

Estudio del equilibrio líquido-vapor de una solución acuosa no ideal. Sistema metanol-agua.

Maria Isabel López y Abraham Serruya

Departamento de Química, Escuela de Ingeniería Industrial,
Universidad Católica Andrés Bello.

RESUMEN

Se estudió el comportamiento de soluciones acuosas de metano) en una columna de fraccionamiento de seis platos, encontrándose que el metanol es más volátil que el agua a cualquier composición. Los valores experimentales presentan temperaturas menores que las predichas por la ley de Raoult a la presión de trabajo, 687 mmHg, considerando comportamiento ideal del vapor. Se presenta, entonces, una desviación positiva de dicha ley. Esto indica que, para la fase de líquido, la mezcla es más volátil que la disolución ideal, es así que las atracciones moleculares en la solución son más débiles que las de los compuestos puros.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de modelos matemáticos que describen el comportamiento termodinámico de soluciones acuosas, aplicado al equilibrio líquido-gas en disoluciones binarias [1-4] se fundamenta en una distribución local en el líquido de la composición como consecuencia del tamaño y las interacciones moleculares (efectos polares entre los componentes de la solución que pueden generar asociaciones, disociaciones y/o solvatación de los componentes de la misma). En la casi totalidad de los casos las soluciones se desvían de la idealidad, no obedecen a la ley de Raoult, de tal forma que los coeficientes de actividad son diferentes de la unidad. Los modelos pretenden establecer correlaciones que predigan la composición real de la solución y el comportamiento de las mismas.

En esta primera etapa de nuestro estudio trabajaremos soluciones acuosas de metanol evaluando el equilibrio líquido-gas en una columna de fraccionamiento considerando que la fase de vapor se comporta idealmente y caracterizando la fase líquida bajo condiciones isobáricas.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Aspectos generales

Los experimentos se realizaron en una columna de fraccionamiento Scott modelo 9079 (Scott Engineering Sciences), construida en el laboratorio. La columna presenta seis platos, cada uno consta de una sección tubular de vidrio Pyrex de 7,6 cm de diámetro interno y 15,2 cm de alto, unida en sus extremos a sendos anillos de acero inoxidable presentando tres conectares: uno permite la carga de la alimentación y/o la corriente de reflujo del destilado, otro para la toma de muestras y en el tercero se ubicó un juego de termopares para determinar la temperatura de cada plato. La base de cada anillo fue un disco perforado de acero inoxidable que permite tanto el ascenso de la fase gaseosa como el escurrimiento de la fase condensada de tal forma de establecer el equilibrio líquido-gas en los platos. La columna mide entonces 1,2 m de altura y está acoplada en la parte inferior al calderín y en la superior al condensador.

El calderín es un recipiente de acero inoxidable de 22 litros de capacidad cuyas paredes se encuentran aisladas térmicamente por material cerámico, todo el conjunto se encuentra rodeado por una carcasa cilíndrica de aluminio. Una resistencia eléctrica con un sistema de seguridad permite controlar la temperatura de calentamiento de la solución a destilar. Presenta un conector para inyectar la carga a través de una válvula de acople de toma rápida. El condensador es un tubo cilíndrico de vidrio Pyrex en cuyos extremos se encuentran dos conectores de acero, un eje concéntrico guía un tubo aluminizado presentando un área de superficie de contacto de 1394 cm², en cuyo interior circula agua como refrigerante, en un sistema abierto, a contracorriente con respecto al vapor que proviene de la columna. Un recipiente colector del destilado se encuentra conectado a la parte inferior del condensador, es tubo de vidrio Pyrex de 1 litro de capacidad, presenta válvulas que permiten el retorno del destilado al tanque de alimentación, drenaje del destilado y conexión a la bomba de reflujo. Un tablero con las conexiones eléctricas, medidores e interruptores permite controlar la temperatura del calderín, precalentamiento de la alimentación y corriente de reflujo, y activar las distintas bombas del equipo. En la Figura 1 aparece un esquema del equipo anteriormente descrito.

Un sistema de termopares del tipo NiCr-Ni se encuentran distribuidos en los componentes del equipo el calderín, los platos, el condensador, línea de destilado y reflujo. La temperatura se determinó a partir de la diferencia de potencial que reproduce el termopar registrada por un milivoltímetro. Mediante una curva de calibración temperatura-potencial se obtuvo la variable de interés.

2.2. Procedimiento

Se realizó la destilación por carga de 20 l de solución acuosa 15%pxp en CH₃OH, la solución fue transferida del tanque de alimentación al calderín por medio de una bomba. Se calentó la solución aplicando una corriente de 6 A a la resistencia en el calderín controlándola continuamente mediante un reostato. Se activó el flujo de refrigerante por el condensador, incrementándose la velocidad a medida que transcurre el calentamiento de la solución para evitar sobrecalentamiento en la zona del condensador más cercana a la columna de fraccionamiento. Se conectó el milivoltímetro al circuito de termopares y mediante un selector se eligió la zona de interés ha determinar la temperatura. Una vez que el proceso de destilación se ha estabilizado y se tiene el recipiente colector del destilado llena en sus ³/₄ partes, se determinó la temperatura de cada plato midiendo el potencial del termopar. Simultáneamente se tomó una muestra de la fase gaseosa en los platos par medio de una

inyectora, empleando el conector de toma de muestra del anillo de cada plato en la columna. Se determinó entonces la concentración del vapor condensado midiendo el índice de refracción, *n*, de la solución en un refractómetro Abbe, así se tiene la temperatura del vapor en el plato correspondiente y la composición de la fase gaseosa en el mismo plato. A partir de estos valores se determinó el diagrama de fases líquido-vapor para el sistema metano) agua. Los experimentos se realizaron a la presión atmosférica de $687,0 \pm 0,3$ mmHg.

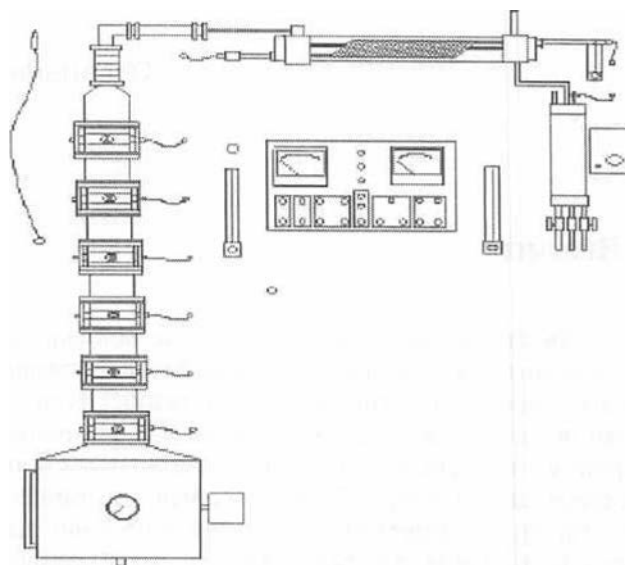


Figura 1 : Representación esquemática del sistema de destilación, Scott 4079, que presenta 6 platos teóricos. Se muestran el calderín, la columna de fraccionamiento, el condensador, el recipiente colector del destilado y el panel de control [5].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Determinación del diagrama de fase líquido-vapor T-x a P_{atm} 687 mmHg

La presión total del vapor en equilibrio con la disolución de metanol, considerando comportamiento ideal, a presión fija. $P = P_{atm}$, puede expresarse como:

$$P = P_{CH_3OH} + P_{H_2O} \quad (1)$$

aplicando la ley de Raoult y tomando en cuenta la temperatura de ebullición de la solución la ecuación anterior se transforma en:

$$P_{atm} = x_{CH_3OH,l} P_{CH_3OH}^*(T) + (1 - x_{CH_3OH,l}) P_{H_2O}^*(T) \quad (2)$$

donde P_{atm} as la presión a la cual se forma el vapor, $P_{CH_3OH}^*(T)$ y $P_{H_2O}^*(T)$ son las presiones de vapor de metano) y agua puros en función de la temperatura T . x_{CH_3OH} es la fracción molar del soluto en la disolución líquida. Se puede, entonces, determinar gráficamente la dependencia entre la fracción molar de metanol en el líquido a cualquier temperatura, T , a partir de la ec. (2) como:

$$x_{CH_3OH,l} = \frac{P_{atm} - P_{H_2O}^*(T)}{P_{CH_3OH}^*(T) - P_{H_2O}^*(T)} \quad (3)$$

donde, $P_{CH_3OH}^*(T)$ y $P_{H_2O}^*(T)$ se pueden obtener aplicando la ecuación de Clapeyron. Para representar la dependencia del vapor, la ley de Raoult se puede escribir:

$$x_{CH_3OH,v} P = x_{CH_3OH,l} P_{CH_3OH}^* \quad (4)$$

donde la presión total del vapor, P , puede aproximarse a P_{atm} , y sustituyendo la ec.(3) se obtiene:

$$x_{CH_3OH,v} = \frac{P_{CH_3OH}^*(T)}{P_{atm}} \frac{P_{atm} - P_{H_2O}^*(T)}{P_{CH_3OH}^*(T) - P_{H_2O}^*(T)} \quad (5)$$

Cuando la presión P se ha fijado, la temperatura varía con la composición en equilibrio, de acuerdo

con lo establecido por la regla de las fases de Gibbs, según la cual el equilibrio estudiado presenta un grado de libertad. A una presión dada el intervalo de temperaturas está limitado por las temperaturas de saturación del metano) y del agua, las cuales corresponden a las presiones de vapor que ejercen los componentes iguales a P_{atm} . Con el fin de construir el diagrama $T-x$, el procedimiento más simple es seleccionar las temperaturas entre el punto de ebullición del metano) y del agua puros a la presión $P = P_{atm}$, Tabla 1, calcular las presiones de saturación correspondientes mediante Clapeyron y evaluar la composición aplicando las ec. (3) y (5).

En la Figura 2(a) se muestra el diagrama de fases líquido-vapor $T-x$ para la disolución a la presión de 687 mmHg. La curva inferior, o, línea del líquido, representa la variación del punto de ebullición de la solución en función de la composición, también conocida como líquido saturado, aquí aparece la primera burbuja de vapor. La composición de dicho vapor en equilibrio con la disolución líquida se encuentra extrapolando a T constante hasta alcanzarla curva superior, o, línea del vapor, en ésta, la última fracción de líquido se evapora definiéndose los estados de vapor saturado. La región de dos fases se ubica entre las curvas. Las coordenadas por debajo de la línea de equilibrio del líquido favorecen dicha fase, región de líquido subenfriado, mientras que en los puntos por encima de la línea del vapor la disolución se ha evaporado totalmente, región de vapor sobrecalentado.

Tabla 1: Valores calculados para la determinación de las líneas de equilibrio del líquido y el vapor que definen el diagrama de fases para el sistema metanol-agua a 687 mmHg.

T/°C	$P_{CH_3OH}^*(T)/\text{mmHg}^a$	$P_{H_2O}^*(T)/\text{mmHg}^b$	$x_{CH_3OH}^c$	$x_{CH_3OH,v}^d$
62,1	687,0	172,6	1,00	1,00
65	767,2	196,1	0,86	0,96
70	921,1	242,1	0,66	0,89
75	1100,1	297,1	0,49	0,78
80	1307,2	362,4	0,34	0,65
85	1545,9	439,7	0,22	0,50
90	1819,8	530,6	0,12	0,32
95	2132,7	637,1	0,03	0,10
97,1	2276,0	686,8	0,00	0,00

^a Ec. Clapeyron $(d \ln P/dT) = (\Delta H/RT^2)$ tomando como referencia 62,1 °C y 8430 cal/mol, temperatura de ebullición y el calor de vaporización para el metanol. ^b Ec. Clapeyron $(d \ln P/dT) = (\Delta H/RT^2)$ tomando como referencia 97,1 °C y 9717 cal/mol para el agua. ^c Ec. (3). ^d Ec. (5)

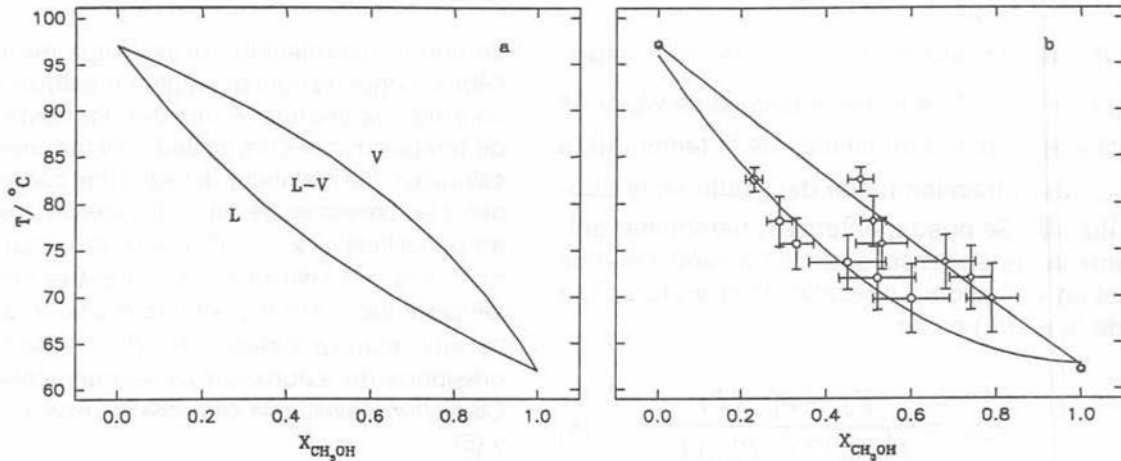


Figura 2: (a) Diagrama de fase líquido-vapor $T-x_{CH_3OH}$ obtenido a la presión de 687 mmHg, según desarrollo de la sección 3.1. L define la fase líquida y la línea del punto de ebullición de la solución; V corresponde a la fase gaseosa y define la línea de equilibrio del vapor saturado, y L-V es la región de equilibrio de las dos fases. (b) Coordenadas experimentales que definen las líneas de líquido (o) y del vapor (◊) obtenidas según la sección 3.2. Las barras de error corresponden al promedio de cinco experimentos.

3.2.- Determinación experimental de las coordenadas del vapor y del líquido saturado para el diagrama de fase líquido-vapor $T-x$ a P_{atm} 587 mmHg

Una vez que la columna de fraccionamiento se ha estabilizado, secciones 2.1 y 2.2, se determinó la temperatura del plato, T , midiendo el potencial del termopar, y la composición de la fase gaseosa,

, a partir del índice de refracción. En la Tabla 2

$x_{CH_3OH,v}$ aparecen los valores obtenidos a la presión atmosférica, los resultados corresponden al promedio de cinco experimentos independientes bajo condiciones similares.

En fase gaseosa, el intervalo de presiones de vapor de cada componente en la mezcla, Tabla 2, arroja valores mucho menores que las presiones críticas para dichos componentes. Por lo tanto, la presión reducida tiende a cero [6,7] de tal forma que las interacciones moleculares en el vapor se consideran despreciables a

cualquier temperatura reducida, comporta idealmente.

$Z \rightarrow 1$, así el vapor se

A partir de los valores de la Tabla 2 se aprecia que a medida que ascendemos por la columna la temperatura disminuye y el vapor progresivamente se enriquece en el componente más volátil, metanol. Si la columna presenta una alta eficiencia de separación de los componentes, en los platos más elevados la temperatura alcanzará valores cercanos a la temperatura de saturación del metanol y por lo tanto la composición de la fase gaseosa es muy elevada en el componente más volátil a la presión que se generó el vapor. Sin embargo, en los platos inferiores la composición es más rica en agua, componente menos volátil, y las temperaturas tienden a la de saturación del solvente. Es así como la composición define la temperatura, distribuyéndose a lo largo de la columna separando los componentes de la disolución gradualmente, en cada plato.

Tabla 2: Valores experimentales de T y obtenidos de la columna de fraccionamiento Scott, se muestra la presión de vapor de metanol y la composición de la disolución líquida en cada plato a la presión fija de 687 mmHg.

Plato	$T/^\circ\text{C}$	$x_{CH_3OH,v}^a$	$P^*_{CH_3OH}(T)/\text{mmHg}^b$	$x_{CH_3OH}^c$
1	$82,5 \pm 1,3$	$0,48 \pm 0,03$	$1421,5 \pm 63,6$	$0,23 \pm 0,02$
2	$78,5 \pm 2,4$	$0,51 \pm 0,03$	$1226,1 \pm 114,7$	$0,29 \pm 0,03$
3	$75,6 \pm 2,4$	$0,53 \pm 0,05$	$1126,2 \pm 106,9$	$0,33 \pm 0,04$
4	$73,6 \pm 2,6$	$0,68 \pm 0,07$	$1051,8 \pm 108,1$	$0,45 \pm 0,09$
5	$71,9 \pm 3,1$	$0,74 \pm 0,05$	$991,2 \pm 121,9$	$0,52 \pm 0,09$
6	$69,7 \pm 3,3$	$0,79 \pm 0,06$	$916,7 \pm 123,9$	$0,60 \pm 0,09$

^a Valores experimentales. ^b Ec. Clapeyron ($d \ln P/dT = (\Delta H/RT^2)$) tomando como referencia $62,1^\circ\text{C}$ y 8430 cal/mol , temperatura de ebullición y el calor de vaporización para el metanol. ^c Ec. (4).

En la Figura 2(b) se comparan los valores experimentales que definen las líneas de equilibrio del líquido y el vapor con las respectivas del diagrama esperado, Figura 2(a), bajo las condiciones de trabajo, sección 3.1. Los valores experimentales se encuentran o definen temperaturas más bajas tanto para la línea de saturación del líquido como la del vapor, una desviación negativa con respecto al diagrama esperado. Bajas temperaturas se asocian con presiones de vapor elevadas por lo que se deduce que la disolución destila a presiones más altas que las predichas por el comportamiento ideal a una temperatura dada y el sistema presenta entonces una desviación positiva con respecto a Raoult.

Dicha desviación se debe a que la disminución del potencial químico que sufre cada componente al formarse la solución es menor que el valor esperado si fuese ideal ($G_{\text{Cx}} > 0$) ya que dicha disminución no sólo va a depender de la cantidad de alcohol disuelta. La contribución del calor de disolución, $-7,3 \text{ KJ/mol}$ [8], debería incrementar el descenso del potencial químico; sin embargo, la formación de clusters metanol-agua [9], cuya composición depende de la concentración del soluto, genera ordenamiento de la fase líquida, de tal forma que la entropía de la solución debe disminuir con respecto al valor ideal. Este efecto sería el responsable de la desviación observada.

Es importante destacar que, pese a la ausencia de idealidad, para cualquier composición el vapor es más rico en metano que el líquido en equilibrio y no se presenta la formación de un azeótropo, lo cual permite el fraccionamiento en la columna para cualquier intervalo de composiciones. Este comportamiento es similar al reportado en un rango de presiones menores o iguales a $1,0 \text{ atm}$ [10].

4. CONCLUSIONES

El diagrama líquido-vapor, obtenido experimentalmente, para el sistema metanol-agua presentó desviación positiva con respecto a la ley Raoult. Encontrándose, que para la fase líquida, la mezcla es más volátil que la disolución con comportamiento ideal. Las interacciones moleculares particulares entre el metanol y el agua, que favorecen la formación de clusters moleculares, parecen ser la causa de esta desviación. Un punto interesante es que no se observa la formación de azeótropo. Bajo las condiciones de trabajo se consideró comportamiento ideal del vapor de tal forma que la ec. (1) tiene validez y se puede posteriormente evaluar la composición del líquido a partir de la ec.(4).

AGRADECIMIENTO

Agradecemos a la profesora Antonieta Melone por su colaboración en la discusión del presente trabajo.

REFERENCIAS

1. G.M. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 127.
2. H. Renon y J.M. Prausnitz, AIChE J., 14 (1968) 135.
3. D.S. Abrams y J. Prausnitz, AIChE J., 21 (1975) 116.
4. J. E. Sinor y J.H. Weber, J. Chem. Eng. Data, 5 (1960) 243.
5. Tomado con autorización: A. Melone, Manual de Laboratorio de Físico-Química, UCAB, Caracas, 1998.
6. L.C. Nelson y E.F. Obert, Generalized Compressibility Charts, Chem. Eng., 61 (1954) 3.
7. R. Perry: Manual del Ingeniero Químico, Sexta Edición, McGraw Hill, Impreso en Colombia, 1998. Pág. 3-141 (Tomo I).
8. I. Levine: FÍSICOQUÍMICA, Cuarta Edición, McGraw Hill, España, 1996, Pág. 255
9. Y.C. Guillaume y C. Guinchard, Anal. Chem., 70 (1998) 608.
10. R. Perry: Manual del Ingeniero Químico, Sexta Edición, McGraw Hill, Impreso en Colombia, 1998. Pág. 3-93 (Tomo I), 13-13 (Tomo IV).