



## Estudio termodinámico de mezclas metanol-agua

### *Thermodynamic study of methanol-water mixtures*

### *Estudo termodinâmico de misturas de metanol-água*

Nilo Rolando Guillén-Mendoza <sup>I</sup>  
[nguillen4186@utm.edu.ec](mailto:nguillen4186@utm.edu.ec)  
<https://orcid.org/0000-0003-0424-9885>

Evelyn Dayana Soledispa-Flores <sup>II</sup>  
[esoledispa6369@utm.edu.ec](mailto:esoledispa6369@utm.edu.ec)  
<https://orcid.org/0000-0002-7168-0264>

Gisela Beatriz Latorre-Castro <sup>III</sup>  
[gisela.latorre@utm.edu.ec](mailto:gisela.latorre@utm.edu.ec)  
<https://orcid.org/0000-0003-0376-8843>

Carlos Antonio Moreira-Mendoza <sup>IV</sup>  
[carlos.moreira@utm.edu.ec](mailto:carlos.moreira@utm.edu.ec)  
<https://orcid.org/0000-0002-1736-3479>

**Correspondencia:** [nguillen4186@utm.edu.ec](mailto:nguillen4186@utm.edu.ec)

Ciencias técnicas y aplicadas  
Artículos de investigación

\***Recibido:** 16 de julio de 2021 \***Aceptado:** 30 de agosto de 2021 \* **Publicado:** 09 de septiembre de 2021

- I. Egresado de la carrera Ingeniería Química, Universidad técnica de Manabí, Portoviejo, Ecuador.
- II. Egresado de la carrera Ingeniería Química, Universidad técnica de Manabí, Portoviejo, Ecuador.
- III. Magíster en Administración Ambiental, Ingeniero Químico, Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Ecuador.
- IV. Magíster en Gestión Ambiental, Ingeniero Químico, Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Ecuador.

## Resumen

En la industria química existen procesos en los que se requiere evaluar el equilibrio líquido-vapor y la composición exacta de los constituyentes, debido a esto los análisis termodinámicos son de fundamental importancia para el desarrollo y diseño de procesos de separación; Para el estudio de equilibrio líquido-vapor de la mezcla binaria metanol-agua a una presión constante de 760 mmHg, se analizaron cinco métodos (NRTL, Van Laar, Wilson, Ideal y Margules) empleando como factor determinante el  $R^2$ . Para la evaluación de cada modelo mencionado y para el cálculo de los coeficientes se utilizó Excel como herramienta estadística; Logrando establecer que el modelo que describe de manera más eficiente el proceso y que se ajustó a los valores experimentales fue el de NRTL con un coeficiente de determinación de 0,9998.

**Palabras clave:** Metanol; mezcla binaria; equilibrio líquido-vapor.

## Abstract

In the chemical industry there are processes in which it is required to evaluate the liquid-vapor balance and the exact composition of the constituents, due to this thermodynamic analyzes are of fundamental importance for the development and design of separation processes; For the liquid-vapor equilibrium study of the binary methanol-water mixture at a constant pressure of 760 mmHg, five methods were analyzed (NRTL, Van Laar, Wilson, Ideal and Margules) using  $R^2$  as a determining factor. For the evaluation of each model mentioned and for the calculation of the coefficients, Excel was used as a statistical tool; Managing to establish that the model that most efficiently describes the process and that adjusted to the experimental values was that of NRTL with a coefficient of determination of 0.9998.

**Keywords:** Methanol; binary mix; liquid-vapor equilibrium.

## Resumo

Na indústria química existem processos em que é necessário avaliar o equilíbrio líquido-vapor e a composição exata dos constituintes, visto que as análises termodinâmicas são de fundamental importância para o desenvolvimento e dimensionamento de processos de separação; Para o estudo do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária de metanol-água a uma pressão constante de 760 mmHg, cinco métodos foram analisados (NRTL, Van Laar, Wilson, Ideal e Margules) utilizando  $R^2$  como fator determinante. Para a avaliação de cada modelo citado e para o cálculo dos

coeficientes, foi utilizado o Excel como ferramenta estatística; Conseguindo estabelecer que o modelo que mais eficientemente descreve o processo e que se ajustou aos valores experimentais foi o do NRTL com coeficiente de determinação de 0,9998.

**Palavras-chave:** Metanol; mistura binária; equilíbrio líquido-vapor.

## Introducción

El metanol es un alcohol incoloro, higroscópico y tiene un punto de ebullición de 64.7°C, alrededor de 35°C más bajo que el punto de ebullición del agua con la que es miscible (Fieser, 2004). Este alcohol de un sólo átomo de carbono es un disolvente volátil y un combustible ligero, pero muy tóxico e inflamable.

La destilación como método de separación de mezclas alcohólicas es un proceso complicado, sobre todo en presencia de agua. Debido a que el agua es un compuesto polar, la mezcla de alcoholes forma diversos azeótropos los cuales dificultan la separación de estas sustancias. Numerosos autores han propuesto métodos de destilación para mezclas alcohólicas que involucran extracción o reacción sin embargo éstos suelen presentar complicaciones, además, la gran mayoría de trabajos han sido realizados por métodos analíticos o por simulación, faltando mucha experimentación que realizar en este campo. (Meirelles, Weiss, & Herfurth, 1992).

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. (Parra & Morales, 2017).

En el presente trabajo se realizó una comparación de la estimación de la consistencia termodinámica de datos de equilibrio líquido-vapor que corresponden al sistema metanol-agua a presión constante, que son utilizados en los cálculos de los procesos de destilación alcohólica y

entre los modelos de Van Laar, Wilson, Ideal, Margules y NRTL, se determinó el modelo que mejor describe el equilibrio termodinámico para dicha mezcla binaria.

### Materiales y métodos

Los datos de equilibrio, constantes y parámetros utilizados para esta mezcla binaria, se obtuvieron de varias fuentes bibliográficas.

El ajuste hecho para los diferentes métodos de correlación o también llamados modelos de actividad se los realizó en Excel, teniendo como parámetro de ajuste  $Y_1$  (fracción molar en vapor). Las propiedades termodinámicas a una presión constante, fueron calculadas con datos experimentales empleando la ecuación de Antoine.

$$\text{Log}_{10} P = A - \frac{B}{C + T}$$

Donde A, B y C, son constantes de la ecuación de Antoine.

En la tabla 1, se detalla cada uno de los modelos empleados para el ajuste de la mezcla binaria metanol-agua.

Dichos modelos mencionados son el resultado de ajustes matemáticos de los datos experimentales disponibles, con los cuales se calculó el coeficiente de correlación ( $r^2$ ) con el objetivo de saber cuál de los modelos mencionados describe mejor el comportamiento termodinámico de la mezcla binaria de metanol – agua.

**Tabla 1:** Ecuaciones para determinar los coeficientes de actividad según los diferentes modelos.

Modelo	Ecuaciones
Ideal	$P_i = X_i * \gamma_i * P_i^0$
Margules	$\ln \gamma_1 = X_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})X_1]$
	$\ln \gamma_2 = X_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})X_2]$
Van Laar	$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}X_2^2}{\left(\frac{A_{12}}{A_{21}}X_1 + X_2\right)^2}$

	$\ln \gamma_2 = \frac{A_{21} X_1^2}{\left( \frac{A_{12}}{A_{21}} X_2 + X_1 \right)^2}$
--	--

Wilson	$\ln \gamma_1 = - \ln(X_1 + X_2 A_{12}) + X_2 \left[ \frac{A_{12}}{X_1 + X_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{X_2 + X_1 A_{21}} \right]$
	$\ln \gamma_2 = - \ln(X_2 + X_1 A_{21}) - X_1 \left[ \frac{A_{12}}{X_1 + X_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{X_2 + X_1 A_{21}} \right]$
NRTL	$\ln \gamma_1 = X_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{X_1 + X_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(X_2 + X_1 G_{12})^2} \right]$
	$\ln \gamma_2 = X_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{X_2 + X_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(X_1 + X_2 G_{21})^2} \right]$

La ecuación empleada para la determinación del modelo de actividad que se ajusta a los datos de literatura es la del coeficiente de determinación también conocido como  $R^2$  se presenta a continuación.

$$R^2 = \frac{SCReg}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT}$$

Donde:

$R^2$  es el coeficiente de determinación

$SCR_{eg}$  es la suma de cuadrados de la regresión

$SCT$  es la suma de cuadrados total

$SCE$  es la suma de cuadrados residual

### Parámetros y constantes de la mezcla binaria metanol-agua

**Tabla 2:** Constantes de la ecuación de Antoine

Sustancia	A	B	C
Metanol	7.87863	1473.11	230.00
Agua	7.96681	1668.21	228.00

Fuente: Felder & Rousseau, (2009)

**Tabla 3:** Parámetros de interacción binaria del sistema metanol-agua.

<b>Margules</b>	A <sub>12</sub>	0,7923
	A <sub>21</sub>	0,5434
<b>Van Laar</b>	A <sub>12</sub>	0,8041
	A <sub>21</sub>	0,5619
<b>Wilson (cal/mol)</b>	(λ <sub>12</sub> - λ <sub>11</sub> )	82,9876
	(λ <sub>21</sub> - λ <sub>22</sub> )	520,6458

Fuente: Gmehling & Onken, (1977)

**Tabla 4:** Constantes para modelos de correlación NRTL y Wilson del sistema binario metanol-agua.

	WILSON	NRTL		
Sistema	volumen molar [cm <sup>3</sup> /mol]	g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> [cal/mol]	g <sub>21</sub> -g <sub>11</sub> [cal/mol]	A
Metanol	40.73	-253,88	845,21	0,2994
Agua	18.07			

Fuente: Smith, Van Ness, & Abbott, (2001)

## Resultados y análisis

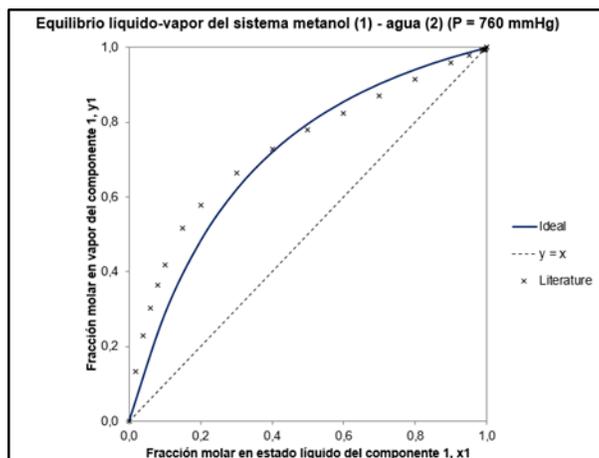
Los modelos de actividad utilizados describen el comportamiento termodinámico de soluciones acuosas, aplicando al equilibrio líquido vapor en disoluciones binarias.

### Modelo de actividad Ideal

Para el cálculo de los parámetros de ajuste de este modelo se obtuvieron las presiones parciales de los componentes con la ecuación de Raoult modificada y con las constantes de Antoine, las cuales permitieron encontrar las fracciones molares en vapor del componente ( $Y_1$ )

El desarrollo en la herramienta Excel se presenta en la Tabla 5 de los anexos y en la Gráfica 1 se encuentra el ajuste comparado con los datos de la literatura (Edward, 2003).

**Gráfica 1:** Equilibrio líquido-vapor del sistema metanol (1) - agua (2) del modelo de actividad Ideal



Fuente: Los autores.

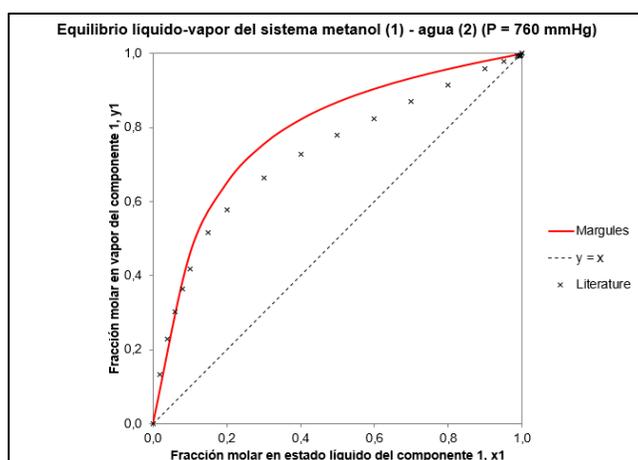
El ajuste de este modelo de actividad arrojó como resultado un coeficiente de determinación igual a 0,968593444 (Tabla 10)

## Modelos de actividad Margules y Van Laar

Para el desarrollo de estos modelos se realizó el cálculo de los parámetros de ajustes que son los coeficientes de actividad  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , los mismos que conllevan a la determinación de las presiones del sistema y las fracciones molares de vapor.

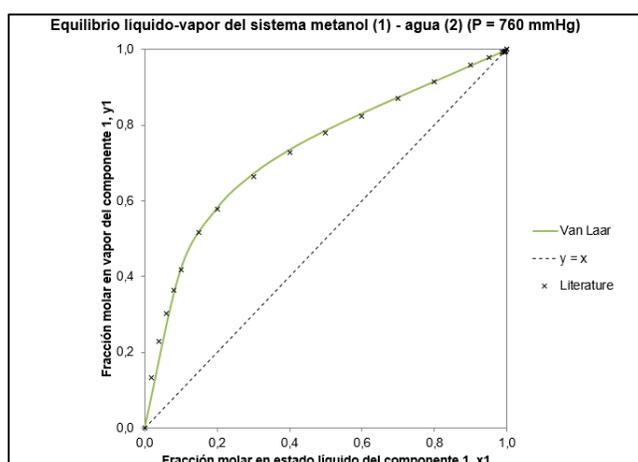
El desarrollo en la herramienta Excel se presenta en la *Tabla 6* y *Tabla 7* de los anexos y en las *Gráfica 2* y *Gráfica 3* se encuentran los ajustes comparados con los datos de la literatura.

**Gráfica 2:** Equilibrio líquido-vapor del sistema metanol (1) - agua (2) del modelo de actividad Margules



**Fuente:** Los autores.

**Gráfica 3:** Equilibrio líquido-vapor del sistema metanol (1) - agua (2) del modelo de actividad Van Laar



**Fuente:** Los autores.

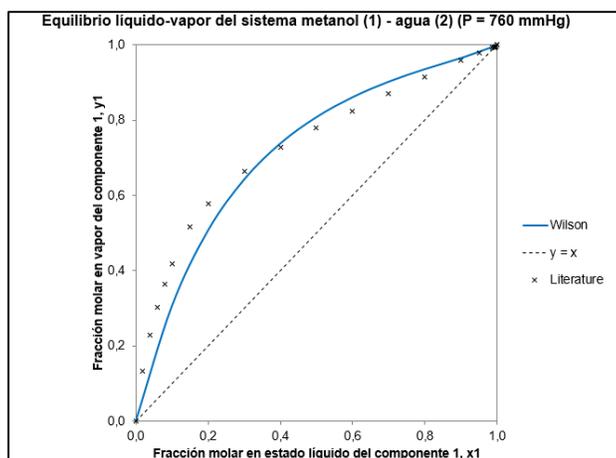
El ajuste de estos modelos de actividad arrojó como resultado un coeficiente de determinación igual a 0,949862008 Margules y 0,999727519 Van Laar. Véase en la *Tabla 10*.

### Modelo de actividad Wilson

Para la aplicación de este modelo se usó la herramienta Excel para el cálculo de los parámetros de ajuste  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ . Con los datos de las constantes presentados en la *Tabla 2* y *Tabla 3*.

En la *Tabla 8* se presenta el desarrollo del modelo aplicando la herramienta estadística Excel, así como también en la *Gráfica 4* el modelo ajustado en comparación con los datos de literatura (*Tabla 4*).

**Gráfica 4:** Equilibrio líquido-vapor del sistema metanol-agua del modelo de actividad Wilson



**Fuente:** Los autores.

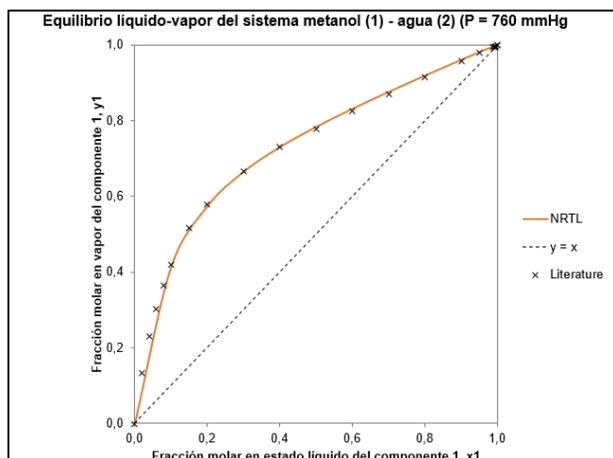
El coeficiente de determinación para el modelo de Wilson es 0,977612253 (*Tabla 10*).

### Modelo de actividad NRTL

NRTL al igual que los otros modelos empleados, busca el cálculo de los coeficientes de actividad, con ayuda de las constantes ( $g_{12}$ - $g_{22}$ ) y ( $g_{21}$ - $g_{11}$ ), adicionalmente este método utiliza una constante ( $\alpha$ ) para mezclas binarias haciendo este modelo más eficaz (*Tabla 3*).

En la *Tabla 9* se presenta el desarrollo del modelo aplicando la herramienta estadística Excel, así como también en la *Gráfico 5* el ajuste de los datos.

**Gráfica 5:** Equilibrio líquido-vapor del sistema metanol-agua del modelo de actividad NRTL



**Fuente:** Los autores.

El coeficiente de determinación en este modelo arrojó como resultado 0,99981975 (Tabla 10).

**Tabla 10:** Resultados del coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de los diferentes modelos de actividad empleados

MODELOS DE ACTIVIDAD	$R^2$
IDEAL	0,968593444
VAN LAAR	0,999727519
MARGULES	0,949862008
WILSON	0,977612253
NRTL	0,99981975

**Fuente:** Los autores.

El ajuste realizado con los modelos antes expuestos nos detalla que el mejor método de correlación es el modelo NRTL, puesto que deja un margen de error del 0,02% con respecto a los datos de equilibrio del sistema líquido vapor de las mezclas empleadas. El segundo modelo de actividad que se ajusta es el modelo de Van Laar.

La ecuación NRTL no presenta ventajas sobre Van Laar, sin embargo, proporciona una buena representación de los datos experimentales si se obtienen cuidadosamente los parámetros ajustables.

La principal limitación de los otros modelos que evalúan el coeficiente de actividad en la fase líquida es la incapacidad para manejar los sistemas en los que la fase líquida está compuesta por dos líquidos inmiscibles.

EL modelo NRTL se ajusta a los datos disponibles mucho más que los otros modelos; debido a la ventaja de poder combinar las ecuaciones de Van Laar y Wilson. Sus parámetros son dependientes de la temperatura y hacen que la misma sea flexible y aplicable a muchos casos. Corroborando lo planteado por (Herrera Calderón & Beltrán Herrera, 2012) en su investigación donde establecen que el modelo NRTL describe el comportamiento de una mezcla binaria, pudiendo realizar una buena simulación con datos experimentales.

### **Conclusiones**

Para el sistema metanol-agua a presión 760 mmHg, se determinó mediante los datos obtenidos bibliográficamente, el coeficiente de correlación por los métodos: NRTL, Van Laar, Wilson, Ideal y Margules, modelos que pretenden establecer correlaciones que predigan la composición real de la solución y el comportamiento de las mismas. Estos modelos termodinámicos se aplican a situaciones no ideales (es decir, lo más pegado a lo que nos encontraremos en la realidad, en un experimento, trabajo, proyecto, estudio, entre otros).

Producto del estudio de los cinco modelos aplicados se demuestra que NRTL es el modelo de actividad que más se ajusta a la curva generada por los datos de equilibrio líquido-vapor debido a que éste presenta un coeficiente de correlación mayor al de los otros modelos aplicados.

El coeficiente de correlación es un parámetro que permite validar los resultados de simulaciones de procesos a partir de parámetros termodinámicos, y de esta manera se puede definir técnicamente con mayor apego a la realidad si un proceso de purificación puede o no lograr la pureza deseada para un producto en particular.

La importancia de encontrar; parámetros termodinámicos, concentraciones y demás radica que en la industria química existen aplicaciones en las que se requiere evaluar el equilibrio líquido-vapor y la composición exacta de los constituyentes que forman mezclas no ideales. La principal razón de la exactitud requerida se debe a que alguno de los componentes puede ser una impureza que altere las características de calidad de un producto. Una ligera variación en la composición de una impureza a niveles de partes por millón o incluso partes por billón puede ser motivo para determinar que un proceso de purificación (destilación, absorción, extracción líquido-líquido) no sea técnicamente factible.

## Referencias

1. Edward, W. (2003). INTERNATIONAL CRITICAL TABLES OF NUMERICAL DATA, PHYSICS, CHEMISTRY AND TECHNOLOGY. New York: McGraw-Hill.
2. Felder, R. M., & Rousseau, R. W. (2009). Principios elementales de los procesos químicos (3era ed.). Limusa Wiley.
3. Fieser, L. (2004). Experimentos de química orgánica. España: Reverte, S.A.
4. Gmehling, J., & Onken, U. (1977). Vapor-Liquid equilibrium data collection. DECHEMA Chemistry data series (Vol. 1). Frankfurt.
5. Herrera Calderón, M., & Beltrán Herrera, J. C. (2012). Uso de coeficientes de actividad experimentales a dilución infinita para validar simulaciones de procesos. Tecnología, Ciencia, Educación.
6. Meirelles, A., Weiss, S., & Herfurth, H. (1992). Ethanol dehydration by extractive distillation. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 181-188. doi:10.1002/jctb.280530213
7. Parra Medina, M., & Morales Hernández, Y. (2017). Test de consistencia termodinámica para equilibrios líquido-vapor isobáricos de mezclas binarias. Semilleros Formación Investigativa, 3, 61-68.
8. Perry, R., Green, D., & Maloney, J. (1998). Manual del Ingeniero Químico (6ta ed., Vol. I). Colombia: McGraw-Hill.
9. Poling, B., Prausnitz, J., & O'Connell, J. (2011). The properties of gases and liquids (5th ed.). New York: McGraw Hill.
10. Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2001). Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. (6th ed.). New York.

© 2021 por los autores. Este artículo es de acceso abierto y distribuido según los términos y condiciones de la licencia Creative Commons

Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional (CC BY-NC-SA 4.0)

(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>)