

# TEST DE CONSISTENCIA TERMODINÁMICA PARA EQUILIBRIOS LÍQUIDO-VAPOR ISOBÁRICOS DE MEZCLAS BINARIAS

## THERMODYNAMIC CONSISTENCY TEST OF VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM ISOBARIC DATA ON BINARY MIXTURES

María Angélica Parra Medina\*  
Yovanny Morales Hernández\*\*

Recibido: 10 de agosto de 2017

Aceptado: 12 de septiembre de 2017

### Resumen

El artículo evalúa la consistencia termodinámica de los datos de equilibrio líquido-vapor del sistema binario isobárico benceno-2 propanol propuestos y calculados por Nagata en “Vapor-Liquid Equilibrium Data”. El test de consistencia usado, propuesto por Fredenslud y conocido como test de punto, es desarrollado a partir de la ecuación de Gibbs-Duhem. Para la función de Gibbs se utilizó la expansión polinomial de Redlich-Kister, modificada con los polinomios de Legendre y minimizada por el algoritmo de Gauss-Newton. Los datos fueron consistentes termodinámica-mente y coinciden con los resultados propuestos en la literatura.

**Palabras clave:** consistencia termodinámica, equilibrio de fases, optimización.

### Abstract

The present article gives the Thermodynamic Consistency evaluation of the binary system benzene-2-propanol vapor liquid equilibrium isobaric data points established and published by Nagata on the article “Vapor Liquid Equilibrium Data” on 1965. The consistency test realized was proposed by Fredenslud 1977 well known as “point-test” developed from the Gibbs-Duhem equation, the Gibbs function chosen was the Redlich-Kister polynomial expansion minimized by Gauss-Newton algorithm modified by Legendre polynomials, the result was thermodynamic consistency of these data points.

**Keywords:** thermodynamic consistency, phase equilibria, optimization.

---

\* Ingeniera química. Grupo de investigación Procesos de separación no convencionales (GPS), línea de investigación Simulación de procesos químicos y biotecnológicos, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. maria.parra@estudiantes.uamerica.edu.co

\*\* Docente investigador, ingeniero químico. Grupo de investigación Procesos de separación no convencionales (GPS), línea de investigación Simulación de procesos químicos y biotecnológicos, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. yovanny.morales@profesores.uamerica.edu.co

## INTRODUCCIÓN

Los análisis termodinámicos de equilibrio líquido-vapor (ELV) son fundamentales para el desarrollo y diseño de procesos de separación, por lo que las mediciones experimentales de estos procesos se realizan frecuentemente (existen numerosas investigaciones publicadas sobre datos de equilibrio de diferentes sistemas). Sin embargo, como suele suceder en el área de la termodinámica del equilibrio de fases, muchos de estos datos no son evaluados en su consistencia termodinámica, lo que hace que estos no sean aplicables con propósitos de diseño. Este tipo de análisis permite discriminar entre los datos publicados para que en las aplicaciones donde sean requeridos cumplan con al menos las relaciones termodinámicas básicas y se tenga la certeza de que son representaciones reales de los sistemas analizados.

Los test de consistencia termodinámica (TC) son en su mayoría desarrollados a partir de diferentes manipulaciones a la ecuación de Gibbs-Duhem. Otras relaciones termodinámicas son aplicadas dependiendo del desarrollo implementado, como, por ejemplo, propiedades en exceso y fugacidades. Actualmente no existe un método de consistencia que sea absolutamente efectivo para todo tipo de datos de equilibrio, por lo que para cada equilibrio a evaluar debe desarrollarse de forma diferente. Aun cuando tienen variaciones para cada ELV, los test de consistencia (TC) se clasifican en tres categorías dependiendo de la modificación realizada a la ecuación de Gibbs-Duhem: test de punto, test de área y test a dilución infinita.

Este trabajo muestra la aplicación de un test consistencia termodinámica basado en el desarrollo de Fredenslund (Christiansen y Fredenslund, 1975; Larsen, Rasmussen y Fredenslund, 1987) y la aplicación a datos de equilibrio líquido-vapor isobáricos en la que el modelo seleccionado fue minimizado por el método de Gauss-Newton.

## RESULTADOS

### Consistencia termodinámica

La representación general de los equilibrios líquido-vapor se hace en diagramas de tipo Txy o Pxy, donde la concentración de una de las dos fases, generalmente del líquido, corresponde a una presión en función de su temperatura (cuando es un sistema isotérmico) o a una temperatura en función de la presión (cuando es un sistema isobárico). La concentración faltante y la caracterización del sistema se pueden realizar utilizando herramientas de la termodinámica clásica, ya que, de acuerdo a la regla de las fases, la información generada es suficiente.

Se dice que los datos experimentales son consistentes termodinámicamente cuando cumplen con las relaciones termodinámicas fundamentales básicas. La ecuación de Gibbs-Duhem ofrece un acoplamiento general entre las propiedades parciales de los componentes de las mezclas. El punto de partida es una relación básica (ecuación 1) en la que la energía libre de Gibbs depende de la temperatura, la presión y el número de moles de cada componente  $n_i$ .

$$d(n_T G) = n_T v dp - n_T S dt + \sum_{i=1}^i g_i dn_i \quad (1)$$

Donde  $G$  es la energía libre de Gibbs molar;  $n_i$ , el número de moles del componente  $i$ ;  $v$ , el volumen molar;  $S$ , la entropía molar, y  $g_i$ , la energía libre de Gibbs parcial del componente  $i$ . Desarrollada la ecuación 1, la ecuación general de Gibbs-Duhem no isotérmica-no isobárica se expresa en la ecuación 2 (Larsen et ál., 1987):

$$\sum_n^i x_i d \ln(\gamma_i) - \frac{V^E}{RT} dp + \frac{H^E}{RT^2} dt = 0 \quad (2)$$

Para datos isobáricos a presiones bajas y moderadas, el valor de  $V^E/RT dp$  desaparece, y para el caso de datos isotérmicos, el término  $H^E/RT^2 dt$  se puede omitir; sin embargo, en los métodos experimentales actuales la mayoría de datos publicados son isobáricos, por lo que este término no puede ser obviado. En este caso hay que tener mediciones experimentales de las entalpías o un método de cálculo lo suficientemente certero de estas.

Cuando se desarrolla la ecuación de Gibbs-Duhem, los valores de las fracciones de vapor que son comparados con valores experimentales se calculan a partir de presiones totales (P) o temperaturas de ebullición (T) y las fracciones líquidas molares x. El criterio de aceptación del test de consistencia termodinámica es empírico, está basado en el estudio de más de 500 sistemas termodinámicos diferentes (véase la compilación realizada por Gmehling et ál. [1997] en la base de datos de DECHEMA). La desviación relativa de % $\Delta P$  (ecuación 3.1) y % $\Delta y$  (ecuación 3.2) para un grupo de datos N es expresada por Faúndez, Quiero y Valderrama (2013):

$$\% \Delta P = \frac{100}{N} \sum \left( \frac{p^{cal} - p^{exp}}{p^{exp}} \right) \quad (3.1)$$

$$\% \Delta y_1 = \frac{100}{N} \sum \left( \frac{y_1^{cal} - y_1^{exp}}{y_1^{exp}} \right) \quad (3.2)$$

La desviación relativa no debe ser mayor al 5 % para la presión y 0.01 % para las composiciones del vapor.

### Aplicación del método a datos isobáricos

El caso de estudio desarrollado que se presenta a continuación es la validación de los datos del sistema isobárico a 500 mmHg, becenol- 2-propanol de Nagata (1965), que son estudiados posteriormente por Christiansen y Fredenslund (1975). Para este caso, el valor que corresponde al volumen en exceso de la ecuación 2 puede ser omitido. Entonces, el desarrollo de la ecuación de Gibbs-Duhem se expresa:

$$P = \frac{x_1 \gamma_1 f_1^0}{\phi_1} + \frac{x_2 \gamma_2 f_2^0}{\phi_2} \quad (4)$$

Para sistemas que no forman dímeros, trímeros o hexámeros en la fase vapor y son cercanos a la idealidad, las fugacidades puras de los líquidos se formulan como la ecuación 5:

$$f_i^{0L} = p_i^0 \left( \frac{1}{RT} \int_{p_i^0}^P V_i^L \cdot dP \right) \quad (5)$$

El término 5.1 es conocido como factor de Poytting.

$$\left( \frac{1}{RT} \int_{P_i^o}^P V_i^L \cdot dP \right) \quad (5.1)$$

A bajas presiones, la fugacidad pura del líquido puede ser simplificada en términos únicamente de la presión de saturación  $P_i^o$ . El factor de Poytting a condiciones de presión bajas es cercano a la unidad de la misma forma que el coeficiente de fugacidad, pues no hay variaciones de los volúmenes molares de la fase vapor y líquida. Siguiendo la modificación para datos isobáricos (Salazar, Gaintán y Cismondi, 2015), las ecuaciones 6.1 y 6.2 son utilizadas en el test de consistencia:

$$g = \frac{G^E}{RT} \quad (6.1)$$

$$g' = \left( \frac{dg}{dx_1} \right) \sigma \quad (6.2)$$

Los coeficientes de actividad se calculan según la ecuación 7:

$$\ln \gamma_1 = g + x_2 g' + \frac{x_2 H^E}{RT^2} \left( \frac{dT}{dx_1} \right)_{\sigma}; \ln \gamma_2 = g + x_1 g' + \frac{x_1 H^E}{RT^2} \left( \frac{dT}{dx_1} \right)_{\sigma} \quad (7)$$

Donde  $\sigma$  se refiere a la línea de saturación y  $(dT/dx_1)_{\sigma}$  alude a la T de saturación. Remplazando las ecuaciones 6 y 7 en la ecuación 4 y teniendo las consideraciones dadas anteriormente y en la ecuación 5, la función de la presión para un sistema isobárico queda dada por:

$$P = x_1 P_1^o \exp \left( g + x_2 g' + \frac{x_2 H^E}{RT_2} \left( \frac{dT}{dx_1} \right)_{\sigma} \right) + x_2 P_2^o \left( g + x_1 g' + \frac{x_1 H^E}{RT_2} \left( \frac{dT}{dx_1} \right)_{\sigma} \right) \quad (8)$$

Cuando la ecuación 8 se soluciona para  $g$  y  $g'$  y se tienen los coeficientes de actividad calculados con la ecuación 7, la fracción molar de la fase vapor se calcula según la ecuación 9:

$$y_{i(calc)} = \frac{x_i \gamma_i f_i^o}{P \phi_i} \quad (9)$$

La ecuación 8 está sujeta a la resolución de las ecuaciones 6.1 y 6.2; ecuaciones que pueden ser calculadas con cualquier expresión propuesta en la literatura que cumpla con la regla de Gibbs-Duhem. Si el sistema presenta una alta entropía, se recomienda el uso de funciones que contengan un término residual como UNIQUAC; si es netamente entálpico NRTL, la selección del modelo se realiza de la misma forma que en un modelo termodinámico. En este caso se utilizará la expansión polinómica de Redlich-Kister (1948) modificada con los polinomios flexibles de Legendre (Hillert, 1988), que es ampliamente utilizada en test de consistencia termodinámica porque es adecuada para representar funciones en exceso. La representación de  $g$  está dada por:

$$g = x_1 (1 - x_1) \sum_{k=0}^n a_k L_k \quad (10)$$

Donde  $L_k$  es la expresión fundamental  $(2x_1 - 1)$  elevada al orden  $k$ ;  $a_k$ , el coeficiente del polinomio de Legendre, y  $n$ , el orden del mayor polinomio. El orden de la expansión utilizada en el caso de estudio será el 3.

### Test de consistencia termodinámica

La minimización de la función 8 se realizó en Matlab R2012b. Para el cálculo de la temperatura de saturación se utilizó el desarrollo de la ecuación de Antoine (ecuación 11) de la base de datos propuesta por Yaws (2003; ver tabla 1).

$$\log(P^{sat}) = A - \frac{B}{T + C} \quad (11)$$

Donde  $P^{sat}$  es la presión de saturación dada en mmHg, y  $T$ , la temperatura en °C. Las constantes de Antoine para las especies involucradas en el caso de estudio se observan en la tabla 1.

**Tabla 1.** Datos para el desarrollo del test de consistencia.

Compuesto	A'	B'	C'
Benceno	7.06437	1296.93	229.916
2-Propanol	7.83056	1483.3	217.413

Nota. Datos tomados de Yaws (2003)

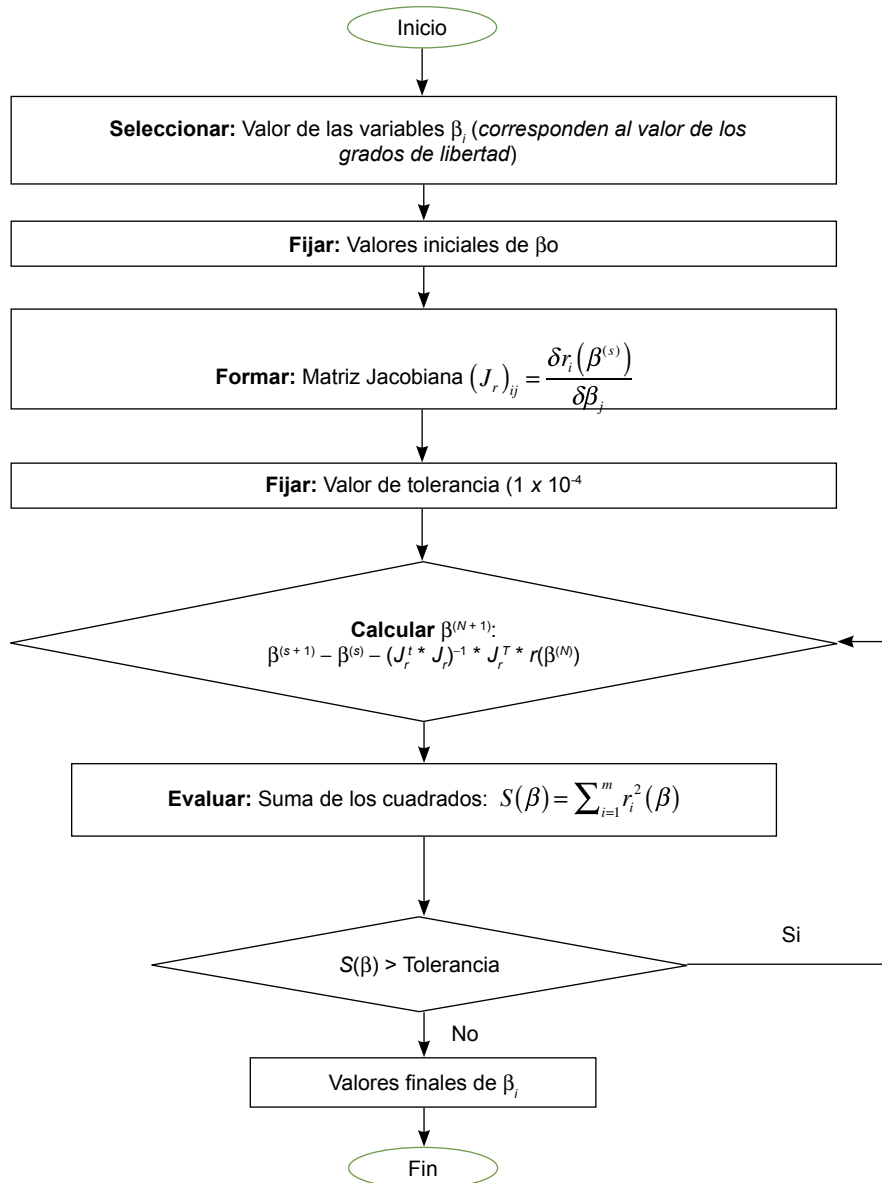
Los cálculos de las entalpías para cada punto se realizaron por medio de una regresión polinómica para cada punto de composición dado, que se muestra en la tabla 2 junto con los datos experimentales para las fracciones molares de benceno.

**Tabla 2.** Datos para el desarrollo del test de consistencia

T, °C'	$x_1$ '	$y_1$ '	$\gamma_1$	$\gamma_2$	H <sup>F</sup> , J/mol
69.5	0.04	0.148	3.488	1.005	468.2589
67.1	0.089	0.262	2.932	1.010	842.4007
65.4	0.142	0.350	2.611	1.024	1092.074
63.9	0.197	0.424	2.402	1.040	1252.424
62.9	0.255	0.469	2.124	1.080	1357.136
61.8	0.335	0.525	1.884	1.141	1438.256
61.0	0.414	0.563	1.675	1.231	1466.027
60.9	0.495	0.600	1.500	1.316	1438.807
60.3	0.566	0.626	1.400	1.476	1362.010
60.2	0.640	0.647	1.283	1.685	1227.367
60.1	0.716	0.674	1.198	1.979	1037.153
60.3	0.797	0.707	1.120	2.463	790.275
63.0	0.942	0.828	1.010	4.466	256.440
64.7	0.976	0.896	0.998	6.069	102.623

Nota. Datos tomados de Nagata (1965).

Los coeficientes de la expansión polinómica de Redlich-Kister para el sistema fueron calculados por medio de regresión de mínimos cuadrados por el algoritmo de Gauss-Newton (Lourakis, 2005) (ver figura 1).

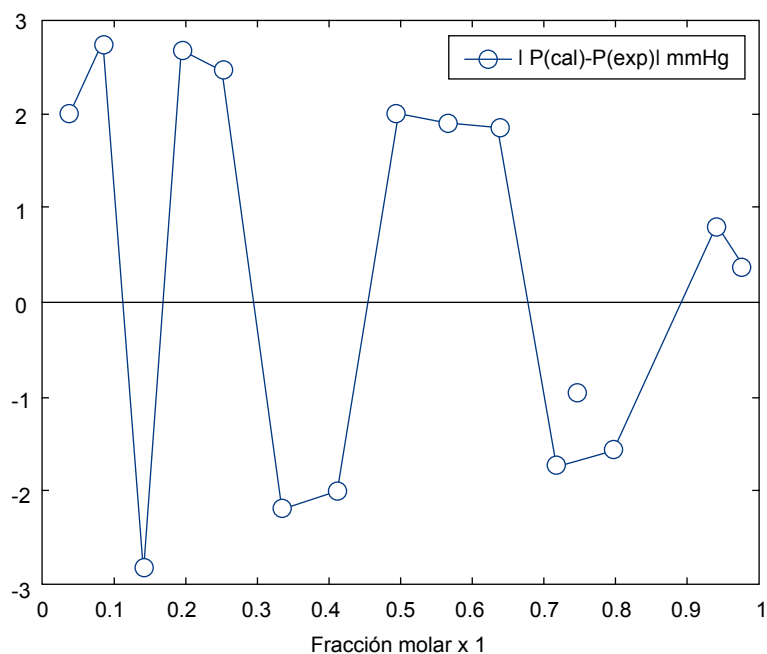


**Figura 1.** Algoritmo para realizar minimización por el método de Gauss-Newton.

En la tabla 3 se encuentran los coeficientes resultado de la minimización. En la figura 2 se muestra la desviación de los datos de presión calculada y experimental.

**Tabla 3.** Coeficientes resultados de la minimización por Gauss-Newton

A0	A1	A2	A3
0.6013	0.0783	0.0967	0.0640



**Figura 2.** Desviación de los datos experimentales y calculados por medio del test de punto.

## CONCLUSIONES

Los datos experimentales evaluados en este estudio fueron consistentes termodinámicamente, cumplieron la condición descrita en las ecuaciones 3.1 y 3.2, pues tuvieron una variación de  $\% \Delta P$  del 0.45 % y una desviación de  $\% \Delta y_1 = 0.0072$ . Esto significa que los datos tratados cumplen con las relaciones básicas termodinámicas en cuanto cumplieron la ecuación de Gibbs-Duhem desarrollada mediante el test de punto, lo que es una representación real y correcta del equilibrio líquido vapor del sistema benceno-2-propanol. Por lo tanto, los datos experimentales evaluados son aptos para ser utilizados en el diseño y simulación de sistemas de separación pertinentes.

## REFERENCIAS

- Christiansen, L., y Fredenslund, A. (1975). Thermodynamic consistency using orthogonal collocation or computation of equilibrium vapor compositions at high pressures. *AIChE Journal*, 21(1), 49-57.
- Faúndez, C., Quiero, F., y Valderrama, J. (2013). Thermodynamic consistency test for binary gas water equilibrium data at low and high pressures. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21(10), 1172-1181.
- Gmehling, J., Onken, U., y Arlt, W. (1977). *Vapor-liquid equilibrium data collection* (Chemistry Data Series, vol. 1). Fránckfort: DECHENA.
- Hillert, M. (1988). Partial Gibbs energies from redlich-kister polynomials. *Thermochimica Acta*, 129(1), 71-75.

- Larsen, B., Rasmussen, P., y Fredenslund, A. (1987). A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26(11), 2274-2286.
- Lourakis, M. (2005). A brief description of the levenberg-marquardt algorithm implemented by levmar. *Foundation of Research and Technology*, 4(1), 1-6.
- Nagata, I. (1965). Vapor-liquid equilibrium data. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 10(2), 106-111.
- Redlich, O., y Kister, A. (1948). Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(2), 345-348.
- Salazar, A., Gaintán, M., y Cismondí, M. (2015). Análisis computacional de consistencia termodinámica de datos de equilibrio entre fases con IPyTherm. En *CAIQ 2015- VII Congreso Argentino de Ingeniería Química, Terceras Jornadas Argentinas de Seguridad de Procesos, CAIQ2015-2JASP*. Congreso llevado a cabo en Bahía Blanca, Argentina.
- Yaws, C. (2003). *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds*. New York: Knovel.