



Modelación del equilibrio líquido-vapor del sistema cloroformo-metano usando Van Laar y Peng Robinson

Modeling the liquid-vapor balance of the chloroform-methane system using the Van Laar model and Peng Robinson equation

Daniel Moreno-Díaz¹
Natalia Prieto-Jiménez²
Germán González-Silva³

¹ Universidad Industrial de Santander (Colombia). correo: daniel.f.moreno.d@hotmail.com

² Universidad Industrial de Santander (Colombia). correo: natispj@gmail.com

³ Universidad Industrial de Santander (Colombia). correo: germangs@uis.edu

Recibido: 19-02-2019 Aceptado: 09-07-2019

Cómo citar: Moreno-Díaz, Daniel; Prieto-Jiménez, Natalia; González-Silva, Germán (2019). Modelación del equilibrio líquido-vapor del sistema cloroformo-metano usando Van Laar y Peng Robinson. *Informador Técnico*, 83(2), 112-120. <https://doi.org/10.23850/22565035.2042>

Resumen

La modelación matemática del equilibrio de fases es la base de la descripción de la destilación, usada para refinar productos de poder adquisitivo. La habilidad de entender, modelar y predecir el equilibrio de fases es necesaria para el diseño de procesos de separación industrial. El presente artículo tiene como finalidad presentar el modelo termodinámico y la metodología descrita paso a paso, para la construcción de las curvas de burbuja y rocío, del sistema cloroformo-metanol. Los programas realizados en Matlab predijeron adecuadamente el azeótropo, utilizando la ecuación cúbica de *Peng Robinson* y el modelo de *Van Laar*. Finalmente, fueron comparadas las simulaciones con *Aspen Hysys* y se validaron con datos experimentales reportados en la literatura, encontrándose porcentajes de error inferiores al 5 %.

Palabras clave: equilibrio vapor-líquido; azeótropo; cloroformo; metanol; *Peng Robinson*; *Van Laar*.

Abstract

Mathematical modeling of the phase balance is the basis of the description of distillation, used to refine products of purchasing potential. The ability to understand, model and predict the balance of phases is necessary for the design of industrial separation processes. The purpose of this article is to present the thermodynamic model and the methodology described step by step, for the construction of the bubble and dew curves, of the chloroform-methanol system. Matlab programs adequately predicted the azeotrope, using Peng's cubic equation Robinson and the Van Laar model. Finally, the simulations were compared with Aspen Hysys and validated with experimental data reports reported in the literature, with error rates below 5 %.

Keywords: vapor-liquid balance; azeotrope; chloroform; methanol; *Peng Robinson*; *Van Laar*.

Introducción

La destilación es una de las operaciones más importantes en la industria, pues se utiliza para obtener el refinamiento y separación de mezclas por diferencias de puntos de ebullición (Hosgor; Kucuk; Oksal; Kaymak, 2014). La separación de compuestos y de fases requiere un conocimiento minucioso del comportamiento de las fases y propiedades termodinámicas (Del Castillo, 2015; Rubio-Ramírez; Martheyn-Lizarazo; Rolón-Ortiz; Vera-Duarte, 2018), de esta forma, el análisis numérico y modelamiento matemático es esencial para el estudio de los parámetros físico-químicos en tiempo real o en condiciones extremas, pues se logra reducir los peligros de la experimentación y evitar costos elevados (González-Silva; Matos; Martignoni; Mori, 2012; Prieto-Jiménez; González-Silva, 2019). Por otro lado, el estudio de los datos experimentales de Equilibrio Líquido Vapor (ELV) a condiciones isotérmicas, contribuye de manera decisiva para el desarrollo de métodos precisos en la predicción del comportamiento de las propiedades en el equilibrio (Constantinescu; Wichterle, 2002; Zaitseva; Pokki; Le; Alopaeus; Sixta, 2016).

En esta investigación se plantea el modelamiento y la codificación a través de *Matlab* del ELV del sistema cloroformo-metanol a 35 y 49 °C; esta mezcla binaria es ampliamente usada para la purificación y cuantificación de lípidos de membrana, así como para la extracción en aceite de semillas (Santana-Brum; Arruda; Bismara, 2009; Elliott; Elliott, 2016). En cuanto a la construcción de las curvas P-x-y, se usa el modelo de *Van Laar* debido a su sencillez y versatilidad, además de su aplicabilidad en mezclas binarias donde se presentan desviaciones positivas o negativas de la ley de Raoult (Gmehling; Onken; Arlt, 1997). Por otro lado, mediante la ecuación cúbica de *Peng Robinson* se calcula el coeficiente de fugacidad del gas en la mezcla gaseosa. Adicionalmente, se comparan las simulaciones con datos experimentales (Kireev; Sitnikov, 1941; Nagata, 1962), y con *Aspen Hysys*.

Materiales y métodos

Con el fin de validar las simulaciones, se utilizaron las condiciones experimentales reportadas por (Kireev; Sitnikov, 1941; Nagata, 1962), donde las temperaturas fueron 35 y 49 °C en conjunto con las propiedades físicas de cada compuesto (cloroformo-metanol) mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1.
Propiedades de los compuestos puros

| | Cloroformo | Metanol |
|----------|------------|---------|
| Tc [k] | 536,4 | 512,6 |
| Pc [kPa] | 5370 | 8090 |
| Vc | 0,239 | 0,118 |
| Zc | 0,293 | 0,224 |

Fuente: Poling; Prausnitz; Connell (2000).

Con referencia al algoritmo utilizado para la construcción de las curvas de burbuja, se inició asumiendo todas las Φ_i a la unidad y asumiendo las composiciones de la fase líquida, de esta forma, se calculó la presión inicial del sistema, información que se usó como dato de arranque de la simulación. Además, la ecuación del equilibrio vapor-líquido a bajas presiones (Huerta-Quñones, 2015; Smith, Ness; Abbott, 2005) fue dada por:

$$Py_i\Phi_i = x_i\gamma_iP_i^{sat} \quad (1)$$

i. Para el cálculo de la presión de saturación de cada compuesto, fue utilizada la ecuación de *Antoine* (ver Tabla 2).

Tabla 2.
Constantes de Antoine para los componentes

| | A | B | C |
|------------|---------|---------|----------|
| Cloroformo | 14,5014 | 2938,55 | -36,9972 |
| Metanol | 16,4948 | 3593,39 | -35,2249 |

Fuente: Reklaitis; Schneider (1990).

$$\ln(P_i^{sat}) = A - \frac{B}{(T + C)} \quad (2)$$

Donde P está dada en kPa y T en K.

ii. Los coeficientes de actividad se calcularon con el modelo de *Van Laar*.

$$\ln(\gamma_1) = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (3)$$

$$\ln(\gamma_2) = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (4)$$

Los parámetros binarios para la mezcla cloroformo-metanol corresponden a:

$A_{12} = 0,9356$ y $A_{21} = 1,8860$ (Nagata, 1962)

iii. Seguidamente, se realizó el cálculo de la presión inicial del sistema y fracciones de vapor:

$$P = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i} \quad (5)$$

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P \Phi_i} \quad (6)$$

Posteriormente, se calculó la fugacidad y coeficientes de fugacidad de cada componente en la mezcla.

$$\Phi_i = \frac{\widehat{\varphi}_i}{\varphi_i^{sat}} \exp \left[\frac{-v_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (7)$$

$$\ln \widehat{\varphi}_i = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln(z - B) \dots + \frac{A}{B^2 \sqrt{2}} \left(\frac{b_i}{b} - \sigma_i \right) \dots \quad (8)$$

$$\ln \frac{z + B(1 + \sqrt{2})}{z + B(1 - \sqrt{2})}$$

$$\sigma_i = 2 \left(\frac{a_i}{a} \right) \quad (9)$$

Donde los parámetros de la ecuación se definieron como:

$$b = \sum Y_i b_i \quad (10)$$

$$a = \sum \sum Y_i Y_j a_{ij} \quad (11)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (12)$$

Así, se asumió el parámetro de interacción como cero.

iv. Para el cálculo del factor de compresibilidad se utilizó la ecuación de Peng- Robinson.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \dots \quad (13)$$

$$\alpha = \left[1 + (0,37464 + 1,54226w - 0,26992w^2)(1 - Tr^{0,5}) \right]^2 \quad (14)$$

$$a = \frac{0,45724R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad (15)$$

$$b = \frac{0,0778RT_c}{P_c} \quad (16)$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (17)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (18)$$

$$\ln \phi = (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \frac{z + 2,414B}{z - 0,414B}, \quad (19)$$

v. Finalmente, con el cálculo del coeficiente de fugacidad de cada componente en la mezcla mediante la ecuación 8, se aplicó la ecuación 19 para calcular el ϕ_i^{sat} , luego, se recalcularon las ecuaciones 16,17 y 19 reemplazando la presión, por presión de saturación. De esta forma, se obtuvieron todos los términos necesarios para usar la ecuación 8 y así, se recalcularon los ϕ_i para cada compuesto. Asimismo, fue necesario recalcular la presión del sistema con los ϕ_i calculados anteriormente y se realizaron las iteraciones matemáticas hasta un valor, cuya diferencia entre la presión del sistema inicial y la recalculada fue menor a una tolerancia previamente establecida.

$$\Delta P = \text{abs}(P_{\text{inicial}} - P_{\text{Sistema}}) < \text{tol} \quad (20)$$

De esta forma, se alcanzó la tolerancia y se detuvieron las iteraciones, luego se construyó la gráfica de presión de burbuja, (P-X). Para el caso de las curvas de Rocío fue implementado el algoritmo propuesto por (Sandler, 2017).

Resultados

Los algoritmos del modelo de *Van Laar* y *Peng Robinson* fueron programados en Matlab para la mezcla binaria cloroformo-metanol a 35 °C, en donde se observó que la presión en el punto azeotrópico fue de 47 kPa (ver Figura 1). En el ELV a 49 °C, la presión en el azeótropo fue de 85 kPa (ver Figura 2).

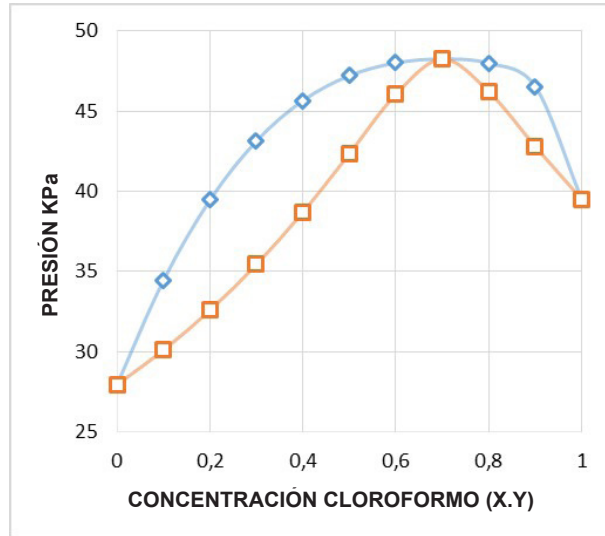


Figura 1. Diagrama P-X-Y para la mezcla cloroformo-metanol a 35 °C (línea de burbuja en azul, línea de rocío en naranja). Fuente: elaboración propia.

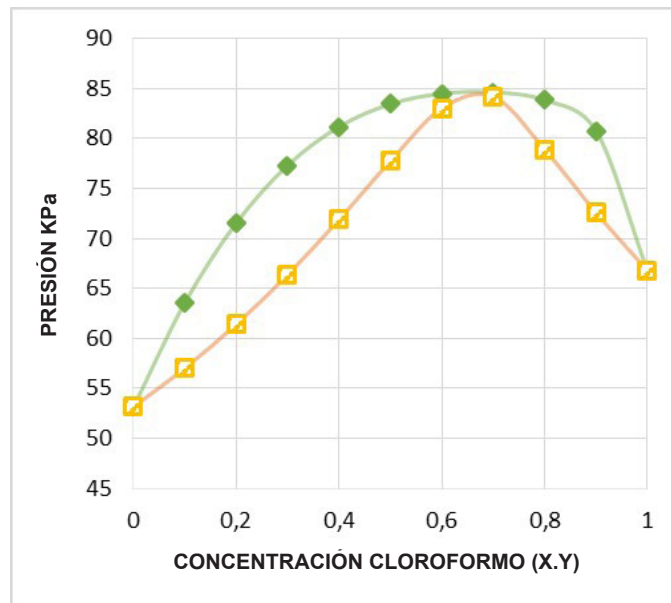


Figura 2. Diagrama P-X-Y para la mezcla cloroformo-metanol a 49 °C (línea de burbuja en verde, línea de rocío en amarillo). Fuente: elaboración propia.

Respecto al cálculo de la presión de burbuja, este arrojó errores relativos inferiores al 5%. Al comparar el comportamiento de los errores relativos para ambas temperaturas, se observó una tendencia similar para el caso de 49 °C, excepto para el valor de fracción de líquido de 0,95; en relación al caso de 35 °C, los errores relativos fueron inferiores al 2,5% (ver Figura 3).

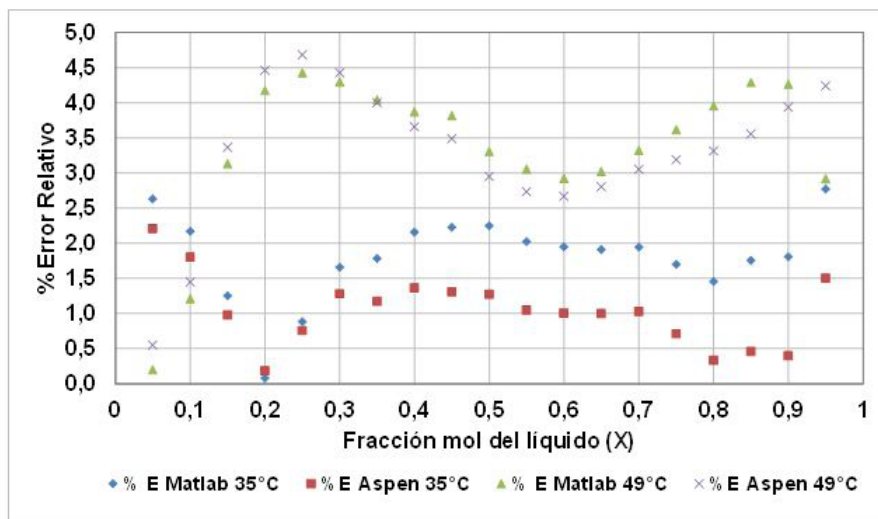


Figura 3. Porcentaje de error relativo para el cálculo de la presión de burbuja para las temperaturas de 35 °C y 49 °C
Fuente: elaboración propia.

Por otro lado, en el cálculo de la presión de rocío con *Aspen-Hysys* a 49 y 35 °C en Matlab, se presentaron errores relativos entre el 5 y 25 % en la región de 0,1 a 0,6 de fracción mol de gas; no obstante, el error decayó a valores inferiores al 3 % para la región complementaria, estos resultados permitieron describir el punto azeotrópico con dicha precisión. Por su parte, las simulaciones para la presión de rocío con Matlab a 49 °C y Aspen-Hysys a 35 °C, tuvieron errores relativos inferiores al 4 % (ver Figura 4).

La Figura 5 muestra la comparación y validación de las simulaciones con datos experimentales tomados de Kireev; Sitnikov (1941) y Nagata (1962), en donde se observa que no se presentó una diferencia significativa entre los datos simulados en Matlab, Aspen Hysys y experimentales; es importante aclarar que fueron utilizados los mismos modelos tanto en Aspen como en Matlab.

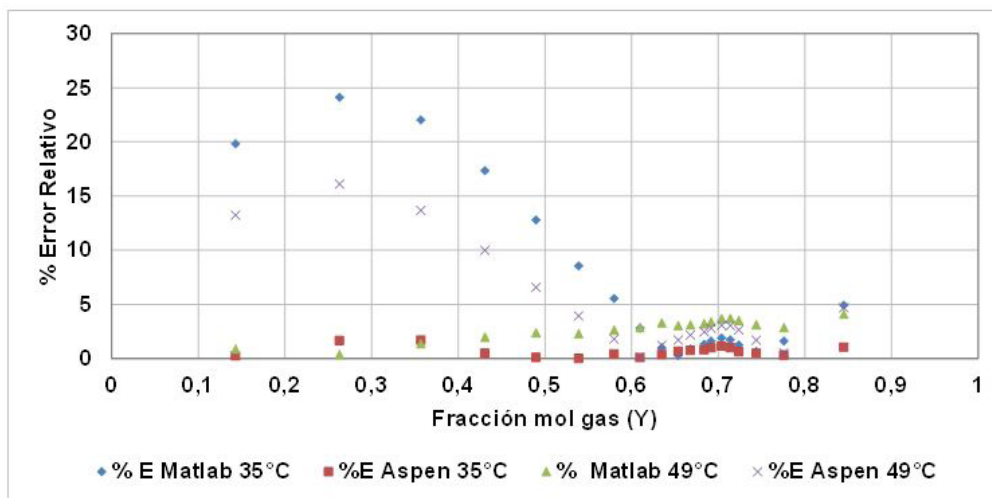


Figura 4. Porcentaje de error relativo para el cálculo de la presión de burbuja para las temperaturas de 35 °C y 49 °C
Fuente: elaboración propia.

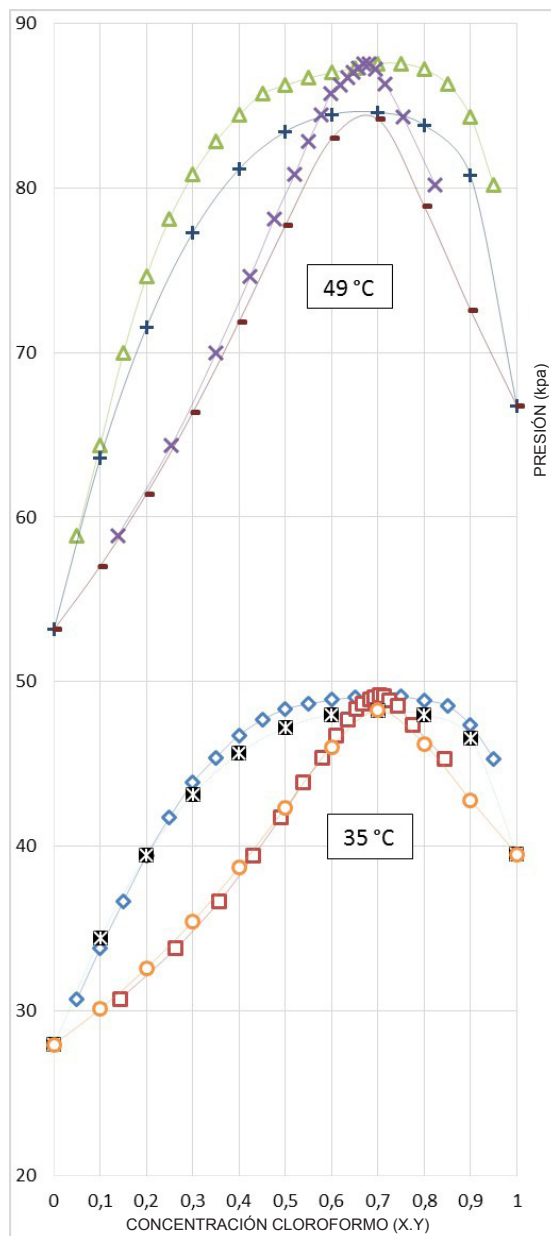


Figura 5. Diagrama P-X-Y para la mezcla cloroformo-metanol a 35 °C y 49 °C con el uso de Matlab y la base de datos experimentales DDBST, \diamond — Curva burbuja DDBST (35 °C), \square —Curva rocío DDBST (35 °C) \triangle — Curva burbuja DDBST(49 °C) \times — Curva rocío DDBST (49 °C), \triangle — Curva burbuja Matlab (35 °C), \circ — Curva rocío Matlab (35 °C), \oplus — Curva de burbuja Matlab (49 °C), \ominus — Curva de rocío Matlab (49 °C)
 Fuente: elaboración propia.

Conclusiones

Se observa que las gráficas realizadas con el código programado en Matlab para las isotermas (35 °C y 49 °C) para el equilibrio líquido-vapor del sistema binario cloroformo-metanol, poseen un comportamiento similar ajustándose a las generadas por el software Aspen, además de la validación con los datos experimentales, en tendencia y precisión.

El uso del modelo de *Van Laar* y la ecuación cúbica de *Peng Robinson* tienen un buen desempeño cuando se aplica en mezclas binarias donde se presentan desviaciones positivas o negativas, esto se evidencia en los resultados obtenidos.

Referencias

- Constantinescu, Dana; Wichterle, Ivan (2002). Isothermal vapour-liquid equilibria and excess molar volumes in the binary ethanol+ methyl propanoate or methyl butanoate systems. *Fluid phase equilibria*, 203(1-2), 71-82. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(02\)00173-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00173-5)
- del Castillo, Luis (2015). Propiedades térmicas y mecánicas de materiales poliméricos. En *I Simposio de Materiales Poliméricos*. Servicio Nacional de Aprendizaje SENA, Cali, Colombia. Recuperado de http://revistas.sena.edu.co/index.php/inf_tec/issue/viewIssue/35/10
- Elliott, Kyle; Elliott, John (2016). Lipid extraction techniques for stable isotope analysis of bird eggs: chloroform-methanol leads to more enriched ¹³C values than extraction via petroleum ether. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 474, 54-57. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2015.09.017>
- Gmehling, J.; Onken, U. & Arlt, W. (1997). *Vapor-liquid equilibrium data collection*. Chemistry Data Series, 1(Pt 1). Frankfurt: Dechema.
- González-Silva, G.; Matos, E.; Martignoni, W.; Mori, M. (2012). The importance of 3D mesh generation for large eddy simulation of gas-solid turbulent flows in a fluidized beds. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 6(8), 770-777.
- Hosgor, Eda; Kucuk, Tugba; Oksal, Ilayda; Kaymak, Dervim (2014). Design and control of distillation processes for methanol-chloroform separation. *Computers & Chemical Engineering*, 67, 166-177. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.03.026>
- Huerta-Quiñones, Víctor (2015). Caracterización termodinámica de un reservorio a alta presión y temperatura: caso estudio lote 64. *Revista Fuentes*, 13(1), 5-20. <https://doi.org/10.18273/revfue.v13n1-2015001>
- Kireev, V.; Sitnikov, I. (1941). Bestimmung des Drucker und der Zusammensetzung des Dampfer und der Verdampfungswarme von Methanol- Chloroform- Mischungen und Freic Energie und Entropic bei der inhre Bildungen. *Zh. Fiz. Khim*, 15(4), 492.
- Nagata, Isamu (1962). Isobaric vapor-liquid equilibria for the ternary system chloroform-methanol-ethyl acetate. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 7(3), 367-373. <https://doi.org/10.1021/je60014a013>
- Poling, Bruce; Prausnitz, John; Connell, John (2000). *The Properties of Gases and Liquids* (5a ed.). New York: McGraw-Hill Professional.
- Prieto-Jiménez, Natalia; González-Silva, Germán (2019). Comparative study of equations of state for the dew curves calculation in high pressure natural gas mixtures. *Revista Logos Ciencia & Tecnología*, 11(1), 13. <https://doi.org/10.22335/rlct.v11i1.743>
- Rubio-Ramírez, Cristian; Martheyn-Lizarazo, Guillermo; Rolón-Ortiz, Humberto; Vera-Duarte, Luis (2018). Modelo de transferencia de calor por ebullición de una caldera horizontal de 10 BHP. *Informador Técnico*, 82(2), 134-146. <https://doi.org/10.23850/22565035.1138>
- Sandler, S. (1993). *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*. CRC Press; Edición 1.

- Sandler, Stanley (2017). *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics*. Hoboken, NJ Wiley.
- Santana-Brum, Aelson; Arruda, Lia; Bismara, Marisa (2009). Extraction methods and quality of the lipid fraction of vegetable and animal samples. *Química Nova*, 32(4), 849–854.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000400005>
- Smith, J.; Ness, V.; Abbott, M. (2005). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 7th Edition* (7th edition). Boston U.A.: McGraw Hill Higher Education.
- Zaitseva, Ana; Pokki, Juha-Pekka; Le, Huy; Alopaeus, Ville; Sixta, Herbert (2016). Vapor–liquid equilibria, excess enthalpy, and density of aqueous γ -valerolactone solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(2), 881–890.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00724>