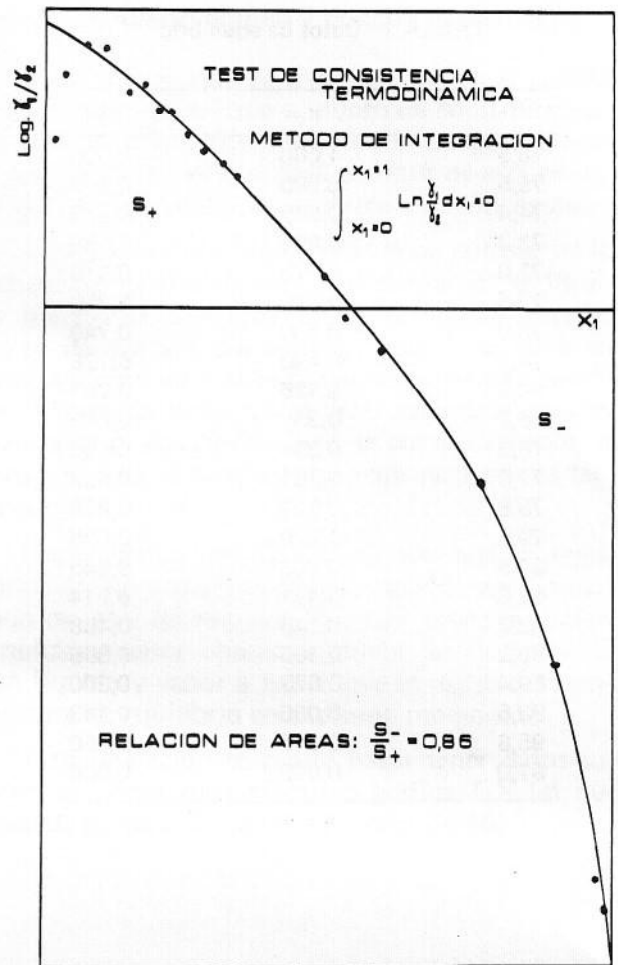


Figura 6 - Test de consistencia termodinámica

### 5 CONCLUSIONES

La realización de un trabajo práctico de este tipo le permite al alumno:

- Reafirmar los conceptos teóricos.
- Desarrollar habilidad experimental para determinar equilibrios entre fases de sistemas binarios existiendo la posibilidad de su extensión a sistemas multicomponentes, utilizando métodos analíticos adecuados.
- Adquirir criterio para evaluar datos.
- Conocer la bibliografía disponible sobre el tema.
- Comparar los resultados predichos por ecuaciones semiempíricas con los obtenidos experimentalmente y desarrollar un criterio sobre la aplicabilidad de dichas expresiones.

Además debe destacarse que el equipo con que se realizaron estas experiencias fue íntegramente construido en nuestros talleres, lo que brindó al plantel docente del departamento la oportunidad de formarse en este campo.

## NOMENCLATURA

$g_i^*$  (T) : energía libre tipo del gas  $i$  a la temperatura (T) del sistema y presión 1 atm.

$P_i$  : presión parcial del componente  $i$  en la fase líquida.

$a_i^L$  : actividad del componente en la fase líquida.

$g_i^{oL}$  (T, P) : energía libre tipo del componente  $i$  en la fase líquida a la temperatura (T) y presión (P) del sistema.

$y_i$  : fracción molar del componente  $i$  en la fase vapor.

$x_i$  : fracción molar del componente  $i$  en la fase líquida.

$P_i^o$  : presión de vapor del componente  $i$  a la temperatura del sistema (calculada mediante la ecuación de Antoine).

$\gamma_i$  : coeficiente de actividad del componente  $i$ .

$A_i, A_j$  : parámetros de la ecuación de Van Laar.

$A_{ij}, A_{ji}$  : parámetros de la ecuación de Wilson.

$\lambda_{ij}, \lambda_{ii}, \lambda_{jj}$  : parámetros de las ecuaciones (7).

## AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen al Ing. Carlos A. Que-rini por su aporte en el procesamiento de los datos para la obtención de las constantes de Wilson.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) HOLMES, M.J.; VAN WINKLE, M.; *Ind. Eng. Chem.* **62**, 24-26 (1970).
- (2) WILSON, G.M.J. *Am. Chem. Soc.* **86**, 127 (1964).
- (3) ABRAMS, D.S.; PRAUDNITZ, J.M. *AIChE Journal* **21** (1), 116 (1975).
- (4) HIPKIN, H.; MYERS, H.S. *Ind. Eng. Chem.* **46**, 2524 (1954).
- (5) CARLEY, J.F., BERTELSEN, L.W. *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2806 (1949).
- (6) HÁLA, E.; WICHTERLE, I.; POLÁK, J.; BOUBLIK, T. "Vapor-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures", Pergamon Press, Londres (1968).
- (7) HIRATA, M.; OHE, S.; NAGAHAMA, K., "Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria". Kodansha Limited - Elsevier Scientific Publishing Company, 1975.