

Ing. Federico G. Salazar
correo@fsalazar.bizland.com

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO

CAPÍTULO II. SISTEMAS NO IDEALES

2. EQUILIBRIO MULTICOMPONENTE LÍQUIDO-VAPOR

Contenido

- 8. Modelos para evaluar Coeficientes de Actividad en sistemas multicomponentes: Wilson
- 9. Método UNIFAC
- 10. Estimación comparada de puntos de Equilibrio Líquido Vapor
- 11. Gráficas de Equilibrio Líquido Vapor utilizando el Modelo

8. MODELO DE WILSON MULTICOMPONENTE.

$$\frac{G^E}{R \cdot T} = - \sum_{i=1}^N x_k \cdot \ln \left(\sum_{j=1}^N x_j \cdot A_{i,j} \right) \quad \text{Ec. 14.1}$$

Resolviendo para Evaluar el Coeficiente de Actividad:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{k=1}^N x_k \cdot A_{i,j} \right) - \sum_{k=1}^N \frac{x_k \cdot A_{k,i}}{\sum_{j=1}^N x_j \cdot A_{k,j}} \quad \text{Ec. 14.2}$$

$$\begin{aligned} \text{para } i = j & \quad A_{i,j} = 1 \\ \text{para } i \neq j & \quad A_{i,j} = \frac{V_j}{V_i} \cdot \exp \left(\frac{-\alpha_{i,j}}{R \cdot T} \right) \end{aligned} \quad \text{Ec. 14.3}$$

donde V_j y V_i corresponden a los volúmenes molares, la temperatura del sistema, para líquidos puros
 $\alpha_{i,j}$ es una constante independiente de la composición y temperatura.

Ilustración. Para el sistema Acetona / Agua / Metanol, se desea aplicar el Modelo Wilson para evaluar los Coeficientes de Actividad.

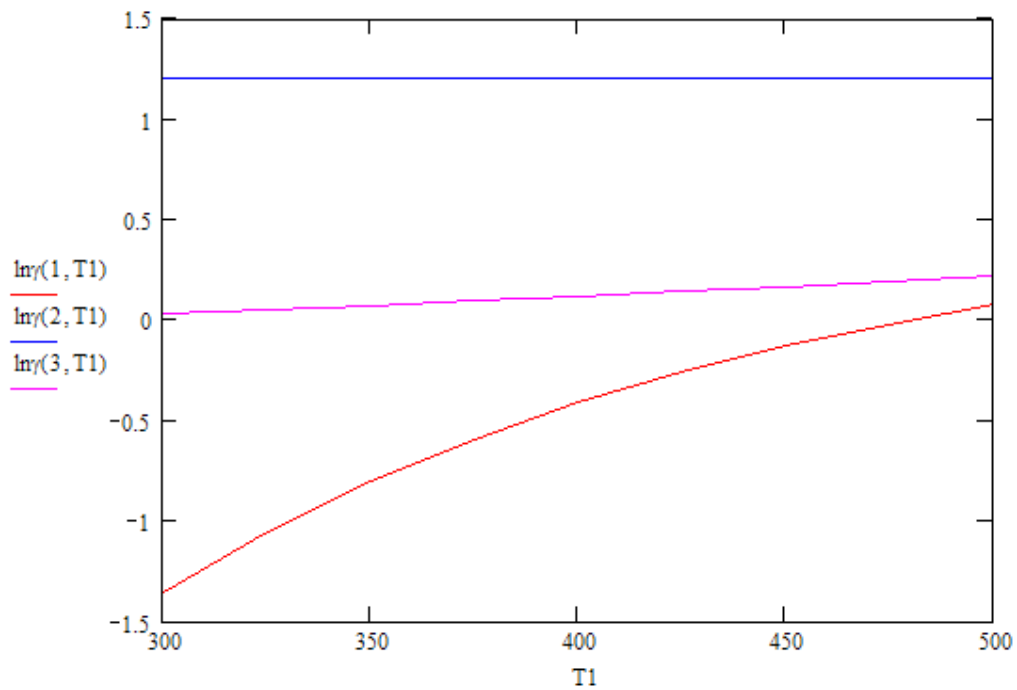
$$T := 300 \cdot ^\circ\text{K} \quad V := \begin{pmatrix} 74.05 \\ 18.07 \\ 40.73 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad \alpha := \begin{pmatrix} 0 & 292.66 & -170.18 \\ 1445.26 & 0 & 1351.90 \\ 594.18 & 775.48 & 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Asumiendo una composición de mezcla líquida constante:

$$x := \begin{pmatrix} 0.35 \\ 0.30 \\ 0.25 \end{pmatrix} \quad \lambda(i, j, T) := \frac{V_j}{V_i} \cdot \exp \left(\frac{-\alpha_{i,j}}{R \cdot T} \right)$$

$$\ln \gamma(i, T) := 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^3 x_j \cdot \lambda(i, j, T) \right) - \sum_{k=1}^3 \frac{x_k \cdot \lambda(k, i, T)}{\sum_{j=1}^3 x_j \cdot \lambda(k, j, T)}$$

T1 := 300-°K, 325-°K.. 500-°K



9. EL MODELO DE UNIFAC.

Este modelo constituye actualmente el método estandarizado más conveniente para evaluar los coeficientes de actividad en mezclas líquidas y a partir de su estimación predecir el Equilibrio Líquido Vapor, para sistemas de comportamiento no ideal.

Desarrollado por Abrams y Prauznitz en 1975, toma en cuenta las interacciones intermoleculares y la forma y tamaño de la molécula de cada componente del sistema y es especialmente adecuado para evaluar el comportamiento de soluciones conformadas por compuestos orgánicos.

Se basa en el concepto de que en una mezcla líquida, las propiedades de la solución están determinadas por las propiedades de las especies presentes no consideradas como estructuras moleculares integradas sino como la relación e interacción de grupos funcionales determinados que estructuran cada molécula en la solución.

Por otra parte, el coeficiente de actividad se evalúa en términos de la Energía Libre en Exceso, es decir, la energía "extra" de la solución que la hace no ideal. Y a su vez, el coeficiente de actividad es un reflejo de esa no idealidad.

Se define por la expresión:

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{d}{dn_i} \frac{G^E}{RT} \right)_{P, T, n_j} \quad \text{Ec. 15.1}$$

donde se puede evaluar el coeficiente de actividad a partir del cambio de la energía libre en exceso de la solución al variar la concentración de la especie i manteniendo constantes la presión y temperatura del sistema y las concentraciones de las demás especies.

La ecuación para estimar la desviación de la idealidad en el equilibrio que propone el modelo UNIFAC es la siguiente:

$$\frac{G^E}{R \cdot T} = G^{comb} + G^{resid} \quad \text{Ec. 15.2}$$

en donde G^{comb} corresponde a la Energía Combinatoria debida a la forma y tamaño molecular y G^{resid} corresponde a la Energía Residual ocasionada por las interacciones moleculares.

Lo anterior nos lleva a la definición de los Coeficientes de Actividad evaluados por UNIFAC por la expresión:

$$\ln \gamma_i = (\ln \gamma_i)^{comb} + (\ln \gamma_i)^{resid} \quad \text{Ec. 15.3}$$

Ambas energías, combinatoria y residual, son evaluadas a través del uso de parámetros específicos para cada especie presente definidos por UNIFAC a través del volumen molecular relativo v_j ; el área molecular relativa q_j y tomado en consideración el parámetro de interacción $a_{j,j}$ evaluado en forma binaria entre especies.

Estos parámetros se obtienen al definir las unidades funcionales que conforman una molécula y que interactúan entre sí confiriendo las características propias de cada especie química. A cada unidad funcional se le asocia un volumen relativo (R_k) y un área superficial relativa (Q_k), y se considera además, el efecto energético de asociación entre ellas.

Los grupos funcionales del Método UNIFAC tienen similitud con los grupos funcionales de la química orgánica. Se definen en base a los mismos criterios: alcanos, alquenos, aromáticos, etc y se han agregado otros grupos específicos como los halogenuros, sulfuros, etc. totalizando 50 grupos principales, cada uno de ellos identificado por un número principal NP del 1 a 50.

A su vez, cada grupo principal está subdividido en subgrupos funcionales en base al grado de sustitución y tipo de enlace del carbono que lo integra. Se han determinado 108 subgrupos, identificados numéricamente NS del 1 a 108.

Se muestran algunos ejemplos de grupos principales y subgrupos.

NP	NS	Grupo	Compuesto	Fórmula
1	ALCANO	1	CH ₃ Etano	CH ₃ -CH ₃
		2	CH ₂ n-Butano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
		3	CH Isobutano	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₃
		4	C Isopentano	CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -CH ₃
13	ETER	24	CH ₃ O Metil tert-Butil Eter	CH ₃ O-C(CH ₃) ₃
		25	CH ₂ O Etil Eter	CH ₃ -CH ₂ O-CH ₂ -CH ₃
		26	CHO Iso propil fenil eter	(CH ₃) ₂ -CHO 
		27	FCH ₂ O Tetrahidrofurano	

"UNIFAC3.BMP"

TABLAS DE CONSTANTES UNIFAC EN EXCEL

UNIFAC: VOLUMEN Y AREA SUPERFICIAL		Alcano				Alqueno				Aromatico							
GRUPO PRINCIPAL		1				2				3				4			
GRUPO SECUNDARIO		CH3	CH2	CH	E	CH=CH	CH=CH	CH=C	CH=C	C=C	ACH	AC	ACCH	ACCH	ACCH	CH	
VOLUMEN R		0.9011	0.6744	0.4469	0.2195	1.3454	1.1167	1.1173	0.8896	0.6605	0.5313	0.3652	1.2663	1.0396	0.8121	1.0	
AREA SUPERFICIAL Q		0.8493	0.5403	0.2280	0.0000	1.1760	0.8670	0.9880	0.6793	0.4850	0.4000	0.1200	0.9680	0.8600	0.3480	1.2	
SUSTANCIAS SELECCIONADAS																	
1,2-Dimethoxyethane			2														
2,2,4-Trimethylpentane		5	1	1	1												
Acetaldehyde		1															
Acetic Acid		1															
Acetone		1															
Acetonitrile																	
Aniline											5						
Benzaldehyde											5	1					
Benzene																	
Benzyl Alcohol											5			1			
Bromobenzene											5	1					

[Descargar archivo](#)

VLECALC SOFTWARE

VLECalc Version 1.3

VLECalc is a tool for chemists and engineers who develop chemical manufacturing processes that use organic chemicals and solvents. It can estimate the vapor pressure and boiling point of a mixture containing up to 6 components. It can simulate a simple batch distillation/solvent replacement operation. Either UNIFAC or NRTL thermodynamics may be used. Calculation results are captured by Microsoft Excel 97. An Excel database of commonly used chemicals/solvents is included. A full description with screen shots is available at <http://www.vlecalc.org>

SPECIFICATION

Publisher Name	William D. Kostets
Publisher E-Mail	wkostets@vlecalc.org
Platforms	Windows 95/98/ME/2000/XP
File Size	2177 KB
File Date	9/4/2001
License	Freeware
Price	\$0
Expires on	
Expires info	
Install-Uninstall	
Record Update	27/5/2001

[Descargar software](#)

PROCEDIMIENTO PARA EVALUAR COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Sobre la base de los criterios descritos, para evaluar los coeficientes de actividad en una mezcla no ideal por el Método UNIFAC se siguen los siguientes pasos:

1. Para el sistema dado, se procede a descomponer cada especie presente en sus respectivos grupos funcionales
2. Se determinan los parámetros de área y volumen y los parámetros de interacción energética de todos los grupos funcionales para cada especie en la mezcla
3. Se determinan la frecuencia de cada uno de estos parámetros.
4. Se aplican una serie de fórmulas de mezclado que relacionan los parámetros individuales para establecer relaciones entre las especies presentes
5. Se evalúa la parte combinatoria y la residual para obtener los valores de los coeficientes de actividad

[Consultar el método y parámetros en: VLECalc. En: <http://www.vlecalc.org/>]

Ilustración. Evaluar los coeficientes de Actividad para una mezcla de n-Hexano (1) / Etanol (2) / Metilciclopentano (3) / Benceno (4)

$$T := 334.85 \quad \leftarrow \text{temperatura de mezcla}$$

$$x := \begin{pmatrix} 0.162 \\ 0.068 \\ 0.656 \\ 0.114 \end{pmatrix} \quad \leftarrow \text{composición de mezcla}$$

$$i := 1..4 \quad \leftarrow \text{número de componentes}$$

$$j := 1..4$$

Fórmulas moleculares de los componentes del sistema en base a los grupos funcionales:



Parámetros de las sustancias puras:

CH3 CH2 CH ACH OH	$R := \begin{pmatrix} 0.9011 \\ 0.6744 \\ 0.4469 \\ 0.5313 \\ 1.0000 \end{pmatrix}$	$Q := \begin{pmatrix} 0.848 \\ 0.540 \\ 0.228 \\ 0.400 \\ 1.200 \end{pmatrix}$	$k := 1..5$ $l := 1..5$ \leftarrow contadores de los grupos funcionales
-------------------------------	---	--	--

Parámetros de las sustancias en mezcla.

CH3 CH2 CH ACH OH	$v := \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 & 0 \\ 4 & 1 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	Matriz de frecuencia de grupos secundarios:
-------------------------------	--	---

		CH3	CH2	CH	ACH	OH	
CH3	$\alpha :=$	0	0	0	61.13	986.5	Matriz de parámetros de energía
CH2		0	0	0	61.13	986.5	
CH		0	0	0	61.13	986.5	
ACH		-11.12	-11.12	-11.12	0	636.1	
OH		156.4	156.4	156.4	89.6	0	

Evaluación de los parámetros de mezcla:

Los **volúmenes moleculares relativos** son valores ponderados en la frecuencia de presencia y volumen de cada estructura funcional

$$r_i := \sum_k v_{k,i} \cdot R_k \quad r = \begin{pmatrix} 4.5 \\ 2.575 \\ 4.046 \\ 3.188 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 15.4}$$

Las **áreas moleculares relativas** son valores ponderados en la frecuencia de presencia y rea de cada estructura funcional

$$q_i := \sum_k v_{k,i} \cdot Q_k \quad q = \begin{pmatrix} 3.856 \\ 2.588 \\ 3.236 \\ 2.4 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 15.5}$$

El **volumen fraccional evaluado en reparto** sobre la concentración de cada especie y el volumen molecular relativo

$$J_i := \frac{r_i}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad J = \begin{pmatrix} 1.147 \\ 0.657 \\ 1.032 \\ 0.813 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 15.6}$$

El **área fraccional evaluada en reparto** sobre la concentración de cada especie y el área molecular relativa

$$L_i := \frac{q_i}{\sum_j q_j \cdot x_j} \quad L = \begin{pmatrix} 1.206 \\ 0.809 \\ 1.012 \\ 0.751 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 15.7}$$

El **área parcial por grupo estructural** clasificado:

$$G_{k,i} := v_{k,i} \cdot Q_k \quad G = \begin{pmatrix} 1.696 & 0.848 & 0.848 & 0 \\ 2.16 & 0.54 & 2.16 & 0 \\ 0 & 0 & 0.228 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2.4 \\ 0 & 1.2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 15.8}$$

El área relativa por especie:

$$\theta_k := \sum_i G_{k,i} \cdot x_i \quad \theta = \begin{pmatrix} 0.889 \\ 1.804 \\ 0.15 \\ 0.274 \\ 0.082 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 15.9}$$

La energía funcional de mezcla:

$$\Gamma_{k,l} := \exp\left(\frac{-\alpha_{k,l}}{T}\right) \quad \Gamma = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0.833 & 0.053 \\ 1 & 1 & 1 & 0.833 & 0.053 \\ 1 & 1 & 1 & 0.833 & 0.053 \\ 1.034 & 1.034 & 1.034 & 1 & 0.15 \\ 0.627 & 0.627 & 0.627 & 0.765 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 15.10}$$

La energía "parcial molar" por especie:

$$s_{k,i} := \sum_l G_{l,i} \cdot \Gamma_{l,k} \quad s = \begin{pmatrix} 3.856 & 2.14 & 3.236 & 2.481 \\ 3.856 & 2.14 & 3.236 & 2.481 \\ 3.856 & 2.14 & 3.236 & 2.481 \\ 3.213 & 2.075 & 2.696 & 2.4 \\ 0.203 & 1.273 & 0.17 & 0.359 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 15.11}$$

La energía de mezcla por especie se obtiene al ponderar por composición de mezcla la energía "parcial molar":

$$\eta_k := \sum_i s_{k,i} \cdot x_i \quad \eta = \begin{pmatrix} 3.176 \\ 3.176 \\ 3.176 \\ 2.704 \\ 0.272 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 15.12}$$

Finalmente, para cada fracción, **Coefficiente de actividad residual**:

$$\ln \gamma_{R_i} := q_i \cdot (1 - \ln(L_i)) - \sum_k \left(\theta_k \cdot \frac{s_{k,i}}{\eta_k} - G_{k,i} \cdot \ln\left(\frac{s_{k,i}}{\eta_k}\right) \right) \quad \ln \gamma_R = \begin{pmatrix} 0.045 \\ 1.933 \\ 0.038 \\ 0.231 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 15.13}$$

Coefficiente de actividad combinatorio:

$$\ln \gamma_{C_i} := 1 - J_i + \ln(J_i) - 5 \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln\left(\frac{J_i}{L_i}\right) \right) \quad \ln \gamma_C = \begin{pmatrix} 0.014 \\ 0.187 \\ 2.471 \times 10^{-3} \\ 0.019 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 15.14}$$

Coefficiente de Actividad en mezcla UNIFAC

$$\ln \gamma_i := \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\gamma_i := \exp(\ln \gamma_i)$$

$$\ln \gamma = \begin{pmatrix} 0.059 \\ 2.119 \\ 0.04 \\ 0.251 \end{pmatrix}$$

Ec. 15.15

Resultados:

$$T = 334.85$$

n-Hexano
Etanol
Metilciclopentano
Benceno

$$x = \begin{pmatrix} 0.162 \\ 0.068 \\ 0.656 \\ 0.114 \end{pmatrix}$$

$$\gamma = \begin{pmatrix} 1.061 \\ 8.326 \\ 1.041 \\ 1.285 \end{pmatrix}$$

$$\sum_i x_i \cdot \ln \gamma_i = 0.209$$

$$\sum_i x_i \cdot \gamma_i = 1.568$$

10. Estimación comparada de puntos de Equilibrio Líquido Vapor

Para estimar puntos de equilibrio en mezclas multicomponentes se puede hacer una aproximación desde la Ecuación de Raoult para sistemas ideales en sus dos fases:

$$y_i \cdot P = x_i \cdot P_{sat,i} \tag{Ec. 16.1}$$

en la cual se relacionan las composiciones de fase líquida y vapor, con la presión del sistema y su temperatura, a través de la expresión de presión de vapor en saturación.

Una segunda aproximación para estimar el equilibrio LV es considerar la fase vapor como ideal y la fase líquida como no ideal, incorporando los coeficientes de actividad en mezcla, a través de la Ecuación de Raoult Modificada:

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_{sat,i} \tag{Ec. 16.2}$$

en donde γ_i es el coeficiente de actividad en mezcla, evaluado por medio de cualquiera de los métodos anteriormente propuestos.

Una tercera alternativa es considerar ambas fases no ideales, incorporando para la fase vapor el coeficiente de fugacidad de cada sustancia:

$$y_i \cdot \phi_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_{sat,i} \tag{Ec. 16.3}$$

en donde ϕ_i es el coeficiente de fugacidad para cada sustancia de la mezcla.

Finalmente, una cuarta alternativa es considerar de nuevo ambas fases no ideales, incorporando el coeficiente de actividad para la fase líquida y el coeficiente PHI de fugacidad para la fase vapor:

$$y_i \cdot \Phi_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_{sat,i} \quad \text{Ec. 16.4}$$

en donde Φ_i es el coeficiente PHI de fugacidad en mezcla para cada sustancia presente.

Ilustración. Para el sistema binario etanol (1) / benceno (2) a 45C, con una composición de etanol en el líquido del 51.99% molar, determinar las condiciones de equilibrio para ese sistema.

Constantes de Antoine k := 1..2
j := 1..2
i := 1..2

$$\text{antA} := \begin{pmatrix} 16.6758 \\ 13.8594 \end{pmatrix} \quad \text{antB} := \begin{pmatrix} 3674.49 \\ 2773.78 \end{pmatrix} \quad \text{antC} := \begin{pmatrix} 226.45 \\ 220.07 \end{pmatrix}$$

T := 45 + 273.15 Psat(j, T) := exp $\left[\text{antA}_j - \frac{\text{antB}_j}{(T - 273.15) + \text{antC}_j} \right]$ · kPa Psat(j, T) =

x₁ := 0.5199 x₂ := 1 - x₁

23.087
29.817

 kPa

Para esta temperatura del coeficientes de actividad en mezcla por el método UNIFAC son:

$$\gamma_1 := 1.3987 \quad \gamma_2 := 1.7065$$

Para esta temperatura los coeficientes viriales en mezcla son:

$$B := \begin{pmatrix} -1.0907 \cdot 10^3 & -1.2304 \cdot 10^3 \\ -1.2304 \cdot 10^3 & -1.2729 \cdot 10^3 \end{pmatrix} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\delta_{i,j} := 2 \cdot B_{i,j} - B_{i,i} - B_{j,j} \quad \delta = \begin{pmatrix} 0 & -97.2 \\ -97.2 & 0 \end{pmatrix} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Coefficientes de fugacidad como funciones:

$$\phi_1(T, P, y) := \exp \left[\frac{P}{R_g \cdot T} \cdot \left[B_{1,1} + (1 - y)^2 \cdot \delta_{1,2} \right] \right]$$

$$\phi_2(T, P, y) := \exp \left[\frac{P}{R_g \cdot T} \cdot \left[B_{2,2} + (y)^2 \cdot \delta_{1,2} \right] \right]$$

Coefficientes PHI de fugacidad como funciones:

$$\Phi_1(T, P, y) := \exp \left[\frac{B_{1,1} \cdot (P - P_{sat}(1, T)) + P \cdot \left[(1 - y)^2 \cdot \delta_{1,2} \right]}{R_g \cdot T} \right]$$

$$\Phi_2(T, P, y) := \exp\left[\frac{B_{2,2} \cdot (P - P_{\text{sat}}(2, T)) + P \cdot [(y)^2 \cdot \delta_{1,2}]}{R_g \cdot T}\right]$$

Ecuación de Raoult Ideal:

valores semilla $P := 100 \cdot \text{kPa}$ $y_1 := 0.5$ $y_2 := 1 - y_1$

Given $y_1 \cdot P = x_1 \cdot P_{\text{sat}}(1, T)$

$$y_2 \cdot P = x_2 \cdot P_{\text{sat}}(2, T)$$

$$P = x_1 \cdot P_{\text{sat}}(1, T) + x_2 \cdot P_{\text{sat}}(2, T)$$

$$\begin{pmatrix} P \\ y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} := \text{Find}(P, y_1, y_2) \quad \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.4561 \\ 0.5439 \end{pmatrix} \quad P = 26.318 \text{ kPa}$$

Ecuación de Raoult Modificada:

valores semilla $P := 100 \cdot \text{kPa}$ $y_1 := 0.5$ $y_2 := 1 - y_1$

Given $y_1 \cdot P = x_1 \cdot \gamma_1 \cdot P_{\text{sat}}(1, T)$

$$y_2 \cdot P = x_2 \cdot \gamma_2 \cdot P_{\text{sat}}(2, T)$$

$$P = x_1 \cdot \gamma_1 \cdot P_{\text{sat}}(1, T) + x_2 \cdot \gamma_2 \cdot P_{\text{sat}}(2, T)$$

$$\begin{pmatrix} P \\ y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} := \text{Find}(P, y_1, y_2) \quad \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.4073 \\ 0.5927 \end{pmatrix} \quad P = 41.217 \text{ kPa}$$

Ecuación de Fugacidad en mezcla:

valores semilla $P := 100 \cdot \text{kPa}$ $y := 0.5$

Given $y \cdot \phi_1(T, P, y) \cdot P = x_1 \cdot \gamma_1 \cdot P_{\text{sat}}(1, T)$

$$(1 - y) \cdot \phi_2(T, P, y) \cdot P = x_2 \cdot \gamma_2 \cdot P_{\text{sat}}(2, T)$$

$$\begin{pmatrix} P \\ y \end{pmatrix} := \text{Find}(P, y) \quad y_1 := y \quad y_2 := 1 - y_1$$

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.4067 \\ 0.5933 \end{pmatrix} \quad P = 42.025 \text{ kPa}$$

Ecuación de Fugacidad PHI en mezcla:valores semilla $P := 100\text{-kPa}$ $y := 0.5$

$$\text{Given} \quad y \cdot \Phi_1(T, P, y) \cdot P = x_1 \cdot \gamma_1 \cdot P_{\text{sat}}(1, T)$$

$$(1 - y) \cdot \Phi_2(T, P, y) \cdot P = x_2 \cdot \gamma_2 \cdot P_{\text{sat}}(2, T)$$

$$\begin{pmatrix} P \\ y \end{pmatrix} := \text{Find}(P, y) \quad y_1 := y \quad y_2 := 1 - y_1$$

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.4079 \\ 0.5921 \end{pmatrix} \quad P = 41.498 \text{ kPa}$$

Valores experimentales de equilibrio ELV: $T := 45\text{-}^\circ\text{C}$ $P := 41.0\text{-kPa}$ $x_1 := 0.5199$ $y_1 := 0.4065$

Comentario: Puede observarse que el uso del coeficiente PHI conlleva una mayor aproximación a los datos experimentales, sin embargo la Ecuación de Raoult Modificada aporta muy buena correlación simplificando el procedimiento. Esto se debe a que la mayoría de sistemas presentan su no idealidad sobre la fase líquida y exhiben un comportamiento casi ideal en la fase vapor.

11. Construcción de Gráficas de Equilibrio Líquido Vapor utilizando el Método UNIFAC y la Ecuación de Raoult Modificada.

En un sistema que contenga mezcla de vapores y una solución líquida que coexisten en equilibrio, la temperatura y presión son uniformes en todo el recipiente. Por ello pueden medirse con instrumentos apropiados, a través de muestras que proporcionan los valores de las fracciones molares en el vapor (y_i) y las fracciones molares en el líquido (x_i)

Para la mezcla de vapor, tenemos que: $(f_{m_i})^V = y_i \cdot \Phi_{m_i} \cdot P$ Ec. 17.1

y para el componente i en la solución, la ecuación correspondiente es:

$$(f_{m_i})^L = x_i \cdot \gamma_i \cdot P$$
 Ec. 17.2

De acuerdo al criterio de equilibrio, $y_i \cdot \Phi_{m_i} \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P$ Ec. 17.3

Cuando se asume idealidad en la fase gaseosa, se obtiene la ecuación conocida como **RAOULT MODIFICADA:**

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P$$
 Ec. 17.4

Ilustración. Para el **Sistema Agua (1)/ Etanol (2)** evaluar la gráfica de Presión vrs. Composiciones de fase.

$$T := 100 + 273.15 \cdot ^\circ K \quad i := 1..2$$

$$j := 1..41$$

$$x_{1,j} := 0 \quad x_{1,j+1} := x_{1,j} + 0.025 \quad x_{2,j} := 1 - x_{1,j}$$

Aplicación de UNIFAC para evaluar los coeficientes de Actividad: $m := 4 \quad k := 1..m \quad l := 1..m$

$$\begin{matrix} \text{CH3} \\ \text{CH2} \\ \text{OH} \\ \text{H2O} \end{matrix} \quad R := \begin{pmatrix} 0.9011 \\ 0.6744 \\ 1.0000 \\ 0.9200 \end{pmatrix} \quad Q := \begin{pmatrix} 0.848 \\ 0.540 \\ 1.200 \\ 1.400 \end{pmatrix} \quad v := \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{matrix} & \text{CH3} & \text{CH2} & \text{OH} & \text{H2O} \\ \text{CH3} & 0 & 0 & 986.5 & 1318.0 \\ \text{CH2} & 0 & 0 & 986.5 & 1318.0 \\ \text{OH} & 156.4 & 156.4 & 0 & 353.5 \\ \text{H2O} & 300.0 & 300.0 & -229.1 & 0 \end{matrix} \cdot ^\circ K \quad G_{k,i} := v_{k,i} \cdot Q_k \quad G = \begin{pmatrix} 0 & 0.848 \\ 0 & 0.54 \\ 0 & 1.2 \\ 1.4 & 0 \end{pmatrix}$$

Evaluación de los parámetros de mezcla:

$$r_i := \sum_k v_{k,i} \cdot R_k \quad r = \begin{pmatrix} 0.92 \\ 2.575 \end{pmatrix} \quad q_i := \sum_k v_{k,i} \cdot Q_k \quad q = \begin{pmatrix} 1.4 \\ 2.588 \end{pmatrix}$$

$$J_{i,j} := \frac{r_i}{\sum_i r_i \cdot x_{i,j}} \quad J = \begin{matrix} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\ 1 & 0.357 & 0.363 & 0.369 & 0.375 & 0.382 & 0.388 & 0.395 & 0.402 & 0.41 & 0.418 \\ 2 & 1 & 1.016 & 1.033 & 1.051 & 1.069 & 1.087 & 1.107 & 1.127 & 1.148 & 1.169 \end{matrix}$$

$$L_{i,j} := \frac{q_i}{\sum_i q_i \cdot x_{i,j}} \quad L = \begin{matrix} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\ 1 & 0.541 & 0.547 & 0.554 & 0.56 & 0.567 & 0.574 & 0.581 & 0.588 & 0.596 & 0.603 \\ 2 & 1 & 1.012 & 1.023 & 1.036 & 1.048 & 1.061 & 1.074 & 1.087 & 1.101 & 1.115 \end{matrix}$$

$$\theta_{k,j} := \sum_i G_{k,i} \cdot x_{i,j} \quad \theta = \begin{matrix} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\ 1 & 0.848 & 0.827 & 0.806 & 0.784 & 0.763 & 0.742 & 0.721 & 0.7 & 0.678 & 0.657 \\ 2 & 0.54 & 0.526 & 0.513 & 0.5 & 0.486 & 0.473 & 0.459 & 0.446 & 0.432 & 0.419 \\ 3 & 1.2 & 1.17 & 1.14 & 1.11 & 1.08 & 1.05 & 1.02 & 0.99 & 0.96 & 0.93 \\ 4 & 0 & 0.035 & 0.07 & 0.105 & 0.14 & 0.175 & 0.21 & 0.245 & 0.28 & 0.315 \end{matrix}$$

$$\Gamma_{k,l} := \exp\left(\frac{-\alpha_{k,l}}{T}\right) \quad \Gamma = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0.071 & 0.029 \\ 1 & 1 & 0.071 & 0.029 \\ 0.658 & 0.658 & 1 & 0.388 \\ 0.448 & 0.448 & 1.848 & 1 \end{pmatrix} \quad s_{k,i} := \sum_l G_{l,i} \cdot \Gamma_{l,k} \quad s = \begin{pmatrix} 0.627 & 2.177 \\ 0.627 & 2.177 \\ 2.587 & 1.299 \\ 1.4 & 0.506 \end{pmatrix}$$

$$\eta_{k,j} := \sum_i s_{k,i} \cdot x_{i,j}$$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	2.177	2.138	2.1	2.061	2.022	1.983	1.945	1.906	1.867	1.828
2	2.177	2.138	2.1	2.061	2.022	1.983	1.945	1.906	1.867	1.828
3	1.299	1.331	1.363	1.395	1.427	1.46	1.492	1.524	1.556	1.589
4	0.506	0.528	0.551	0.573	0.595	0.618	0.64	0.662	0.685	0.707

$$\ln \gamma_{R_{i,j}} := q_i \cdot (1 - \ln(L_{i,j})) - \sum_k \left(\theta_{k,j} \cdot \frac{s_{k,i}}{\eta_{k,j}} - G_{k,i} \cdot \ln \left(\frac{s_{k,i}}{\eta_{k,j}} \right) \right)$$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.895451	0.845084	0.799188	0.757062	0.71813	0.68191	0.648003	0.616072	0.585834
2	0	0.00063	0.002412	0.005214	0.008943	0.01353	0.018932	0.025126	0.032101

$$\ln \gamma_{C_{i,j}} := 1 - J_{i,j} + \ln(J_{i,j}) - 5 \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{J_{i,j}}{L_{i,j}} + \ln \left(\frac{J_{i,j}}{L_{i,j}} \right) \right)$$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.14077	0.14012	0.13932	0.13839	0.13731	0.13609	0.13471	0.13317	0.13147
2	0	0.00001	0.00004	0.0001	0.00021	0.00036	0.00058	0.00088	0.00128

$$\ln \gamma_{i,j} := \ln \gamma_{C_{i,j}} + \ln \gamma_{R_{i,j}}$$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1.036	0.985	0.939	0.895	0.855	0.818	0.783	0.749	0.717	0.687
2	0	0.001	0.002	0.005	0.009	0.014	0.02	0.026	0.033	0.042

$$\gamma_{i,j} := \exp(\ln \gamma_{i,j})$$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	2.819	2.678	2.556	2.448	2.352	2.266	2.187	2.115	2.049	1.987
2	1	1.001	1.002	1.005	1.009	1.014	1.02	1.026	1.034	1.043

Evaluando los puntos de Equilibrio, asumiendo fase gas ideal y aplicando Raoult Modificada:

Constantes de Antoine

$$A := \begin{pmatrix} 18.3036 \\ 18.9119 \end{pmatrix} \quad B := \begin{pmatrix} 3816.44 \\ 3803.98 \end{pmatrix} \quad C := \begin{pmatrix} -46.13 \\ -41.68 \end{pmatrix} \quad P_{sat,i} := \exp \left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \right) \cdot \text{mmHg}$$

$$y_{i,j} := \frac{x_{i,j} \cdot \gamma_{i,j} \cdot P_{sat,i}}{\sum_i (x_{i,j} \cdot \gamma_{i,j} \cdot P_{sat,i})} \quad P_j := \sum_i x_{i,j} \cdot \gamma_{i,j} \cdot P_{sat,i} \quad P_{sat} = \begin{pmatrix} 1.013 \\ 2.261 \end{pmatrix} \text{ bar}$$

lim := -0.001

EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR

