

1. INTRODUCCIÓN
 - 1.1. Sistemas termodinámicos
 - 1.2. Equilibrio líquido-vapor
2. CORRELACIONES PARA LA ESTIMACIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR
 - 2.1. Ecuación de Antoine
 - 2.2. Ecuación de Miller modificada
 - 2.3. Ecuación de Wagner
 - 2.4. Ecuación de Frost-Kalkwarf-Thodos
 - 2.5. Ecuación de Lee y Kesler
 - 2.6. Ecuación de Gómez-Nieto y Thodos
 - 2.7. Estimación de presión de vapor de cortes de petróleo
3. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN SISTEMAS SEMI-IDEALES
 - 3.1. Propiedades termodinámicas de mezclas ideales a bajas presiones
 - 3.2. Propiedades termodinámicas de mezclas ideales a presiones bajas a moderadas
4. EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS NO IDEALES
 - 4.1. Teoría de soluciones regulares y correlaciones de Chao-Seader y Grayson-Streed
 - 4.2. Ecuaciones que describen coeficientes de actividad de la fase líquida
 - 4.3. Ecuación de Margules
 - 4.4. Ecuación de Van Laar
 - 4.5. Ecuación de Wilson
 - 4.6. Ecuación NRTL
 - 4.7. Ecuación UNIQUAC
 - 4.8. El método UNIFAC
 - 4.9. Uso de datos experimentales para calcular constantes
 - 4.9.1. Coeficientes de actividad a partir del azeótropo
 - 4.9.2. Coeficientes de actividad a partir de los datos de la curva de equilibrio líquido-vapor
 - 4.9.3. Coeficientes de actividad a partir de la discrepancia de energía libre
 - 4.9.4. Coeficientes de actividad a dilución infinita
 - 4.9.5. Correlación de Pierotti, Deal y Derr para estimar coeficientes de actividad a dilución infinita
5. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR A ALTAS PRESIONES
 - 5.1. Modelos para la fase vapor a presiones altas
 - 5.2. Fenómenos críticos en las mezclas a altas presiones
6. SELECCIÓN DEL MÉTODO PARA LA PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

1. INTRODUCCIÓN

Un pilar fundamental para el advenimiento de programas computacionales para la simulación de equipos en ingeniería química es, en paralelo a la informática y el cálculo numérico, el gran avance experimentado en el área de la fisicoquímica y la termodinámica teórica, que entre otras cosas contribuyeron dando a luz numerosos métodos para la estimación de las propiedades típicas que caracterizan a las sustancias con las cuales trabaja un ingeniero químico, como ser constantes de equilibrio, propiedades de transporte como conductividades térmicas, viscosidades, capacidades caloríficas, presiones de vapor, etc. La utilidad de estos métodos radica en su capacidad de estimar, a partir de una expresión funcional que contiene unos pocos parámetros que se determinan experimentalmente, la gran mayoría de las propiedades antes mencionadas, con un error aceptable, fácilmente implementables en computadora, y lo que es más importante, con la propiedad de generalización, ya que sólo basta con tener una buena base de datos con los parámetros correspondientes. Esta generalización no sólo significa que con la misma expresión podemos calcular las propiedades de todas las sustancias puras de interés (para las cuales la ecuación es aplicable, obviamente), sino que a partir de otros pocos parámetros pueden extenderse a mezclas multicomponentes, de las cuales, obviamente, no es necesario aclarar que existen un número muy grande, del orden de millones de potenciales mezclas de interés industrial para las cuales deben calcularse sus propiedades. De esta forma, dada una base de datos de parámetros y constantes tanto para sustancias puras como para describir los efectos de interacción entre pares de ellas, por ejemplo, podemos contar con un banco de modelos apto para la estimación de las propiedades de interés para las mezclas potenciales que deban analizarse. Es esto lo que hace atractivo a un simulador de procesos, ya que podemos pensar en una generalidad sin necesidad de recurrir a métodos particulares para cada sustancia o mezcla a tratar.

No obstante, no debe pensarse que un simulador puede resolverlo todo.

Obviamente, aquí podremos comprender una de sus limitaciones. En efecto, sólo podremos tratar las sustancias para las cuales podemos estimar sus propiedades. De lo contrario debemos introducir al banco de modelos de estimación, ya sea nuestro propio método (modelo de estimación) o bien las constantes particulares de la mezcla a analizar, para un dado modelo existente en el simulador.

El objetivo es justamente analizar estos problemas, introduciendo al alumno al campo de la estimación de las propiedades características de las sustancias puras y las mezclas. Sin embargo, debe comentarse que solo tenemos espacio para una breve introducción. Existe numerosa bibliografía al respecto, la cual se lista al final de éste y el próximo capítulo para que el lector con deseos de profundizar en el tema (lo cual es fuertemente recomendable) pueda hacerlo sin dificultades.

En este capítulo trataremos los métodos de estimación de las propiedades termodinámicas de equilibrio necesarias para la construcción de modelos matemáticos que permitan simular los procesos más comunes de la industria química. Pondremos especial énfasis en las propiedades relacionadas con los procesos de separación, apuntando a los modelos de simulación estática y dinámica. Limitamos el campo de estudio a los casos más habituales; no trataremos los polímeros ni los electrolitos. Tampoco consideraremos el efecto de los incondensables sobre el equilibrio líquido-vapor. No trataremos el equilibrio sólido-líquido ni sólido-vapor.

Para poder concretar cualquier proyecto de ingeniería es imprescindible conocer las propiedades de los materiales involucrados en el mismo. Así como no se puede pensar en construir un edificio si se desconocen las propiedades del acero y del hormigón, un médico no puede trabajar desconociendo anatomía o un agrónomo desconociendo las propiedades del suelo. Para el Ingeniero Químico es imprescindible conocer las propiedades de las sustancias con las que trabaja.

Las propiedades termodinámicas de cualquier sustancia dependen de la naturaleza de las moléculas de la misma. Por lo tanto la generalización de las propiedades de los fluidos en un cuerpo teórico que permita explicarlas totalmente requiere una comprensión total del comportamiento de las moléculas. Por desgracia, esta comprensión todavía no está a nuestro alcance. Las herramientas teóricas que están disponibles para la estimación de propiedades son de tipo racional (basadas en leyes termodinámicas y en la teoría cinética del comportamiento de las moléculas) y de tipo empírico (basadas en la correlación de datos experimentales por medios matemáticos), o de tipo mixto, es decir que combinan ambas clases. Las correlaciones completamente empíricas son a menudo muy útiles, pero se debe tratar de evitar su empleo fuera del rango de variables empleado para su deducción. En general, cuanto más sólida sea la base teórica de una correlación, más confiable resulta, particularmente cuando ha sido extensamente probada comparando sus resultados con la realidad. No obstante, en los casos en que la base teórica no es sólida, siempre que sea posible es preferible basarse en datos experimentales, cuidando de no extender la aplicación de la técnica más allá del campo para el cual es válida.

Existen compilaciones muy completas de datos que tabulan propiedades experimentales en muchos manuales y revistas especializadas que publican periódicamente nuevos datos experimentales así como métodos de estimación de propiedades termodinámicas. Muchos paquetes de simulación en computadora incorporan rutinas de predicción de propiedades termodinámicas, y cada uno puede construir sus propios programas para este fin, implementando algunas de las técnicas que trataremos en este capítulo.

En general se habla de estimación de propiedades ya que cualquier método es sólo aproximado, brindando a lo sumo un valor estimativo del real. Un problema importante es justamente conocer como estimar el error promedio con el cual estamos trabajando al aplicar uno de los métodos disponibles para una mezcla y propiedad a estimar. Es importante destacar que existen casos de diseño crítico donde pequeños errores en la propiedades fisicoquímicas son catastróficos. Por ejemplo, es conocido que cuando se

requieren purezas extremas, el número de platos teóricos, para pequeños incrementos en la pureza, cambia radicalmente, siendo muy sensitivo a la volatilidad relativa de los componentes a separar. Por lo tanto, un error pequeño en la estimación de los mismos puede tener mucha importancia en el resultado final.

En muchos casos prácticos no se necesita demasiada exactitud. Para estos casos, el mejor método no es necesariamente el más exacto. Por varios motivos de índole práctica (por ejemplo la necesidad de realizar gran cantidad de cálculos) puede ser preferible usar un método que requiera menor cantidad de datos que otro de mayor exactitud. Para poder elegir el tipo de método más apropiado en cada aplicación el ingeniero deberá conocerlos en detalle y estar familiarizado con su uso, grado de exactitud y rango de validez.

1.1 Sistemas Termodinámicos

Los sistemas termodinámicos son generalmente clasificados en ideales, aproximadamente ideales o semi-ideales y no ideales. Los sistemas semi-ideales son aquellos en los que pueden tener éxito los modelos ideales (que pertenecen a sistemas teóricos que no existen en la realidad), tales como la ley de gases ideales, la ley de Henry, la ley de Dalton y otras por el estilo. En estos modelos simples no se toman en cuenta las interacciones entre partículas.

Los sistemas no ideales se apartan fuertemente en su comportamiento del que describen los modelos ideales simples y solo se pueden describir mediante métodos de estimación de propiedades termodinámicas que toman en cuenta las interacciones entre partículas, como ser los efectos asociativos, el momento dipolar y otros que limitan la libertad de acción de las moléculas o condicionan en determinadas direcciones dicha libertad. Muchos sistemas no ideales se comportan de tal modo como consecuencia de su estructura química. La presencia de grupos fuertemente polares en sus moléculas, el gran tamaño de las mismas, su geometría y la posibilidad de ionizarse o asociarse entre sí hace que muchos sistemas tengan un comportamiento no ideal en cualquier condición física, es decir, para cualquier combinación posible de variables de estado en las que pueda existir el sistema como tal.

Otros sistemas no se apartan o solo se apartan poco del comportamiento ideal en determinadas condiciones, pero cuando se cambia el estado del sistema modificando sustancialmente los valores de sus variables de estado comienzan a comportarse de modo progresivamente menos ideal para terminar siendo no ideales en condiciones extremas.

Este comportamiento influye directamente sobre los métodos apropiados para la estimación de las propiedades de la mezcla. Por ejemplo, las moléculas de simetría esférica como el CH_4 se pueden describir bien mediante una ecuación de estado basada en dos parámetros. Las moléculas no esféricas y las moléculas débilmente polares también se pueden describir mediante una ecuación de dos parámetros, pero las desviaciones del comportamiento real con respecto al que predicen las ecuaciones son lo suficientemente grandes en las zonas de interés práctico como para justificar el uso de un tercer parámetro, tal como el factor acéntrico.

En este capítulo estudiamos los métodos de predicción de propiedades termodinámicas relacionando cada método con el grado de no idealidad que se le puede adjudicar al sistema.

1.2 Equilibrio líquido-vapor

En esta sección trataremos las propiedades termodinámicas que permiten caracterizar el equilibrio de fases líquido-vapor. Este tiene gran importancia en las operaciones de separación basadas en la diferencia relativa de volatilidades, como ser evaporaciones flash, destilación, absorción, extracción, etc. El diseño de los equipos usados en estas operaciones requiere un conocimiento cuantitativo lo más exacto posible de las propiedades parciales de equilibrio de los componentes de una mezcla.

Cuando ello es posible, estas estimaciones se deben basar en datos experimentales confiables para la mezcla particular en estudio, a las condiciones de presión, temperatura y composición que nos interesan.

Pero dada la enorme cantidad de mezclas posibles que existen en la práctica, no siempre se pueden conseguir datos experimentales que cumplan con los requisitos de calidad, cantidad y rango de propiedades de estado necesarios. Por eso es que se han desarrollado técnicas estimativas destinadas a evaluar las propiedades termodinámicas que permiten caracterizar el equilibrio de fases. La principal

dificultad con que nos encontramos al intentar evaluar las propiedades termodinámicas de equilibrio de fases en una mezcla de composición desconocida es que resulta mucho más complicado que evaluar la misma propiedad en una mezcla de composición conocida o en un fluido puro. En un fluido puro o en una mezcla en la que la composición es constante nos interesa evaluar la propiedad como un todo, mientras que en una mezcla de composición desconocida nos interesa evaluar las propiedades parciales de los componentes de la mezcla. Esto es así porque en general no conocemos la composición que caracteriza el equilibrio.

Entonces el problema se hace más complejo, porque aparecen montones de variables que son las respectivas composiciones de cada componente en cada fase. No debe extrañar entonces que los cálculos de equilibrio de fases sean a menudo más difíciles y menos exactos que otros que podemos encontrar en el diseño de procesos químicos. Por eso se ha dedicado un enorme esfuerzo al tratamiento de este tema con varios miles de artículos de revistas y centenares de libros publicados, y día a día se publica más. En consecuencia no podemos siquiera resumir la enorme cantidad de material que existe sobre la estimación de propiedades termodinámicas de equilibrio de fases en dos capítulos de un libro. Se recomienda mantenerse actualizado sobre este tema, ya que la gran cantidad de investigaciones que se realizan seguramente dejará obsoleto a corto plazo la mayor parte

de los métodos que trataremos aquí. En última instancia, el buen juicio del ingeniero es el que dictará cuál de los muchos métodos resulta más apropiado para una situación particular, y el buen juicio sólo se obtiene con la experiencia.

A continuación analizaremos brevemente los métodos clásicos para la estimación de la constante de equilibrio para mezclas multicomponentes, o lo que es lo mismo, las propiedades directamente relacionadas para su cálculo, como ser coeficientes de actividad, de fugacidad, presiones de vapor, etc., históricamente se han desarrollado, entre muchos enfoques, dos tipos de modelos. Uno está basado en las ecuaciones de estado, que en un mayor o menor grado son correcciones a la conocida ecuación de Van der Waals (introduciendo nuevos parámetros o formas a la relación P-V-T). El otro enfoque trata de estimar el comportamiento de la mezcla en el equilibrio líquido-vapor a partir de una estimación de no-idealidad del líquido, ya sea mediante modelos empíricos para la estimación del coeficiente de actividad como por medio de un estudio o modelo de la fase líquida que nos provea una relación funcional para la misma.

En lo que sigue se tratará de relacionar a los métodos a utilizar, más que por su origen en una u otra filosofía, por su grado de relación y coherencia con la hipótesis de idealidad o grado de no idealidad de la mezcla a la que se pueden aplicar.

Antes de pasar a las metodologías propuestas para el cálculo de la constante de equilibrio líquido-vapor, analizaremos brevemente la estimación de la presión de vapor de una mezcla líquida, ya que es un paso imprescindible para el cálculo de la referida constante. Más aún, en los casos en que la fase vapor pueda considerarse ideal (lo que constituye una gran proporción de los casos prácticos) su cálculo involucra una gran porción de la tarea, ya que luego debe uno abocarse a la estimación de los coeficientes de actividad en la fase líquida, si ésta es no-ideal.

2. CORRELACIONES PARA LA ESTIMACIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR

Las correlaciones para presión de vapor se dividen en dos clases según la base sobre la que se sustentan en correlaciones de base teórica y de base empírica. Las correlaciones que revisaremos son la de Antoine, Thodos, Gomez-Nieto y Thodos, Lee y Kesler y Riedel, Planck y Miller.

2.1 Ecuación de Antoine

La correlación de Antoine (1888) es una ecuación hiperbólica, de la siguiente forma:

$$\log_{10} P_v = A - \frac{B}{T - C} \quad T \text{ en } ^\circ\text{K} \quad \dots(1)$$

La ecuación de Antoine no se debe usar si $P_v > 1500$ mm Hg pues el error crece. Dentro de su rango de aplicación proporciona muy buena exactitud. Los valores de las constantes se pueden hallar a partir de datos T-Pv en tres puntos o más, resolviendo el sistema de ecuaciones correspondiente. Además existen en la bibliografía (*Perry, 6ta. ed.*, (*Reid y col.*) extensas listas de constantes.

2.2 Ecuación de Miller modificada

Esta ecuación, al igual que la de Antoine, tiene sólo dos constantes. Por ello resulta muy atractiva para extrapolar o interpolar datos a partir de una cantidad limitada de puntos experimentales sobre la curva de presión de vapor-temperatura.

$$\ln P_{v_r} = \frac{A}{T_r} [1 - T_r^2 + B(3 + T_r)(1 - T_r)^3] \quad \dots(2)$$

Donde el subíndice r indica propiedad evaluada en el “estado reducido”.

Para obtener mejores resultados se recomienda utilizar técnicas de ajuste fijando como variables de ajuste las constantes A, B y Pc (*Reid y col.*).

2.3 Ecuación de Wagner

Esta ecuación es recomendada en la ref. (*Reid y col.*) por su excelente capacidad de representación de datos de presión de vapor-temperatura. Se recomienda para extrapolar datos conocida la curva de presión de vapor-temperatura, o una cantidad suficiente de puntos pertenecientes a la curva. En la misma referencia se encuentran tabulados los coeficientes de la ecuación de Wagner para una gran cantidad de sustancias.

$$\ln P_{vr} = \frac{A_\tau + B_\tau^{1.5} + C_\tau^3 + D_\tau^6}{T_r} \quad \dots (3)$$

donde $P_{vr} = \frac{P_v}{P_c}$, $\tau = 1 - T_r$

2.4 Ecuación de Frost-Kalkwarf-Thodos

Esta ecuación, al igual que la anterior, se puede emplear tanto para predecir valores como para extrapolarlos a partir de algunos valores conocidos. En (*Reid y col.*) están tabulados los coeficientes de la ecuación de Frost-Kalkwarf-Thodos.

$$\ln P_v = A - B/T + C \ln T + D P_v / T^2 \quad \dots (4)$$

A diferencia de la anterior, el cálculo mediante la ecuación de Frost-Kalkwarf- Thodos requiere un procedimiento recursivo puesto que no es una ecuación explícita.

2.5 Ecuación de Lee y Kesler

La ecuación de Lee y Kesler se basa en la correlación generalizada de Pitzer y col.

$$\ln P_{vr} = f^o(T_r) + \omega f^1(T_r)$$

$$f^o(T_r) = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6 \dots \quad (5)$$

$$f^1 = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6$$

La expresión de Lee-Kesler para el factor acéntrico es:

$$\omega = \alpha / \beta$$

$$\alpha = -\ln(P_c) - 5,97214 + \frac{6,09648}{T_{br}} + 1,28862 \ln(T_{br}) - 0,169347 T_{br}^6 \dots \quad (6)$$

$$\beta = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_{br}} - 13,4721 \ln(T_{br}) + 0,43577 T_{br}^6 \dots \quad (7)$$

$P_{vr} = P_v/P_c$, $T_r = T/T_c$, $T_{br} = T_b/T_c$, (P_c en ata). T_b temperatura de ebullición normal (a Pat). **Esta ecuación no se debe usar para sustancias polares o asociadas.** La ecuación de Lee-Kesler da resultados bastante buenos para temperaturas dentro del intervalo T_b a T_c con un error dentro del 1-2%. Si $T < T_b$ la presión de vapor calculada es menor a la real en varias unidades por ciento.

2.6 Ecuación de Gómez-Nieto y Thodos

La ecuación de Gómez-Thodos tiene un rango de validez muy amplio y puede aplicarse para estimar presiones de vapor de sustancias polares, no polares y asociadas.

$$\ln P_{vr} = \beta \left[\frac{1}{T_r^m} - 1 \right] + \gamma [T_r^7 - 1] \dots \quad (8)$$

$$a = \frac{\frac{1}{T_{br}} - 1}{1 - T_{br}^7} \dots \quad (9)$$

$$b = \frac{\frac{1}{T_{br}^m} - 1}{1 - T_{br}^7} \dots \quad (10)$$

$$s = \frac{T_b \ln(P_c)}{T_c - T_b} \dots \quad (P_c \text{ en ata}) \dots \quad (11)$$

$$s = T_{br} \frac{\ln(P_c/1,01325)}{1 - T_{br}} \dots \quad (P_c \text{ en bar}) \dots \quad (12)$$

$$m = 0,78425 \exp(0,089315 s) - \frac{8,5217}{\exp(0,78426 s)} \dots \quad (13)$$

$$\gamma = a s + b \beta \dots \quad (14)$$

$$\beta = -4,267 - \frac{221,79}{s^{2,5} \exp(0,0384 s^{2,5})} + \frac{3,8126}{\exp(2272,44/s^3)} + \Delta^o \dots \quad (15)$$

donde $\Delta = 0$ excepto para el He ($\Delta = 0.41815$), H ($\Delta = 0.19904$) y Ne ($\Delta = 0.02319$). Las tres ecuaciones anteriores para m , y β son válidas para compuestos no polares. Para compuestos polares que no forman puente de hidrógeno, incluyendo al amoníaco y al ácido acético, m y β se calculan de las siguientes relaciones.

$$m = 0,466 T_c^{0,166}$$

$$\gamma = 0,08594 \exp(7,462 \times 10^{-4} T_c)$$

Para sustancias que forman puente de hidrógeno (como el agua y los alcoholes):

$$m = 0,0052 M^{0,29} T_c^{0,72}$$
$$y = \frac{2,464}{M} \exp(9,8 \times 10^{-6} M T_c)$$

donde M es el peso molecular del monómero. Para estas dos categorías de sustancias, β se obtiene de la ecuación que define α ,

es decir: $\beta = \frac{y - a s}{b}$

2.7 Estimación de presión de vapor de cortes de petróleo

La estimación cada vez más precisa de las presiones de vapor de cortes de hidrocarburos pesados es una necesidad imperiosa que surge de la exactitud cada vez mayor de los procedimientos de control de procesos en la industria petroquímica. Los métodos de predicción de propiedades termodinámicas de fracciones de petróleo han sido tradicionalmente de tipo gráfico. Entre otras podemos citar la técnica de Maxwell-Bonnell que data de 1957. El Technical Data Book del API proporciona un método gráfico y analítico que resulta adecuado para cálculos manuales pero poco apropiado para simulaciones computacionales; además tiende a perder exactitud para cortes más pesados. Por otra parte el cálculo para factores de caracterización de Watson distintos de 12 se hace por iteraciones lo que complica considerablemente el proceso.

Existen nuevos enfoques como el propuesto por (Lee y Kesler, 1980) que dadas las limitaciones de espacio no podemos reproducir aquí. No obstante, se enfatiza que este campo, la estimación de propiedades de cortes de petróleo es todo un mundo particular, y existen innumerables métodos propuestos para estimar todas las propiedades. En general la mayoría de los mismos se encuentran implementados en los simuladores comerciales.

3. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN SISTEMAS SEMI-IDEALES

Estudiaremos las propiedades termodinámicas que caracterizan el equilibrio de fases en sistemas semi-ideales, revisando su comportamiento y los distintos métodos en distintas condiciones de sus variables de estado, fundamentalmente la presión y la temperatura. No las deduciremos ni daremos sus fundamentos termodinámicos que se suponen conocidos.

VII.3.1. Propiedades termodinámicas de mezclas ideales a bajas presiones

Estas condiciones son habituales en muchas operaciones de separación que se realizan a baja presión (digamos por ejemplo a menos de 5-6 atmósferas) o en un vacío parcial, donde las leyes de las mezclas ideales son válidas siempre que no haya especies fuertemente polares en la mezcla y que las que la integran tengan esencialmente los mismos tamaños y fuerzas intermoleculares. Un ejemplo de este tipo de aplicaciones lo constituyen las mezclas de hidrocarburos de peso molecular parecido y a temperaturas no muy bajas ya que a temperaturas criogénicas se presenta nuevamente un comportamiento no ideal bastante marcado.

Como es conocido, para describir la relación entre la composición de líquido y vapor en una mezcla multicomponente es habitual el uso de la constante de equilibrio (K), que en su forma general se define según (ver Capítulo VI).

donde i

f_i es el coeficiente de actividad, el de fugacidad, y f_i^0

$f_{i,L}$ es la fugacidad del

líquido en un estado de referencia.

En las condiciones que hemos especificado para la mezcla, tanto i

f_i como

$f_{i,L}$

son iguales a uno. Además a bajas presiones f_i^0

$f_{i,L}$ tiende a $P_{v,i}$, siempre que no haya

asociaciones o disociaciones en la fase vapor, y entonces resulta la siguiente

$$K_i = P_{v,i}/P \quad (17)$$

K_i

f_i^0

$f_{i,L}$

f_i^v

$f_{i,L}$

(18)

simplificación aproximativa:

donde $P_{v,i}$ es la presión de vapor de saturación del componente i (para la cual hemos analizado métodos de estimación en la sección anterior) y P es la presión de la mezcla. Esta expresión se suele llamar "K ideal" o "K de Raoult".

Para la construcción de modelos para simulación de sistemas ideales a bajas presiones y temperaturas moderadas se pueden usar los métodos más simples de estimación y predicción de propiedades termodinámicas. La estimación de presiones de vapor de sustancias puras se puede hacer fácilmente, según vimos, mediante la ecuación de Antoine, por ejemplo.

VII.3.2. Propiedades termodinámicas de mezclas ideales a presiones bajas a moderadas

Para mezclas ideales en las que las especies químicas que la integran son apolares y aproximadamente del mismo tamaño y las presiones son de bajas a moderadas con temperaturas moderadas, todavía es posible asumir que los coeficientes de actividad son unitarios, pero las leyes de gases ideales ya no son válidas. Por lo tanto, ahora la ecuación para la constante K puede aproximarse según:

Las relaciones termodinámicas para las soluciones ideales se aplican principalmente a las mezclas de compuestos no polares a presiones bajas y moderadas, en particular a las mezclas de hidrocarburos parafínicos y olefínicos.

Dado que en la ecuación (18) lo que debemos corregir es la desviación de la fase gas respecto al comportamiento ideal, no es de extrañar que sean de aplicación las ecuaciones de estado, aunque el uso de muchas de estas no se limite sólo a la fase

gas, ya que también pueden utilizarse para calcular el volumen específico del líquido en equilibrio con el vapor, por ejemplo, si la relación PVT describe adecuadamente ambas fases. Para el cálculo del coeficiente de fugacidad se pueden utilizar ecuaciones de estado de dos y tres parámetros para describir por ejemplo el comportamiento de las mezclas no ideales de hidrocarburos, como veremos a continuación.

En general se prefiere la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (una modificación de tres parámetros de la ecuación de Redlich-Kwong de dos parámetros) en vez de esta última. Tanto las ecuaciones de R-K y de S-R-K como las de Peng y Robinson, Benedict Webb y Rubin y de Lee-Kesler se han usado con mayor o menor

Cap. VII - Pág. 261

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

P

$R T$

$v b$

a

$v(v b)$

(19)

a

$0.42748 R_2 T_c^2$

P_c

$[1 - m(1 - T_r)]^2$

$m = 0.480 - 1.574 \frac{0.176}{T_c}$

2

b

$0.08664 R T_c$

P_c

$Z_3 Z_2 (A B B_2) Z A B 0$ (20)

A

$a P$

$(R T)^2$

; B

$b P$

$(R T)$

éxito para modelar este tipo de mezclas. Vamos a describir el empleo de la ecuación de S-R-K, y lo que digamos para esta es válido para las demás, ya que aunque existen diferencias por la distinta estructura de las otras ecuaciones, el principio es el mismo para todas.

Como sabemos, la ecuación de S-R-K es una modificación de la ecuación de R-K. Su estructura es la siguiente.

donde:

Es costumbre calcular las diversas propiedades termodinámicas a través del factor de compresibilidad ($Z = PV/RT$). De las relaciones anteriores y a partir de su definición, esto se puede calcular según:

Las constantes a y b de la mezcla se obtienen mediante las siguientes reglas de mezclado válidas para mezclas de sustancias no polares:

Cap. VII - Pág. 262

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

a

N_C

$i l$

N_C

$j l$

$y_i y_j a_{ij}$

a_{ij}

$$(1 - k_{ij}) a_i a_j (k_{ij}$$

0)

 b NC i $y_i b_i$ a_i

$$0.42748 (R T c_i)^2$$

 $P c_i$

$$[1 - m_i (1 - T r_i)]^2$$

 b_i

$$0.08664 (R T c_i)$$

 $P c_i$

$$m_i 0.480 \quad 1.574 \quad 0.176$$

 2 i

0

$$i \exp(Z - 1) \ln(Z B)$$

 A B

$$\ln Z B$$

 Z

donde:

La ecuación (20) se debe resolver por un procedimiento iterativo. Para la condición de equilibrio líquido-vapor se obtienen dos raíces reales, que corresponden al factor de compresibilidad Z_v para la fase vapor y al factor de compresibilidad Z_L para la fase líquida. Para cada fase y para cada componente estamos ahora en condiciones de calcular las siguientes propiedades termodinámicas: coeficiente de fugacidad del componente i puro y el coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla i .

v. Las ecuaciones que permiten calcularlas son:

Cap. VII - Pág. 263

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

 i

$$\exp(Z - 1)$$

 b_i b

$$\ln(Z B)$$

 A B

$$2 a_i$$

 a b_i b

$$\ln Z B$$

 Z **(21)**

El uso de los parámetros de interacción binaria k_{ij} en las ecuaciones anteriores permite aplicar la ecuación S-R-K no solo a mezclas de hidrocarburos (para las cuales $k_{ij} = 0$) sino también para mezclas de hidrocarburos con sustancias de estructura química distinta, tales como el nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, pero no con el hidrógeno.

Una vez conseguida la convergencia del proceso iterativo, es posible obtener los valores de las constantes de vaporización en el equilibrio K mediante la ecuación (18).

También se suele usar la ecuación de Peng-Robinson para generar modelos

para la simulación del equilibrio líquido-vapor en sistemas de estas características. La ecuación P-R da tan buenos resultados como la S-R-K en sistemas de hidrocarburos livianos y pesados ($> C_5$) así como mezclas de hidrocarburos livianos no polares con SH_2 (hasta 25 moles% de SH_2) y de H_2 con hidrocarburos livianos.

En las cercanías de la región crítica la ecuación S-R-K proporciona resultados menos exactos que la ecuación P-R. La exactitud de los valores que predicen ambas ecuaciones para densidad de líquido no es muy buena, ya que normalmente suelen estar un 10 a 20% por debajo de los valores experimentales.

Otra ecuación que se suele usar en la práctica es la de Benedict, Webb y Rubin. Existen muchas variantes de la ecuación B-W-R, una de las cuales está lejanamente emparentada con ésta y se conoce como ecuación de Lee-Kesler. Se han hecho intentos para modificar la ecuación B-W-R para que pueda describir mezclas no ideales, pero resulta un modelo matemáticamente complejo, y muchos prefieren formas más simples como P-R o S-R-K. Las formas más comunes y sencillas de la ecuación B-W-R tienen entre 8 y 11 constantes para cada componente de la mezcla. Fue diseñada especialmente para describir propiedades de mezclas de hidrocarburos livianos ($< C_5$) con el nitrógeno, hidrógeno y SH_2 . Funciona mejor en la zona de temperaturas menores de 200 F y presiones menores de 2000 psi, lo que la hace muy apropiada para simular el comportamiento del equilibrio líquido-vapor de gas natural licuado, gas natural y gas de petróleo.

La ecuación de Lee-Kesler ha sido menos favorecida por la complejidad matemática y algorítmica que demandan los cálculos, ya que es esencialmente recursiva en su estructura. El campo de aplicación de la ecuación L-K es aproximadamente el mismo de la ecuación B-W-R pero su exactitud es mayor.

Dentro de este contexto, podemos concluir en que se pueden usar ecuaciones de estado de dos y tres parámetros para describir el comportamiento de las mezclas ideales a presiones bajas a moderadas, así como otros modelos que estudiaremos en la siguiente sección. Las ecuaciones de estado funcionan muy bien

Cap. VII - Pág. 264

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

en mezclas de especies químicas de estructura análoga, como hidrocarburos parafínicos y no saturados. Las aplicaciones típicas para las que se recomiendan estos modelos son: simulación de desmetanizadores, despropanizadores y desbutanizadores, separadores etano-etileno, separadores propano-propeno y absorbedores de productos livianos. Tanto la ecuación L-K como la B-W-R se emplean mucho en la simulación de los procesos de separación de hidrógeno y helio de gas natural, de licuefacción de gas y de simulación de procesos de baja temperatura que usan naftas livianas.

VII.4. EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS NO IDEALES

La no idealidad de los sistemas líquido-vapor se presenta por diversas causas, por efecto del tamaño, masa, estructura y existencia de grupos polares de las moléculas que impiden usar los modelos simples que hemos expuesto en las secciones anteriores.

La causa más frecuente de no idealidad de la mezcla es la no idealidad de la fase líquida. Si la presión del sistema es alta, además existirá no idealidad de la fase vapor. Si hay presentes especies polares, ambas fases se alejan fuertemente de la idealidad. En consecuencia, deberemos usar modelos especialmente diseñados para representar sistemas no ideales cuando: a) la presión es elevada; b) la fase líquida es no ideal; c) hay especies polares en la mezcla. De estas causas de no idealidad, como ya hemos dicho la más frecuente es la segunda, aunque también existen casos de interés práctico para el ingeniero químico que combinan dos o más causas.

Si hay presentes sustancias que contienen grupos capaces de formar fuertes enlaces de hidrógeno, la fase vapor se comportará de un modo tan alejado de la idealidad que las ecuaciones de tres o más parámetros (P-R, S-R-K, B-W-R, L-K) no son capaces de describir adecuadamente su comportamiento, y se deberá usar un modelo especialmente diseñado para tales casos. Las sustancias que pueden causar este comportamiento en la fase vapor son ciertos alcoholes, aldehídos, ácidos y ésteres que tienden a formar dímeros, trímeros y codímeros en fase vapor.

En cuanto a las sustancias polares que causan no idealidad de la fase líquida,

se pueden encontrar en la industria muchas sustancias capaces de producir este problema. Todas las moléculas que contienen átomos de hidrógeno unidos a átomos donantes de electrones (O, N, F, Cl y en ciertos casos C) presentan un momento dipolar de mayor o menor intensidad. La siguiente clasificación (Tabla tomada de Henley y Seader) permite estimar en forma cualitativa la magnitud de la desviación respecto de la idealidad esperable en una mezcla que contenga ciertas moléculas. Las que se desvían con mayor intensidad del comportamiento ideal son las que figuran en primer término.

Cap. VII - Pág. 265

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

Clase Descripción Ejemplos

I Moléculas capaces de formar redes tridimensionales de átomos ligados por puentes de hidrógeno fuertes
Agua, glicerina, alcoholes que contengan grupos amina, hidroxilaminas, hidroxiácidos y aminas en general

II Otras moléculas conteniendo átomos activos de hidrógeno combinados con átomos donantes de electrones (O, N, F).

Alcoholes, ácidos, fenoles, aminas primarias y secundarias, oximas, compuestos de nitrógeno con grupos nitro y nitrilo con átomos de hidrógeno, amoníaco, hidrazina, fluoruro de hidrógeno y cianuro de hidrógeno

III Moléculas conteniendo átomos donantes de electrones pero no átomos activos de hidrógeno.

Eteres, cetonas, aldehídos, ésteres, aminas terciarias incluyendo el tipo piridínico y compuestos de nitrógeno con grupos nitro y nitrilo sin átomos de hidrógeno .

IV Moléculas que contienen átomos de hidrógeno activos pero no dadores, que contienen además dos o tres átomos de cloro en el mismo átomo de carbono en que tiene un átomo de hidrógeno, o un átomo cloror en el mismo átomo de carbono y uno o más átomos de cloro en átomos de carbono adyacentes.

CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$...

V Todas las otras moléculas que no contienen ni átomos activos de hidrógeno ni átomos donantes de electrones.

Hidrocarburos, disulfuro de carbono, sulfuros, mercaptanos y halohidrocarburos que no figuran en la Clase IV.

La siguiente tabla permite estimar en forma cualitativa la magnitud de la desviación de la idealidad de mezclas binarias con respecto a la ley de Raoult.

Desviaciones positivas corresponden a valores de $L > 1$.

Cap. VII - Pág. 266

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

Tipo de Desviación Clases Efecto sobre el puente de H

Siempre negativa III+IV Sólo se forman puentes de H

Casi ideal; siempre positivas

o ideal

III+III

III+V

IV+IV

IV+V

V+V

No hay puentes de H involucrados

Usualmente positiva, pero algunas negativas

I+I

I+II

II+II

II+III

Se forman y rompen puentes de H débiles

Siempre positiva I+IV

(frecuentemen

te con

solubilidad

limitada)

II+IV

Se forman y rompen puentes de H, pero la

disociación de clase I y II es el efecto más

importante.

Siempre positiva I+V

II+V

Sólo se rompen puentes de H.

La no idealidad resulta en una cantidad de variaciones del coeficiente de actividad en fase líquida con la composición que provoca las conocidas desviaciones respecto al comportamiento esperado según una mezcla ideal (valor unitario a toda composición, temperatura y presión). Típicos ejemplos de mezclas de este tipo son (etanol+ n-heptano) en donde el n-heptano (clase I) rompe los puentes de H del etanol (clase II), el sistema (acetona + formamida) en el que hay una desviación similar pero menos positiva, causada por la mezcla de una sustancia de clase III y otra de clase I, la mezcla cloroformo (IV) y metanol (II) en la que se forman y rompen constantemente puentes de H, resultando en una desusada desviación positiva de la curva del cloroformo que pasa por un máximo a escasa concentración, el sistema (cloroformo y acetona) (III) donde el cloroformo provee átomos de hidrógeno activos a la acetona, en la que el grupo carbonilo está en condiciones de aceptarlos, produciendo desviaciones negativas, y por último, el sistema butanol (II) y agua (I), en el cual ambas moléculas son formadoras de puente de hidrógeno, de modo que se rompen los mismos generando una no idealidad tan fuerte que origina separación de fases. Los sistemas de esta última clase son tan extremadamente no ideales que normalmente se presenta inmiscibilidad parcial. En sistemas tan fuertemente no ideales se pueden presentar otros problemas como la formación de azeótropos.

Los modelos que han demostrado ser más exitosos para describir el comportamiento de las mezclas no ideales son los que se basan en la correlación del coeficiente de actividad en la fase líquida, ya que justamente es ésta la que provee por Cap. VII - Pág. 267

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

lo general la mayor desviación al comportamiento ideal. En general, como ya mencionamos estos modelos se basan en la estimación del coeficiente de actividad por medio de fórmulas empíricas o bien mediante modelos a nivel molecular de la fase líquida. Lamentablemente, estos modelos son bastante más complejos que los anteriores, basados en ecuaciones de estado.

En lo que sigue mencionaremos varios modelos, los más usuales, comenzando por las ecuaciones que calculan los coeficientes de actividad de la fase líquida. Estas ecuaciones son muy usadas porque aún a bajas presiones la no idealidad de la fase líquida puede ser muy marcada, de modo que constituyen un buen modelo para describir el comportamiento de mezclas no ideales que cubren una gran variedad de aplicaciones prácticas.

VII.4.1 Teoría de soluciones regulares y correlaciones de Chao-Seader y Grayson- Streed

En forma muy resumida, la teoría de soluciones regulares postula que en una mezcla binaria de sustancias no polares los coeficientes de actividad de los integrantes de la misma en la fase líquida se pueden expresar como la suma de dos contribuciones. La primera, llamada energía de vaporización isotérmica representa la energía necesaria para evaporar el líquido hasta el estado de gas ideal a temperatura constante. El segundo, denominado densidad de energía cohesiva, refleja las fuerzas

intermoleculares de cada componente y es el más importante porque representa la tendencia a la no idealidad de la mezcla. Este término se puede describir en función de parámetros de solubilidad.

La teoría se basa fundamentalmente en la idea de que la no idealidad se debe a diferencias en las fuerzas de atracción de Van der Waals entre las especies presentes. Las soluciones regulares tienen un calor de disolución endotérmico ($H_s > 0$) y todos sus coeficientes de actividad mayores que 1. La denominación de regulares proviene de que se supone que las moléculas están distribuidas al azar, ya que no tienen direcciones preferenciales en las que tiendan a agruparse. Claro está, una solución regular no presenta puente de hidrógeno ni momentos dipolares importantes. Las fuerzas de atracción que actúan entre pares iguales y desiguales de moléculas tienden a causar la segregación de los mismos, pero esta segregación se supone que está contrarrestada por la energía térmica, con el resultado de que la concentración local de moléculas es idéntica a la concentración media.

Por lo tanto, la discrepancia de entropía es cero y la entropía de las soluciones regulares es igual a la de las soluciones ideales, en las que las moléculas se encuentran distribuidas al azar. Esto contrasta con las soluciones atómicas en las que la discrepancia de entalpía es cero. Formalmente la teoría de las soluciones regulares es bastante compleja y no se presta para cálculos computacionales pero ha sido considerablemente simplificada y extendida por Chao y Seader a las mezclas de hidrocarburos en la forma que se conoce generalmente como correlación de Chao-Seader (C-S). En esencia la correlación permite describir los coeficientes de

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

$RT \ln$

L

L

L

i

$i)_2$ (22)

L

$i \exp$

$v L$

i

i

NC

j^1

j

j

2

RT

\ln

$v L$

i

$v L$

1

$v L$

i

$v L$

(23)

$v L$

NC

j^1

$x_j v L$

j (24)

actividad de los componentes de una mezcla en la fase líquida en términos de los parámetros de solubilidad. Lo que hicieron Chao y Seader fue correlacionar estos parámetros en función de las variables de estado y el factor acéntrico, a partir de valores experimentales de coeficientes de actividad de mezclas conocidas, obteniendo

expresiones polinómicas que permiten calcular los coeficientes de fugacidad y actividad. La ecuación de C-S para el coeficiente de actividad en fase líquida está dada en función del parámetro de solubilidad de cada especie que se encuentra tabulado (Reid y Sherwood) para la mayoría de las sustancias conocidas, y del volumen específico del líquido a 25 C que se puede encontrar tabulado (Reid, Prausnitz y Poling) (Reid y Sherwood) o se puede calcular fácilmente.

Esta ecuación se puede expresar como caso particular de una más general, válida para la teoría de soluciones regulares, de la cual C-S es un caso particular. La ecuación general es:

donde ν_i es el parámetro de solubilidad de la sustancia i , es un parámetro de solubilidad medio de la mezcla y una corrección debida a los efectos no ideales de diversa índole. En el método C-S la corrección se define en función del volumen molar de cada especie pero se puede expresar de otras maneras, por ejemplo en función de parámetros de interacción binaria.

En el caso particular de la ecuación propuesta por Chao-Seader tenemos:

donde: ν_i es el parámetro de solubilidad de cada sustancia a 25 C [(gr/cm³)^{0.5}];

v_i

v_L es el volumen específico de líquido a 25 C [cm³/gmol];

v_L es el volumen específico medio de líquido de la mezcla a la temperatura de la misma y se calcula mediante la siguiente ecuación asumiendo que el volumen molar es aditivo.

Cap. VII - Pág. 269

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

j

$x_j v_L$

j

NC

j^1

$x_j v_L$

j

$x_j v_L$

j

v_L (25)

log

o

i log

$^{(0)}$

i

i log

$^{(1)}$

i (26)

log

$^{(0)}$

$i A_0$

A_1

Tr_i

$A_2 Tr_i$

$A_3 Tr_2$

$i A_4 Tr_3$

i

(A_5

$A_6 Tr_i$

$A_7 Tr_2$

i) Pr_i

(A_8

$A_9 Tr_i$) Pr_2

$i \log Pr_i$

(27)

log

 $^{(1)}$ $i A_{10}$ $A_{11} Tr_i$ A_{12} Tr_i $A_{13} Tr^2$ $i A_{14} (Pr_i$

0.6) (28)

es la fracción de volumen; se calcula mediante la siguiente ecuación.

En lo que respecta a los coeficientes de fugacidad de componente puro en ambas fases la correlación C-S los describe como polinomios en función de la presión y la temperatura. La correlación sigue la estructura definida originalmente por Pitzer y colaboradores:

En particular para la fase líquida:

Los coeficientes de la correlación original de Chao-Seader fueron revisados y corregidos por Grayson y Streed, cuya modificación se considera más exacta. Los coeficientes de la correlación de Grayson-Streed son los siguientes.

Cap. VII - Pág. 270

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

Fluido simple

(=0)

Metano Hidrógeno

A_0 2.05135 1.36822 1.50709

A_1 -2.10899 -1.54831 2.74283

A_2 0 0 -0.02110

A_3 -0.19396 0.02889 0.00011

A_4 0.02282 -0.01076 0

A_5 0.08852 0.10486 0.008585

A_6 0 -0.02529 0

A_7 -0.00872 0 0

A_8 -0.00353 0 0

A_9 0.0203 0 0

Los coeficientes de orden 10 al 14 de la correlación original de Chao-Seader son los siguientes:

$A_{10} = -4.23893$ $A_{12} = -1.22060$

$A_{11} = 8.65808$ $A_{13} = -3.15224$ $A_{14} = -0.025$

Estos coeficientes no fueron modificados por Grayson y Streed.

La validez de las ecuaciones empíricas (27) y (28) es para el rango de temperaturas reducidas de 0.5 a 1.3. La correlación de C-S o G-S se complementa con la ecuación R-K que se recomienda para el cálculo del coeficiente de fugacidad en la fase vapor v .

Las temperaturas y presiones en las que se recomienda aplicar la correlación de G-S para obtener mejores resultados son las siguientes.

Cap. VII - Pág. 271

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

a) temperaturas menores de 500 F.

b) presiones menores de 1000 psia.

c) para hidrocarburos (excepto el metano) $0.5 < Tr < 1.3$ y $P_{cm} < 0.8$ (donde P_{cm} es la presión pseudo crítica de la mezcla).

d) para sistemas que contengan metano y/o hidrógeno, la temperatura reducida promedio (ponderado en una base molar) será menor de 0.93 y la fracción

molar del metano (o hidrógeno o la suma de ambos) será menor de 0.3. La fracción molar de otros gases disueltos será menor de 0.2.

e) Cuando se desea estimar valores de la constante de vaporización en el equilibrio K de parafinas u olefinas, la fracción molar de aromáticos en la fase líquida será menor de 0.5. En cambio cuando se desea estimar valores de K para aromáticos, la fracción molar de aromáticos en la fase líquida deberá ser mayor de 0.5.

En general, la correlación G-S da malos resultados en la zona criogénica y no se recomienda usarla cuando $T < 0$ F. En esta zona las correlaciones basadas en ecuaciones de tres parámetros pueden dar mejores resultados. El método C-S con la modificación de G-S da resultados bastante razonables siempre que se respeten las limitaciones aconsejadas por la práctica. Puede dar resultados de gran exactitud, comparable con el margen de error experimental. En general, si se respetan las restricciones anteriores el resultado obtenido tiene un margen de error menor del 12.8%, esencialmente el doble del grado de incertidumbre de los datos experimentales. Pueden consultarse algunos resultados de un estudio clásico sobre la exactitud del método C-S en (Lenoir y Koppany, 1967).

En general los errores altos se obtienen cuando existen condiciones violatorias de alguna de las limitaciones establecidas. El efecto de la baja temperatura es decisivo. Se muestra que el efecto de la temperatura en la exactitud del método C-S, si se opera a temperaturas menores de 0 F, aumenta el error promedio de 13 a 56%.

La presencia de hidrógeno en las mezclas produce un aumento de la constante K para el hidrógeno y una disminución para el metano, etano y propano cuando el contenido de H es muy grande, pero el efecto de la temperatura y/o de la presión no es tan claro como en las mezclas en las que hay metano presente en grandes cantidades. Es difícil arriesgar un diagnóstico preciso del efecto que tendrá el hidrógeno en la exactitud de las predicciones del método C-S, excepto cuando están presentes el hidrógeno y el metano juntos. Esto es bastante frecuente en la práctica. En ese caso cuando la presión excede las 1000 psia los resultados son muy pobres, pero con una presión menor de 1000 psia mejoran mucho en calidad. El problema en general suele ser la temperatura ya que a menudo las mezclas que contienen metano e hidrógeno juntos suelen estar a temperaturas por debajo de -100 F, y no se debe usar C-S para estas mezclas.

En conclusión, las reglas restrictivas para el uso de C-S se deben seguir escrupulosamente. Estas limitaciones todavía dejan un amplio margen de situaciones

Cap. VII - Pág. 272

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

v_L

NC

j^I

x_j^{vL}

j 0.2681.147.5 0.7319.106.8 117.71

h

x_h^{vL}

t

v_L

0.2681.147.5

117.71

0.3359

t

x_t^{vL}

t

v_L

0.7319.106.8

117.71

0.6641 1

h L $h \exp 147.5(7.43(0.3359)7.430.6641(8.914)^2$
 $(1.987)377.67$

1

147.5

117.71

 $\ln 147.5$

117.71

1.1795

 L $i \exp 106.8(8.914)0.3359(7.43)0.6641(8.914)^2$
 $(1.987)377.67$

1

106.8

117.71

 $\ln 106.8$

117.71

1.031

en las que se puede aplicar C-S con seguridad y obtener una exactitud razonable.

Ejemplo (Tomado de Reid y col.)

Calcular los coeficientes de actividad en la fase líquida de los componentes de una mezcla de tolueno y n-heptano a 1 atm y 104.52 C. Compararlos con los valores experimentales en el equilibrio que son: $h = 1.16$, $i = 1.025$. La composición de la mezcla en el equilibrio es: $x_h = 0.2681$, $x_t = 0.7319$.

Datos:

 $h = 7.430$ $i = 8.914$ v_h $L = 147.5$, v_t $L = 106.8$

Solución

Aplicando la ecuación (23) tenemos los siguientes términos:

En consecuencia:

Cap. VII - Pág. 273

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

 x_1 $\ln 1$ $x_{1 P,T}$ x_2 $\ln 2$ $x_{2 P,T}$ **(29)**

Los errores son del orden del 2% para el n-heptano y del orden del 1% para el tolueno.

Resumiendo, las condiciones prácticas de operación de la correlación C-S modificada por G-S son: temperaturas en el rango de 0 a 800 F (-17 a 427 C) y presiones menores de 3000 psi (200 atm). Esta correlación se emplea muy a menudo para simular unidades de destilación de crudo a presión atmosférica y unidades de reforming.

No se recomienda emplear C-S o G-S para calcular constantes K de componentes de punto de ebullición cercanos entre sí puesto que estos modelos a menudo sobreestiman las volatilidades relativas y la facilidad de separación.

VII.4.2 Ecuaciones que describen coeficientes de actividad de la fase líquida

La ecuación básica que ha desarrollado la termodinámica para relacionar entre sí los coeficientes de actividad es la de Gibbs y Duhem. Es en esencia una ecuación diferencial que establece la relación entre los coeficientes de actividad de las

especies componentes de una mezcla. Por ejemplo para una mezcla binaria la ecuación de Gibbs y Duhem se puede escribir:

Esta ecuación tiene varias aplicaciones importantes que resumimos a continuación. Supongamos tener una mezcla binaria para simplificar; entonces a partir de la ecuación (29) podemos:

- Si tenemos datos experimentales para $\ln a_1$ en función de x_1 estamos en condiciones de integrar la ecuación (29) para calcular $\ln a_2$ en función de x_2 . En una mezcla binaria el coeficiente de actividad de un componente se puede usar para calcular el coeficiente de actividad del otro componente.
- Si disponemos de abundantes datos experimentales tanto para $\ln a_1$ en función de x_1 como para $\ln a_2$ en función de x_2 estamos en condiciones de comprobar la exactitud y consistencia de los datos, puesto que debe cumplir la ecuación (29).
- Si contamos sólo con una limitada cantidad de datos experimentales para $\ln a_1$ en función de x_1 y para $\ln a_2$ en función de x_2 , la forma integrada de la ecuación de Gibbs y Duhem nos permite obtener ecuaciones termodinámicamente consistentes para relacionar $\ln a_1$ y $\ln a_2$ con x_1 y x_2 . Esta es la aplicación más importante ya que en la práctica rara vez contamos con suficiente cantidad de datos, si es que contamos con alguno. Sin embargo, no hay una sola forma integrada de la ecuación de Gibbs y Duhem sino varias

Cap. VII - Pág. 274

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

$RT \ln a_1$

G_E

$n_1 P, T, n_2$

(30)

$RT \ln a_2$

G_E

$n_2 P, T, n_1$

(31)

$\ln a_1 A x_2$

$2 B x_3$

2 (32)

$\ln a_2 A x_2$

1 1.5 B x 2

1 B x 3

1 (33)

posibles. Para obtener una forma en particular se debe usar un modelo de ecuación consistente con la ecuación de Gibbs y Duhem.

Un enfoque derivado de la ecuación de Gibbs y Duhem nos permite evaluar la discrepancia de energía libre total de Gibbs de la mezcla en función de su composición. Se pueden deducir las siguientes ecuaciones para una mezcla binaria.

Para poder usar estas ecuaciones debemos poder representar G en función de la composición. Si podemos encontrar la función matemática que describe la discrepancia de energía libre de Gibbs con la concentración, estaremos en condiciones de extrapolar los datos experimentales de actividad de cada componente en función de la composición. Se pueden proponer varias ecuaciones que cumplan los requisitos de consistencia exigidos para representar estos sistemas, entre las que podemos citar a las de Margules, Van Laar, Wilson y NRTL.

VII.4.3. Ecuación de Margules

Se conoce con este nombre a un grupo de ecuaciones enunciadas por primera vez en 1895 por Margules. Existen varias ecuaciones, llamadas de "sufijo doble", "sufijo triple" y "sufijo cuádruple". Las expresiones "sufijo doble", "sufijo triple" o "sufijo cuádruple" se refieren a que la ecuación que describe la discrepancia de energía libre es cuadrática, cúbica o cuártica en la variable fracción molar en cada caso.

La ecuación de Margules más usada es la de sufijo triple (dos constantes).

Tiene la siguiente forma.

El principal atractivo de la ecuación de Margules es su sencillez algebraica si se la compara con otras ecuaciones. Pero esta no debe ser la razón de su elección
Cap. VII - Pág. 275

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

 G_E RT $x_1 x_2 (P Q(x_1$ $x_2))$ (34) $\ln 1$ $A_{12} 1$ $A_{12} x_1$ $A_{21} x_2$ 2 $; \ln 2$ $A_{21} 1$ $A_{21} x_2$ $A_{12} x_1$ 2

(35)

 $\ln 1$ A' $_{12}$ T 1 $A_{12} x_1$ $A_{21} x_2$ 2 $; \ln 2$ A' $_{12} A'$ $_{21}$ T 1 $A_{21} x_2$ $A_{12} x_1$ 2

(36)

 A_{ij} A' $_{ij}$ RT G_E RT $C_{x_1 x_2}$ $x_1 (C/D) x_2$

(37)

como modelo, ya que existen razones que aconsejan usar otras ecuaciones en ciertos casos. Por ejemplo, Margules no puede representar sistemas en los que la fase líquida se separa en dos capas inmiscibles.

La expresión que permite calcular la discrepancia de energía libre de Gibbs es la siguiente:

Los parámetros P y Q son distintos de A y B, existiendo la siguiente relación entre ellos: $A = P + 3Q$; $B = -4Q$.

VII.4.4 Ecuación de Van Laar

La ecuación de Van Laar es muy usada debido a su flexibilidad, simplicidad y capacidad de representar bien muchos sistemas. Para un sistema binario se puede

escribir de la siguiente forma:

También se la puede encontrar de esta forma alternativa:

La teoría de Van Laar expresa la dependencia de los parámetros de interacción binarios de la siguiente manera:

La expresión que permite calcular la discrepancia de energía libre de Gibbs es la siguiente:

Cap. VII - Pág. 276

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

ln 1

$\sum_{j=1}^{NC}$

$x_j A_{ij}$

$(1 - x_j)$

x_j

$\sum_{j=1}^{NC}$

$x_j A_{ij}$

$(1 - x_j)$

$x_j A_{ij}$

$(1 - x_j)$

x_j

$\sum_{j=1}^{NC}$

$x_j A_{ij}$

$(1 - x_j)$

$(1 - x_j)$

$\sum_{j=1}^{NC}$

$x_j A_{ji}$

$(1 - x_j)$

$(1 - x_j)$

$(1 - x_j)$

$(1 - x_j)$

$(1 - x_j)$

Como anteriormente, los parámetros C y D son propios de la ecuación (37).

Los parámetros de interacción A_{12} y A_{21} son (en teoría) constantes para un par determinado de componentes binarios a una cierta temperatura, pero en la práctica también dependen de la temperatura por lo que la forma (37) no es tan habitual, y se calculan frecuentemente a partir de datos isobáricos que cubren un rango de temperaturas. La ecuación de Van Laar puede representar sistemas con desviaciones tanto positivas como negativas de la ley de Raoult, pero no puede representar exactamente curvas que tengan un máximo como la del sistema cloroformo-metanol. Para sistemas multicomponentes es costumbre despreocuparse de los parámetros de interacción terciarios y superiores lo que equivale a suponer que el sistema se comporta como un sistema pseudo binario. La expresión de Van Laar que resulta para los coeficientes de actividad depende solo de la composición y de las constantes binarias. La siguiente forma suele ser muy usada.

En la ecuación anterior $A_{ii} = A_{jj} = 0$. Para una mezcla multicomponente de N sustancias se pueden formar $N(N-1)/2$ pares de binarios. Por ejemplo si $N = 5$ existen 10 pares de binarios. Esta ecuación está restringida a los casos en que todos los pares de parámetros de interacción binaria A_{ij} y A_{ji} sean del mismo signo. Si no ocurre esto, y/o si todos los valores de A_{ij} son grandes pero aun existe miscibilidad completa, se puede emplear una forma modificada de la anterior bastante más compleja. Existen en la bibliografía especializada extensas tablas de coeficientes de interacción binaria (Perry, 6ta. ed.).

Cuando todos los valores absolutos de todos los coeficientes del sistema son menores que 0.01, el coeficiente de actividad de los integrantes de la mezcla en la fase líquida tiene valores en el entorno 1.00 ± 0.01 y entonces es posible asumir comportamiento ideal. Si no es posible encontrar los coeficientes de interacción binaria de todas las especies presentes en la mezcla se recomienda seguir el siguiente procedimiento:

1) Para isómeros y pares de sustancias homólogas de puntos de ebullición cercanos se supone que pueden formar soluciones ideales, asuma $A_{ii} = A_{ij} =$

0.
2) Para pares de hidrocarburos que se sabe que siguen un comportamiento conforme a la teoría de soluciones regulares, se puede usar la ecuación (38)
Cap. VII - Pág. 277

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

ln

 $1 A_{12} 1$ $A_{12} x_1$ $A_{21} x_2$

2

 A_{12} A_{12}

ln

 $1 (39)$

ln

 $2 A_{21} 1$ $A_{21} x_2$ $A_{12} x_1$

2

 A_{21} A_{21}

ln

 $2 (40)$ para estimar A_{ij} y A_{ji} .

3) Para pares que contienen especies polares u otras que no tienen un comportamiento conforme a la teoría de soluciones regulares se pueden determinar las constantes de Van Laar a partir de coeficientes de actividad calculados de datos experimentales.

4) Cuando existen datos suficientes de pares estrechamente relacionados, se puede interpolar y extrapolar.

5) Si no existen datos, se puede seguir un procedimiento basado en la estimación de coeficientes a dilución infinita.

Cuando los datos se obtienen en forma isotérmica o isobárica en un margen de temperaturas estrecho, se pueden determinar las constantes de la ecuación de Van Laar de un modo más simple, normalmente por regresión lineal. Este procedimiento, como sabemos, consiste en obtener la ecuación de la recta que mejor ajusta los datos por medio de la técnica de mínimos cuadrados. También se pueden aplicar otras técnicas basadas en el concepto de mínimos cuadrados generalizados para obtener las constantes de Van Laar cuando el intervalo de temperaturas no es estrecho o los datos no son isotérmicos, pero el procedimiento no es tan exacto y el cálculo de coeficientes de actividad se complica.

Cuando los datos experimentales se pueden extrapolar a dilución infinita es posible utilizar un procedimiento más rápido pero menos exacto de cálculo. Vamos a dar un esbozo de procedimiento para estos casos. Aplicando las ecuaciones (35) para $x_1 = 0$ en la ecuación izquierda y para $x_2 = 0$ en la derecha tenemos:

Para aplicaciones prácticas en las que están implicados azeótropos es importante que la ecuación de Van Laar sea capaz de predecir correctamente la formación del azeótropo. Si se conocen o se pueden calcular los coeficientes de actividad en la composición del azeótropo entonces se pueden resolver las ecuaciones (35). Digamos por ejemplo que se estima el coeficiente de actividad en el azeótropo de la siguiente ecuación:

Cap. VII - Pág. 278

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

K_i ${}^{\circ}L$ $i P_s$ i P

1.0

 ${}^{\circ}L$ i P P_s i A_{12} $\ln i_1$ $x_2 \ln 2$ $x_i \ln 1$

2

; A_{21} $\ln 2_1$ $x_1 \ln 1$ $x_2 \ln 2$

2

Entonces resolviendo las ecuaciones (35) obtenemos:

VII.4.5 Ecuación de Wilson

Las mezclas de moléculas polares auto asociadas (Clase II) con moléculas no polares tales como hidrocarburos (Clase V) pueden exhibir una fuerte no idealidad del tipo desviación positiva (por ejemplo la mezcla etanol + n-heptano). En la mayoría de las mezclas de este tipo la ecuación de Van Laar funciona muy bien en un entorno de $x = 0.1$ a 0.9 . Fuera de éste la exactitud se deteriora bastante y los coeficientes de actividad para el etanol son bajos.

Un problema más serio aún es que con estas mezclas altamente no ideales la ecuación de Van Laar puede predecir erróneamente la separación de la mezcla en dos fases. Para tratar con esta clase de mezclas, en 1964 Wilson propuso la ecuación que lleva su nombre y que ha recibido gran aceptación debido a su capacidad de manejar sistemas miscibles fuertemente no ideales. En la ecuación de Wilson se toman en cuenta los efectos de las diferencias de tamaño y fuerzas de atracción de las moléculas de las distintas especies mediante un tratamiento basado en el concepto de composición local. Este difiere radicalmente del concepto clásico de composición global en un aspecto clave. Para el concepto clásico la composición de la mezcla es uniforme puesto que las especies se difunden mutuamente hasta alcanzar una distribución al azar. Nótese que no se hace ninguna distinción entre las moléculas, a pesar de que sabemos que por la naturaleza direccional de muchos enlaces agregativos las mismas se pueden encontrar agrupadas en forma asimétrica.

Por ejemplo, supongamos tener una mezcla equimolecular de dos especies químicas que identificamos como 1 y 2. La fracción molar global de cada especie química es 0.5. Sin embargo tomando un sector determinado de la mezcla podemos observar que las moléculas tienden a agruparse del modo que se ilustra en la Figura siguiente (ver Cukor y Prausnitz, 1969).

Cap. VII - Pág. 279

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

12 de tipo 1

12 de tipo 2

El número de moléculas del tipo 2 que rodean localmente a la especie 1 es 3. Luego, la proporción local relativa es distinta a la global.

 i $v L$

$$i x_i \exp(-u_{ij}/RT)$$

$$\sum_{j=1}^{NC} v_j^L x_j \exp(-u_{ij}/RT) \quad (41)$$

12

$$v_1^L \exp(-u_{12}/RT)$$

$$12 \quad (42)$$

Analizando la zona interior al círculo observamos que las moléculas de la clase 1 (rayadas) están en minoría, de modo que la composición local en esta zona es distinta a la global, a pesar de que la muestra considerada contiene igual cantidad de moléculas de ambas clases. La fracción de volumen local propuesta por Wilson es función de la temperatura y de las energías de interacción, como se observa en la ecuación siguiente, donde representa las energías de interacción, siendo $u_{ij} = u_{ji}$ pero $u_{ii} \neq u_{jj}$.

Utilizando estos parámetros para el cálculo de las constantes de interacción binarias u_{12} y u_{21} obtenemos:

Cap. VII - Pág. 280

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

21

$$v_1^L \exp(-u_{12}/RT)$$

$$(43)$$

$$G_E$$

$$RT$$

$$x_1 \ln(x_1)$$

$$x_2 \ln(x_2)$$

$$x_1 \ln(x_1) \quad (44)$$

$$\ln(x_1 x_2)$$

$$12$$

$$x_1$$

$$12x_2$$

$$21$$

$$x_2$$

$$21x_1$$

$$(45)$$

$$\ln(x_2 x_1)$$

$$12$$

$$x_1$$

$$12x_2$$

$$21$$

x_2 $21x_1$ **(46)** $\ln i \ln$ NC j^1 x_{jij} NC k^1 x_{kki} NC j^1 x_{jkj} **(47)** ii j^j kk^1 ; ij j i \exp ij^ii $R T$

De tal modo, la discrepancia de energía libre molar de Gibbs se puede expresar:

En base a esta ecuación y del modo acostumbrado se obtiene la ecuación de Wilson para los coeficientes de actividad de los componentes de una mezcla en la fase líquida. Para una mezcla binaria:

De modo similar a la ecuación de Van Laar, la ecuación de Wilson se puede extender a sistemas multicomponentes obteniendo:

donde:

Cuando no existen suficientes datos para determinar los parámetros binarios de la ecuación de Wilson de una curva o tabla de coeficientes que cubra todo el rango
Cap. VII - Pág. 281

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

\ln

$1 \ln_{12} 21$ **(48)**

\ln

$2 \ln_{21} 12$ **(49)**

de composiciones, se pueden usar coeficientes a dilución infinita. En este caso, la ecuación de Wilson se transforma del siguiente modo.

Se requiere un procedimiento iterativo para obtener 12 y 21 . Si las temperaturas correspondientes a 1

y 2

no son cercanas o iguales, se deben usar las

ecuaciones (42) y (43) para tomar en cuenta el efecto de la misma, con valores de $(12 - 11)$ y $(12 - 22)$ determinados a partir de estimaciones de volúmenes molares de componentes puros de mezclas líquidas. Este procedimiento es más engorroso e igual de inexacto que los basados en métodos de contribución de grupos.

VII.4.6 Ecuación NRTL

La principal limitación de los métodos que evalúan el coeficiente de actividad en la fase líquida era hasta la aparición de la ecuación NRTL su incapacidad para manejar los sistemas en los que la fase líquida estaba compuesta por dos líquidos inmiscibles. Sin embargo, estos sistemas aparecen con cierta frecuencia en la práctica. En una actualización de su conocida ecuación, Wilson agrega un tercer parámetro para poder manejar estos sistemas, pero la ecuación que resulta no se presta fácilmente para manejar sistemas multicomponentes. Además, esta ecuación da resultados bastante insatisfactorios, lo que impulsó la investigación y profundización de la teoría con el objetivo de poder disponer de una herramienta capaz de manejar sistemas en los que

el líquido está dividido en dos fases.

La ecuación NRTL es el primer modelo capaz de manejarlos. Consiste en una extensión del concepto de Wilson aplicable a sistemas multicomponentes del tipo vapor-líquido, líquido-líquido, y vapor-líquido-líquido. Al requerir solo constantes de pares binarios, retiene la simplicidad que constituye el principal atractivo de los modelos que hemos visto hasta ahora.

La denominación NRTL es una sigla de -Non Random Two Liquid-, y trata de expresar el hecho de que se basa en un parámetro τ_{ij} que caracteriza la tendencia de las especies i y j a distribuirse de una manera no azarosa, esto es, con direcciones preferenciales. La diferencia básica entre el sustento de la ecuación de Wilson y la NRTL reside en que la primera se basa en una fracción de volumen para expresar la concentración local mientras la ecuación NRTL se basa en una fracción molar de la especie considerada. Esta se expresa:

Cap. VII - Pág. 282

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

x_{ji}

$$x_j \exp(\tau_{ji} x_i)$$

$\sum_{k=1}^{NC}$

$$x_k \exp(\tau_{ki} x_i)$$

(50)

G_E

RT

$\sum_{i=1}^{NC}$

x_i

$\sum_{j=1}^{NC}$

x_{ji}

(51)

\ln

$\frac{L}{i}$

$\sum_{j=1}^{NC}$

x_j

$G_{ji} x_j$

$\sum_{k=1}^{NC}$

x_k

$G_{ki} x_k$

$\sum_{j=1}^{NC}$

x_j

G_{ij}

$\sum_{k=1}^{NC}$

x_k

$G_{kj} x_k$

$\frac{L}{ij}$

$\sum_{k=1}^{NC}$

x_k

$G_{kj} x_k$

(52)

$G_{ji} \exp(\tau_{ji} x_i)$

Comparemos esta relación con la ecuación que expresaba la fracción local de volumen en la ecuación de Wilson, y con la ecuación que expresaba la fracción de volumen en la teoría de soluciones regulares. Cuando $\tau_{ij} = 0$ las fracciones molares

locales son iguales a las fracciones molares verdaderas de la mezcla. En esta ecuación para el par binario i-j donde se supone que la molécula i ocupa el centro de un retículo tridimensional, los parámetros g_{ji} y g_{ij} son ajustables. Esto tiene una gran significación práctica porque si contamos con abundantes datos experimentales de la mezcla que queremos representar, los parámetros g_{ij} y g_{ji} se pueden modificar mediante un tratamiento matemático adecuado, y la ecuación NRTL se ajusta a los datos disponibles mucho más exactamente que las otras.

La discrepancia de energía libre de Gibbs para el sistema líquido se representa en términos de las interacciones mutuas entre dos moléculas. La expresión que resulta es la siguiente.

La expresión que permite calcular los coeficientes de actividad para la fase líquida se obtiene combinando las dos ecuaciones anteriores obteniendo la siguiente expresión para mezclas multicomponentes:

donde:

Los coeficientes vienen dados por las siguientes expresiones.

Cap. VII - Pág. 283

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

g_{ij}

$$\frac{g_{ij}}{RT}$$

g_{ji}

$$\frac{g_{ji}}{RT}$$

donde g_{ij} , g_{ji} , etc son las energías libres molares de Gibbs de interacción entre pares de moléculas. En las ecuaciones anteriores se debe considerar $G_{ji} = G_{ij}$, $g_{ij} = g_{ji}$, $G_{ii} = G_{jj} = 1$, $g_{ii} = g_{jj} = 0$.

En la literatura se encuentran publicadas listas de valores de constantes de la ecuación NRTL. A menudo las diferencias de energías libres de interacción y otras constantes en la ecuación anterior varían linealmente con la temperatura, lo que es una suerte porque simplifica mucho los cálculos. En general el parámetro g_{ij} resulta independiente de la temperatura y depende de las propiedades moleculares. Su valor suele estar entre 0.2 y 0.47.

Cuando es menor de 0.426 es razonable suponer que habrá inmiscibilidad de fases. Aunque g_{ij} se puede considerar un parámetro ajustable, más frecuentemente se fija de acuerdo a las siguientes reglas, aun cuando estas pueden ser ambiguas ocasionalmente.

- 1) $g_{ij} = 0.2$ para mezclas de hidrocarburos saturados y especies polares no asociadas (por ejemplo, acetona + n-heptano).
- 2) $g_{ij} = 0.3$ para mezclas de compuestos no polares (por ejemplo n-heptano + benceno), excepto hidrocarburos fluorados y parafinas; mezclas de especies no polares y polares no asociadas que tienen desviaciones negativas de la ley de Raoult (por ejemplo, acetona+cloroformo) y desviaciones moderadamente positivas (por ejemplo, etanol+agua); mezclas de agua y sustancias polares no asociadas (por ejemplo, agua+acetona).
- 3) $g_{ij} = 0.4$ para mezclas de hidrocarburos saturados y de hidrocarburos perfluorados homólogos (por ejemplo, n-hexano+perfluoro-n-hexano).
- 4) $g_{ij} = 0.47$ para mezclas de un alcohol u otra sustancia fuertemente auto asociada y una especie no polar (por ejemplo, etanol+benceno); mezclas de tetracloruro de carbono con acetonitrilo o trinitrometano; mezclas de agua con piridina o butil-glicol.

Si damos valor a g_{ij} de acuerdo a estas reglas en lugar de considerarlo un parámetro ajustable, la pérdida de exactitud es comparativamente pequeña. Esto

Cap. VII - Pág. 284

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

$$\ln \frac{1}{x_1} + \frac{21}{2} G_2$$

$$(x_1)_{x_2 G_{21}}^2$$

$$\frac{12}{(x_2)_{x_1 G_{12}}^2}$$

(53)

$$\ln \frac{2}{x_1} + \frac{12}{12} G_2$$

$$(x_2)_{x_1 G_{12}}^2$$

$$\frac{21}{(x_1)_{x_2 G_{21}}^2}$$

(54)

significa menos trabajo cuando el cálculo es manual, pero no representa mucha diferencia cuando es computacional salvo en los casos en que necesitamos reducir en extremo el tiempo de cálculo, por ejemplo en simulación en tiempo real, como veremos en el Capítulo XXI. En estos casos se recurre a modelos fisicoquímicos lo más exactos y simplificados posibles.

Para un sistema binario, la expresión anterior se reduce a las siguientes ecuaciones.

Para mezclas ideales $\tau_{ij} = 0$. Como hemos explicado en el caso de la ecuación de Wilson, los dos parámetros que involucran cambios de energía de la ecuación NRTL se pueden obtener a partir de coeficientes de actividad a dilución infinita si se fija el valor de τ_{ij} mediante las reglas anteriores. A dilución infinita las ecuaciones correspondientes son:

$$\ln \frac{1}{x_1} + \frac{12}{12} \exp(-\tau_{12})$$

$$\ln \frac{2}{x_2} + \frac{21}{21} \exp(-\tau_{21})$$

Ejemplo (Tomado de Reid y col.)

Obtener los coeficientes de actividad para la mezcla binaria etanol + n-hexano a la composición del azeótropo, partiendo de los coeficientes de actividad a dilución infinita siguientes: $\tau_{12} = 21.72$, $\tau_{21} = 9.104$. Despreciando los efectos de la

temperatura, use estos valores para determinar τ_{12} y τ_{21} . Luego, obtenga los coeficientes de actividad a la composición del azeótropo: $x_e = 0.332$, $x_h = 0.668$ y compare estos valores con los experimentales: $\tau_{12} = 2.348$ y $\tau_{21} = 1.430$.

Solución

De acuerdo a las reglas que hemos expuesto previamente se fija $\tau_{eh} = 0.47$.

Los valores de τ_{12} y τ_{21} se obtienen resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones no lineales.

$$\ln 21.72 = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-0.47 \tau_{eh})$$

Cap. VII - Pág. 285

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

$$\frac{e}{(0.3320.668(0.5106))^2} \exp 0.6682 1.4299(0.5106_2)$$

$$\frac{2.438(0.3317)}{(0.6680.332(0.3317))^2}$$

$$\frac{2.563}{h} \exp 0.332_2 2.348(0.3317_2)$$

$$\frac{(0.6680.332(0.3317))^2}{2.563}$$

$$\frac{1.4299(0.5106)}{(0.3320.668(0.5106))^2}$$

$$\ln 9.104 = e_h + h_e \exp(-0.47 h_e)$$

Resolvemos el sistema por el método de aproximaciones sucesivas y obtenemos:

$h_e = 2.3480$, $e_h = 1.4299$. Calculamos los parámetros G:

$$G_{he} = \exp(-0.47 h_e) = 0.5106 \quad G_{eh} = \exp(-0.47 e_h) = 0.3317$$

Finalmente obtenemos:

Estos valores están 9.2% en exceso y 12.4% en defecto con respecto a los experimentales, y si se compara el error de la ecuación NRTL con el de la ecuación de Wilson para el mismo ejemplo se observa que es mayor. Sin embargo, las mezclas de alcoholes e hidrocarburos son los únicos sistemas en los que la ecuación de Wilson da mejores resultados que la NRTL, porque en todos los otros sistemas los resultados de la NRTL son igualmente exactos o mejores que los de la ecuación de Wilson.

VII.4.7 Ecuación UNIQUAC

El principal atractivo de la ecuación de Wilson es su relativa simplicidad. En la ecuación NRTL existen tres parámetros ajustables mientras la ecuación de Wilson tiene solo dos. La ecuación UNIQUAC es un intento por hallar un modelo que combine las ventajas de la ecuación NRTL con la simplicidad de la de Wilson, y al mismo tiempo proveer una base teórica más sólida a los cálculos para sistemas multicomponentes. Además, la ecuación UNIQUAC se puede aplicar a sistemas líquido-líquido.

UNIQUAC es una sigla que simboliza -Universal Quasi-Chemical- lo que podría tomarse como "universal casi-química" en una alusión a la teoría química de las imperfecciones. Este modelo apunta a representar moléculas que difieren apreciablemente en tamaño y forma, a la vez que toma en cuenta los efectos de las diferencias de polaridad. Se retiene el concepto de concentraciones locales empleado en los modelos de Wilson y NRTL, pero en vez de usar una fracción local de volumen

Cap. VII - Pág. 286

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

G_E

RT

NC

i_l

$x_i \ln$

i

x_i

Z

2

NC

i_l

$q_i x_i \ln$

i

i NC $i1$ $q_i x_i \ln$ NC $j1$ $j T_{ji}$ (55) i $x_i r_i$ NC $i1$ $x_i r_i$

fracción de segmento

 i $x_i q_i$ NC $i1$ $x_i q_i$

fracción de área

o una fracción molar local la ecuación UNIQUAC usa la fracción local de área ij como variable primaria de concentración.

Esta fracción local de área se determina representando cada molécula por medio de un juego de segmentos ligados entre sí como si fuese un modelo espacial de la molécula. Cada molécula se caracteriza por dos parámetros estructurales que se determinan con relación a un segmento standard o de referencia, tomado como una esfera equivalente a una unidad o monómero de una molécula lineal de polimetileno de longitud infinita. Esto equivale a decir que se compara cada molécula con una unidad standard, la que cumple la misma función que un "metro patrón". Los dos parámetros estructurales que se usan para caracterizar cada molécula son el número relativo de segmentos por molécula r (parámetro de volumen), y la superficie relativa de la molécula q (parámetro de superficie). Estos parámetros se miden a través de los ángulos de las uniones químicas y sus longitudes medias y se encuentran listas de ambos en la literatura. También se pueden calcular por medio de un método de contribuciones de grupo.

Para una mezcla líquida de multicomponentes, el modelo UNIQUAC permite calcular la discrepancia de energía libre de Gibbs de la siguiente manera.

Los primeros dos términos a la derecha del signo igual toman en cuenta los efectos combinatorios debido a las diferencias de tamaño y forma entre moléculas. El último término es la contribución residual entre moléculas debido a diferencias en fuerzas intermoleculares. Las otras variables tienen el siguiente significado.

Z = número de coordinación de retículo = 10

Cap. VII - Pág. 287

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

 $T_{ji} \exp$
 $u_{ji} u_{ii}$
 RT
 $\ln_i \ln$
 C
 $i \ln$
 R
 i (56)

 \ln
 C
 $i \ln$
 i

x_i

Z

2

$q_i \ln$

i

i

i

x_i

NC

j^1

$j x_j$ (57)

\ln

R

$i q_i \ln$

NC

j^1

$j T_{ji}$

NC

j^1

$j T_{ij}$

NC

k^1

$k T_{kj}$

(58)

\ln

x_1

Z

2

$q_1 \ln$

1

1

2

1

r_1

r_2

$2 q_1 \ln(1 + 2T_{21})$

$2q_1$

T_{21}

1

$2T_{21}$

T_{12}

2

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

$1T_{12}$

La ecuación UNIQUAC que permite calcular la discrepancia de energía libre sólo tiene dos parámetros ajustables para cada par binario, que son $(u_{ji} - u_{ii})$ y $(u_{ij} - u_{jj})$.

Se deberá tomar $u_{ji} = u_{ij}$ y $T_{ii} = T_{jj} = 1$. En general tanto $(u_{ji} - u_{ii})$ como $(u_{ij} - u_{jj})$ son funciones lineales de la temperatura.

La ecuación UNIQUAC que permite calcular los coeficientes de actividad de una especie en una mezcla de multicomponentes es la siguiente.

donde $\ln \bar{a}_i$

c representa la componente combinatoria y $\ln \bar{a}_i$

r representa la componente

residual. Cada uno de estas componentes se puede calcular de la siguiente manera:

donde: .

j

Z 2 $(r_j q_j) (r_j - 1)$

Para una mezcla binaria de dos especies 1 y 2 la ecuación anterior se reduce al siguiente sistema de dos ecuaciones.

Cap. VII - Pág. 288

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

 $\ln 2 \ln$ 2 x_2 Z 2 $q_2 \ln$ 2 2 1 2 r_2 r_1 $1 q_2 \ln(2 - 1 T_{12})$ $1 q_2$ T_{12} 2 $1 T_{12}$ T_{21} 1 $2 T_{21}$ $\ln 1 \ln(x_1 x_2 T_{21}) x_2$ T_{21} x_1 $x_2 T_{21}$ T_{12} x_2 $x_1 T_{12}$

Es interesante observar que la ecuación UNIQUAC es una ecuación general, es decir que describe a las otras ecuaciones, que se convierten así en casos especiales de la ecuación UNIQUAC. Esto es una reafirmación de la solidez teórica del modelo y demuestra que es más confiable. Por ejemplo, si tomamos $q_i = r_i = 1$ la ecuación UNIQUAC para la especie 1 se escribe:

Esta ecuación es idéntica a la que se obtiene a partir de la ecuación de Wilson haciendo $T_{21} = 1_2$ y $T_{12} = 2_1$. Se ha encontrado que la ecuación UNIQUAC es tan exacta como la de Wilson para sistemas líquido-vapor.

VII.4.8 El método UNIFAC

UNIFAC es uno dentro de un conjunto de métodos conocidos como métodos de contribución de grupos. Estos métodos surgieron como consecuencia de la necesidad de hacer estimaciones de propiedades termodinámicas en casos en los que no se cuenta con ningún dato experimental. La idea sustantiva de estos métodos es que una molécula se puede considerar como la suma de todos los grupos que la integran. En consecuencia algunas propiedades termodinámicas de fluidos puros como el calor específico o el volumen crítico se podrían calcular sumando las contribuciones de cada uno de los grupos que integran la molécula, lo que implica asumir en primer lugar que la contribución de un grupo dado en una molécula es exactamente la misma que en otra molécula distinta, y en segundo lugar que dichas contribuciones son aditivas. Esto no es estrictamente cierto, ya que los grupos se pueden comportar de

manera diferente según el tamaño de la molécula, la posición en la que se encuentran y la manera como interaccionan con los grupos adyacentes.

El problema que entonces se plantea se resuelve en algunos métodos corrigiendo esa contribución mediante factores de posición, complejidad, etc. La exactitud de un método de contribución de grupos se incrementa con la fineza de

Cap. VII - Pág. 289

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

r_i
 G
 k_1

(i)
 $k R_k$ (59)

q_i
 G
 k_1

(i)
 $k Q_k$ (60)

detalle usada en la definición y distinción de los mismos. Por ejemplo si consideramos los alcoholes alifáticos, en una primera aproximación no se hace diferencias entre un alcohol primario o secundario; pero en una segunda aproximación es mejor hacerla porque aumenta la exactitud. En el caso extremo de máximo detalle en la definición de cada grupo, el grupo se hace igual a la molécula.

Esto por supuesto no es practicable porque desaparecería la ventaja principal del método, y tendríamos una cantidad gigantesca de grupos distintos listados. La solución de compromiso se obtiene fijando la especificidad de cada grupo en el mínimo compatible con una cantidad pequeña de grupos. La extensión de los métodos de contribución de grupos a las mezclas es sumamente atractiva porque aunque la cantidad de compuestos puros que se encuentra en la práctica industrial es sumamente grande, la cantidad de mezclas diferentes es muchas veces mayor dado que cada mezcla es una combinación de sustancias puras y la cantidad de combinaciones posibles es, como se sabe, un número grande que depende de la cantidad de sustancias de la mezcla. Existen millones de mezclas posibles con interés práctico industrial, y la obtención de datos experimentales para cada una de ellas siempre está atrasada con respecto a la industria.

Por otro lado, ese gran conjunto de mezclas está compuesto a lo sumo por un centenar de grupos, de modo que la generación de predicciones a partir de un método de contribución de grupos resuelve problemas que de otro modo tendrían que esperar a la obtención de valores experimentales confiables con la consiguiente pérdida de tiempo y dinero. Por este motivo el método UNIFAC se ha usado cada vez más en los últimos tiempos y se ha aplicado a la estimación de muchas propiedades termodinámicas de mezclas.

En el método UNIFAC el coeficiente de actividad se calcula según dos contribuciones: una debida a diferencias en el tamaño de la molécula y otra contribución debida a interacciones entre moléculas. Como vemos, se ha seguido el concepto básico de la ecuación UNIQUAC, en tanto se lo divide en una parte combinatoria y una residual. En el método UNIFAC la parte combinatoria se escribe: donde i representa a la molécula, G es la cantidad de grupos funcionales del tipo k en la molécula i , y R y Q representan los parámetros de volumen y área respectivamente, para el grupo funcional considerado. El término residual que se representa igual que

Cap. VII - Pág. 290

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

\ln
 R
 i
 G
 k_1

$$\begin{aligned} & (i) \\ & k \ln \\ & k \ln \\ & (i) \\ & k) \mathbf{(61)} \\ & \ln \\ & k Q_k 1 \ln \\ & G \\ & m1 \\ & m T_{mk} \\ & G \\ & m1 \\ & m T_{km} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & G \\ & n1 \\ & n T_{nm} \\ & \mathbf{(62)} \\ & m \end{aligned}$$

$$X_m Q_m$$

$$\begin{aligned} & G \\ & n1 \\ & X_n Q_n \\ & \mathbf{(63)} \\ & X_m \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & G \\ & j1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (j) \\ & m X_j \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & G \\ & j1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & G \\ & m1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (j) \\ & m X_j \\ & \mathbf{(64)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & T_{mk} \\ & \exp \\ & a_{mk} \\ & T \\ & \mathbf{(65)} \end{aligned}$$

en la ecuación UNIQUAC como i

R se calcula:

donde: k es el coeficiente de actividad residual del grupo funcional k en la molécula,

y k_i

i es la misma cantidad pero en una mezcla de referencia que contiene solamente moléculas del tipo i . Por razones de coherencia con las ecuaciones básicas de la termodinámica se exige que i

R tienda a 1 cuando x_i tiende a 1. Tanto k como k_i

i tienen la misma forma que en el término residual correspondiente de la ecuación UNIQUAC.

Entonces:

donde: m es la fracción de área del grupo m , dado por la siguiente ecuación.

y X_m es la fracción molar del grupo m en la mezcla.

Por su parte, T_{mk} es un parámetro de interacción de grupo dado por una ecuación análoga a la correspondiente en la ecuación UNIQUAC.

Cap. VII - Pág. 291

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

donde $a_{mk} = a_{km}$. Cuando $m = k$ es $a_{mk} = 0$ y $T_{mk} = 1$.

Esto puede parecer un poco pesado, y de hecho lo es. La práctica del método UNIFAC está reducida casi exclusivamente al uso de computadoras porque aplicarlo a mano puede resultar bastante denso. Se encuentran publicadas en la literatura (ver por ejemplo referencia (Reid, Prausnitz y Poling)) tablas muy extensas y completas listando valores de R_k , Q_k , a_{mk} y a_{km} . Estas se actualizan permanentemente.

El método UNIFAC es probablemente la herramienta de cálculo más poderosa con que cuenta el ingeniero especializado en problemas de modelado de sistemas multicomponentes. Sin embargo, no es la panacea que cura todos los males. Tiene limitaciones que traban su exactitud y versatilidad. Por lo tanto se debe tener cuidado de no sobrepasar esas limitaciones. Por ejemplo, se debe contemplar que:

- La cantidad de grupos funcionales debe ser menor de 10.
- La presión de la mezcla debe ser menor de 3-4 ata, a menos que se utilice una corrección para la no idealidad de la fase vapor.
- La temperatura de la mezcla no debe ser menor de 80 ni mayor de 300 F (27 a 152 C).
- Los componentes deben estar bien por debajo de sus puntos críticos.
- Los parámetros de interacción se suponen en la técnica UNIFAC independientes de la temperatura; no obstante eso tiene poco sustento teórico, y puede ser causa de error.
- UNIFAC no puede manejar sistemas inmiscibles. Esta es una seria limitación.
- UNIFAC no puede manejar sistemas en los que hay presentes incondensables.
- UNIFAC no puede representar el comportamiento de los polímeros (aunque se están reportando aplicaciones recientemente en este campo) ni de los electrolitos.
- UNIFAC da errores muy superiores al promedio cuando se utiliza a bajas concentraciones.

El efecto de las altas presiones sobre la fase líquida no es importante; dado que los líquidos son casi incompresibles, el efecto del aumento de presión sobre el coeficiente de actividad de la fase líquida se puede despreciar. El efecto sobre la fase vapor en cambio es muy marcado. Cuando la presión sube por encima de unas 5-6 ata el comportamiento de la fase vapor deja de ser ideal, por lo que el método UNIFAC no se recomienda para calcular el coeficiente de fugacidad. No obstante, se pueden usar varios de los modelos que ya han sido examinados anteriormente: ecuaciones de estado (S-R-K, P-R, L-K).

Para los casos de inmiscibilidad parcial o total un esquema similar se puede emplear en concurrencia con las ecuaciones NRTL o UNIQUAC, que pueden manejar inmiscibilidad. El procedimiento a seguir requiere contar con datos de equilibrio líquido-líquido para poder obtener los parámetros de la ecuación NRTL o UNIQUAC

Cap. VII - Pág. 292

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

 $y_i P$ L $i P_o$ $v_i x_i$ (66)

por regresión, y usar UNIFAC para calcular los datos faltantes.

Si bien en los párrafos anteriores mencionamos algunos procedimientos para salvar situaciones de aplicabilidad del método, existen algunas limitaciones que no podemos superar fácilmente, o hacen inviable hasta hoy, el uso del método UNIFAC; por ejemplo la limitación en la cantidad de grupos funcionales presentes, la temperatura de la mezcla, la exigencia de la lejanía (bien por debajo) de los puntos críticos, la dificultad para representar el comportamiento de los polímeros o de los

electrolitos, y por último, la existencia de errores considerables cuando se lo utiliza a bajas concentraciones.

A pesar de las limitaciones que hemos expuesto, UNIFAC es una herramienta excelente cuando ninguna ecuación es aplicable y tampoco se cuenta con datos experimentales que pueden usarse como base. Esto no quiere decir que se use UNIFAC en cualquier caso. Quiere decir exactamente lo que se dice: UNIFAC es útil cuando no hay datos experimentales a mano, pero se debe preferir la base de los datos experimentales a cualquier estimación.

Además, ha permitido otro avance en un campo muy importante. En efecto, dado que se basa en la estimación de propiedades de la mezcla a partir de la composición de la misma, esto es en base a un conjunto de grupos constituyente de las moléculas, no tardó mucho en plantearse el importante problema inverso. ¿Por qué no utilizar el método para, dadas las propiedades que le exigimos a la molécula, encontrar la estructura (grupos que la constituyen) de la misma?. Este es un problema típico por ejemplo cuando queremos especificar un solvente adecuado en la tarea de disolver un compuesto, o bien un agente extractivo en una tarea de separación, etc. Este problema implica no sólo el uso directo y numérico de la ecuación UNIFAC, ya que también se involucra un problema de estructuras en función de muchos sub-grupos, y como analizamos en los Capítulos I y II estos problemas exigen un modelado especial, en el cual pueden también utilizarse métodos de inteligencia artificial.

VII.4.9 Uso de datos experimentales para calcular constantes

Para ciertas mezclas, como vimos, en el equilibrio se cumple:

De esta ecuación es posible obtener el coeficiente de actividad si conocemos los datos de composición-presión de vapor de una mezcla. Las presiones de vapor P_i^0

de cada

componente se pueden calcular por medio de la ecuación de Antoine o similares.

VII.4.9.1 Coeficientes de actividad a partir del azeótropo

Si el sistema forma un azeótropo es conveniente usarlo para calcular los coeficientes de actividad, porque los datos referentes a los azeótropos son más

Cap. VII - Pág. 293

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

abundantes (y a menudo más exactos) que los de otros puntos de la mezcla.

Esto es lógico puesto que el azeótropo es un punto especial, donde es más fácil hacer medidas exactas. Cuando se trabaja con datos experimentales es preferible asumir una actitud más bien escéptica con respecto a la exactitud de los mismos, suponiendo "a priori" que pueden ser inexactos. Es preferible contar con pocos datos confiables que disponer de gran cantidad de datos de dudosa procedencia.

Por eso recomendamos siempre que sea posible basarse en datos de un azeótropo obtenidos de fuentes respetables.

VII.4.9.2. Coeficientes de actividad a partir de los datos de la curva de equilibrio líquido-vapor

Desde el punto de vista matemático, la técnica anterior es una extrapolación a partir de un solo punto mientras que la que tratamos aquí es un ajuste a partir de un conjunto de datos. Formalmente es imposible decidir "a priori" cual puede ser más exacta, porque no sabemos si el error está igualmente o desigualmente repartido en todo el conjunto de datos. Se puede hacer un análisis estadístico de los mismos, mediante técnicas bastante fáciles y conocidas que permiten estimar el grado de dispersión del conjunto y a través del mismo tener una idea del margen de error probable que hubo en las determinaciones experimentales. Pero la estimación estadística solo indica una probabilidad, que no es una certeza.

Teniendo en cuenta todo esto estamos en condiciones de encarar el cálculo a partir de muchos puntos de equilibrio. Este puede ser el mejor método si los datos son exactos, o están afectados de un error bajo y más o menos constante en todos los puntos.

Se pueden seguir dos caminos para resolver este problema. El primer camino, que resulta menos complicado desde el punto de vista matemático, consiste en linealizar las ecuaciones para poder aplicar la técnica de mínimos cuadrados a fin de

determinar los coeficientes de actividad como parámetros de ajuste, es decir los coeficientes de la recta de ajuste por mínimos cuadrados. Este camino nos proporciona valores menos exactos, porque al linealizar una ecuación que es fundamentalmente no lineal estamos distorsionando su forma y la distribución del error experimental. Este método se puede aplicar usando cualquier calculadora de mano que tenga rutinas estadísticas.

La segunda técnica requiere el uso de una herramienta computacional más sofisticada, un programa de regresión no lineal basado en la técnica de mínimos cuadrados generalizados y proporciona resultados más exactos.

En general la primera técnica (linealizar la ecuación) da resultados suficientemente exactos como para la mayoría de las aplicaciones prácticas, pero ciertos casos pueden requerir el método más arduo pero más exacto.

VII.4.9.3 Coeficientes de actividad a partir de la discrepancia de energía libre

Como sabemos, la discrepancia de energía libre de una mezcla se puede

Cap. VII - Pág. 294

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

$G_{E,RT}$

$_{NC}$

$_{i1}$

$x_i \ln i$ (67)

$G_{E/(RT x_1 x_2)}$

$\ln 1$

x_2

$\ln 2$

x_1

(68)

$G_{E/(RT) x_1 x_2} [P Q(x_1$

$x_2)]$ (69)

$G_{E/(RT x_1 x_2)} P Q(2x_1$

$1)$ (70)

calcular por medio de la siguiente ecuación.

Para una mezcla binaria, la ecuación anterior se puede reordenar de la siguiente manera:

Es posible encontrar expresiones para la discrepancia de energía libre

basadas en las ecuaciones de Margules de sufiijo triple, de Van Laar y de Wilson.

También existen expresiones análogas para las ecuaciones NRTL y UNIQUAC. Para ejemplificar, tomemos la ecuación de Margules.

Para ésta, la expresión que proporciona la discrepancia de energía libre en una mezcla binaria es la siguiente.

Reordenando y recordando que $x_1 + x_2 = 1$ tenemos:

Si se dispone de datos experimentales de discrepancias de energía libre en

función de la composición de la mezcla es posible calcular los coeficientes P y Q.

Las constantes P y Q no son las mismas de la ecuación sino que se

relacionan con ellas de este modo:

$A = P + 3Q$ $B = -4Q$

Los valores de P y Q se obtienen de las discrepancias de energía libre a $x_1 = 0$ y x_2

$= 1$. Se ha sugerido que las ecuaciones anteriores proporcionan una prueba para

determinar si la ecuación de Margules resulta adecuada para representar un

determinado sistema. Si la gráfica de la ecuación (70) es una recta, se acepta que la

Cap. VII - Pág. 295

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

$\ln 1$

A_{12}

1

$A_{12,x1}$
 $A_{21,x2}$
2
; $\ln 2$ A_{21}
1
 $A_{21,x2}$
 $A_{12,x1}$
2
 \ln $1 A_{12}$
 \ln $2 A_{21}$

ecuación de Margules se puede usar. Se pueden usar razonamientos parecidos para manipular las otras ecuaciones arriba mencionadas y calcular los parámetros correspondientes.

VII.4.9.4 Coeficientes de actividad a dilución infinita

Los coeficientes de actividad a dilución infinita son útiles para evaluar las constantes de las ecuaciones de Margules, Van Laar y Wilson, particularmente a partir de datos de discrepancia de energía libre. Por ejemplo, consideremos la ecuación de Van Laar (35).

A dilución infinita, para la primera cuando $x_1 \rightarrow 0$ y para la segunda cuando $x_2 \rightarrow 0$ tenemos:

El cálculo mediante la ecuación de Van Laar es la forma más simple de todas.

Se pueden encontrar otras formas para las ecuaciones de Margules o Wilson.

Si se usa la ecuación NRTL, que tiene tres parámetros, sólo se pueden calcular dos de ellos mediante coeficientes de actividad a dilución infinita, debiendo calcular el tercero de otra forma.

VII.4.9.5 Correlación de Pierotti, Deal y Derr para estimar coeficientes de actividad a dilución infinita

Esta correlación se puede usar para estimar valores de coeficientes de actividad a dilución infinita de agua, hidrocarburos y sustancias orgánicas tales como ésteres, aldehídos, alcoholes, cetonas, nitrilos etc en la zona de temperaturas desde 25 a 100 C. La correlación está organizada tomando pares soluto-solvente y utiliza una serie de diez ecuaciones con cinco variables de ajuste en función de la cantidad de átomos de carbono en el soluto y en el solvente. No daremos un detalle de las mismas aquí por razones de espacio. Las ecuaciones y variables se encuentran tabuladas en las referencias (Reid, Prausnitz y Poling), (Treybal).

Cap. VII - Pág. 296

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

El error promedio (aritmético) es alrededor del 8% cuando $0.1 < x < 10$. La

exactitud varía considerablemente en distintos pares binarios.

VII.5. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR A ALTAS PRESIONES

En la práctica industrial se realizan muchas operaciones a presión elevada.

En particular las separaciones líquido-vapor en la industria del petróleo se caracterizan porque se realizan a alta presión comparada con la usual en la industria química, que suele destilar a presiones normales o menores a la atmosférica. En la industria petroquímica muchas destilaciones involucran especies de estructura muy similar (por ejemplo hidrocarburos pertenecientes a una misma serie homóloga tales como alcanos, o isómeros tales como los butadienos) de modo que el coeficiente de actividad en la fase líquida de cada componente se puede considerar unitario. En la fase vapor, en cambio, el comportamiento es altamente no ideal.

Este comportamiento tiene un efecto cada vez más marcado a medida que aumenta la presión, y cuando se llega a las cercanías del punto pseudo crítico de la

mezcla se produce una serie de fenómenos que requieren un estudio especial. Esto tiene una gran importancia en la industria petroquímica ya que muchos hidrocarburos tienen un valor comparativamente bajo de presión crítica, de modo que cuando tales especies están presentes en gran cantidad influyen mucho en el punto pseudo crítico de la mezcla. El principal efecto de la presión elevada es hacer más difíciles los cálculos de propiedades termodinámicas por varias razones.

En primer lugar, el coeficiente de fugacidad de la fase vapor se debe calcular por medio de una ecuación de estado adecuada para altas presiones mientras que a baja presión a menudo podemos hacerlo igual a uno.

En segundo lugar, las presiones elevadas también afectan el comportamiento de la fase líquida, en la medida en que esta afecte el volumen específico de la fase líquida. En líquidos comparativamente menos compresibles este efecto tiene menor importancia que en líquidos más compresibles. En la región crítica ese efecto puede ser marcado.

En tercer lugar, a menudo las mezclas tienen algunos componentes por encima de sus temperaturas críticas. Esto presenta el problema de que resulta muy difícil evaluar el estado standard de fugacidad de esos componentes. En efecto, normalmente usamos como estado standard el de líquido puro a la temperatura y presión de la mezcla. Pero para un componente que se encuentra a temperatura mayor que la crítica para ese componente el estado líquido a la temperatura y presión de la mezcla es hipotético, mejor dicho no existe. Este problema tiene sus bemoles ya que las posibles soluciones involucran tal complicación computacional que no son muy aplicables en trabajos comunes de ingeniería.

Cap. VII - Pág. 297

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

$RT \ln$

L

i

v^L

P

$n_i T, v, n$

RT

V

$dV RT \ln Z_L$

$RT \ln$

V

i

v^v

P

$n_i T, v, n$

RT

V

$dV RT \ln Z_v$

Z_L

$P V_L$

RT

Z_v

$P V_v$

RT

En último término, en el caso de equilibrio líquido-vapor a alta presión nos encontramos con fenómenos críticos anómalos, por ejemplo condensación retrógrada, y debido a que estos fenómenos no están bien comprendidos, es difícil construir modelos que los representen.

VII.5.1 Modelos para la fase vapor a presiones altas

Como vimos en el Capítulo VI, para el cálculo de la constante o factor K

podemos utilizar ecuaciones de estado capaces de describir los coeficientes de fugacidad tanto en fase vapor como en fase líquida, según las siguientes relaciones.

El coeficiente de compresibilidad para cada fase es:

Debido a la naturaleza fuertemente no lineal de las ecuaciones de estado que se usan y al proceso recursivo a que esto conduce, aparecen complicaciones, como la existencia de raíces múltiples. En efecto, por razones de simplicidad computacional a menudo se emplea la misma ecuación de estado para describir las propiedades de la fase vapor y de la fase líquida. Cuando se calcula el volumen, en las ecuaciones cúbicas aparecen tres raíces, o sea tres volúmenes; el menor corresponde al volumen líquido, el intermedio no tiene significado físico y el mayor corresponde al volumen de gas. La única forma segura de no tener problemas con las raíces es partir de un valor inicial lo suficientemente cercano al real como para evitar problemas de convergencia. También existe un método analítico para resolver las raíces de la ecuación de tercer grado, pero no se lo utiliza debido a que insume mayor tiempo computacional que los métodos numéricos, si se trabaja en forma adecuada.

Las ecuaciones más usadas para generar modelos que representen exactamente el comportamiento a presiones elevadas son las de R-K, S-R-K, P-R y L-K. Esta última es computacionalmente más complicada que las cúbicas pero

Cap. VII - Pág. 298

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

J

Fenómenos críticos en mezclas

A H

B

B₁

Vapor y Líquido

Envolventes de constantes

Vapor

B₂ Temperatura

C'

G

pseudocríticas

B₂

F

D

Envolventes de constantes críticas reales

3

C₁

Líquido Clase II

E

K

C

L

Clase I

M

2

produce resultados algo más exactos en muchos casos.

VII.5.2 Fenómenos críticos en las mezclas a altas presiones

Para entender los problemas que se presentan en las cercanías del punto pseudo crítico de una mezcla nos referiremos a la siguiente figura.

El comportamiento de un componente puro viene representado por la curva AC', cuya presión y temperatura críticas son las del punto C'. Para un sistema de un solo componente la zona situada a la izquierda de la curva AC' representa la zona de vapor y la situada a su derecha la zona de líquido.

La curva BDECFGH es la llamada línea de frontera de una mezcla que tuviese la misma volatilidad media que el compuesto representado por la curva AC', pero formada por dos sustancias con presiones de vapor correspondientes a la curva B₁C₁ y B₂C₂. El área encerrada por la línea de frontera representa la zona de dos fases de la mezcla.

El punto C representa el punto pseudo crítico de la mezcla. Por lo tanto la zona situada por encima de la curva BDEC es la región de licuefacción completa. El punto C no corresponde a la temperatura máxima de existencia de la fase líquida sino

Cap. VII - Pág. 299

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

al punto de la línea de frontera donde las fases líquida y vapor no se pueden distinguir y en el que se unen las curvas de puntos de rocío y de puntos de burbuja. Se lo denomina punto crítico por analogía con el verdadero punto crítico de una sustancia pura. Por lo general los valores de presión y temperatura que corresponden a C son mayores que la presión y temperatura críticas de una sustancia pura de la misma volatilidad media.

La curva de puntos de rocío pasa por un máximo de temperatura en F. Por lo tanto en una mezcla el líquido puede existir a una temperatura mayor a la pseudo crítica, cosa que es imposible en una sustancia pura. A la temperatura máxima de F se la denomina temperatura de condensación crítica. En muchas mezclas la curva de puntos de burbuja pasa por un máximo como en E donde la presión es mayor que la que corresponde a C. Aquí tenemos una nueva anomalía porque el líquido puede existir a una presión mayor que la crítica. Las áreas sombreadas FJCM y EKLC se llaman zonas de condensación retrógrada por lo siguiente. Si la mezcla inicialmente se encuentra en las condiciones del punto 1 desde donde se la comprime a temperatura constante como indica la recta 1-2 al llegar a G aparece una fase más densa porque comienza a condensarse el componente menos volátil. Al seguir aumentando más la presión continúa condensando líquido hasta pasar por un máximo en el punto J y después disminuye, desapareciendo por completo en M. Este tipo de condensación retrógrada que ocurre en la zona FJCM se llama de primera clase.

La denominación condensación retrógrada se refiere a que ocurre a pesar de que la acción que la produce no debiera producirla si esta fuera una sustancia pura. Si la mezcla líquida en las condiciones de 3 se calienta a presión constante aparece en el punto D sobre la línea de puntos de burbuja una fase más liviana debida a la evaporación del componente más volátil que alcanza su valor máximo en el punto K y después disminuye desapareciendo en L. La zona EKCL se llama de condensación retrógrada de segunda clase. Las líneas EKC y FJC se definen por medio de las tangentes a las curvas de calidad en la región de dos fases. Hay varios algoritmos que permiten construir las; su cálculo es complejo.

La condensación retrógrada también puede ocurrir por cambio de concentración a temperatura y presión constantes. El fenómeno de condensación retrógrada es el responsable de las denominaciones "gas licuado de petróleo" (LPG) que se origina al extraer el gas del pozo en el que se encuentra a alta presión. Cuando se descomprime el gas se condensa la gasolina (nafta liviana) ya que la mezcla se encuentra por encima de la curva de puntos de rocío, a la derecha del punto pseudo crítico. El gas residual se puede comprimir nuevamente y reciclarse con lo que las fracciones más livianas se reincorporan a la fase gaseosa recuperándose posteriormente gracias a la condensación retrógrada que ocurre durante la expansión.

La condensación retrógrada se presenta solo en las mezclas en las que el punto C se encuentra entre los puntos E y F.

La curva que contiene a las de puntos de burbuja y puntos de rocío se denomina envolvente de fases. Tiene mucha importancia práctica determinar la forma

Cap. VII - Pág. 300

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

de la misma para determinar si habrá o no condensación retrógrada de primera o segunda especie, o ambas. Existen algoritmos que permiten calcular los puntos de la envolvente, así como temperaturas de rocío y burbuja, y presiones de rocío y burbuja. Se basan casi siempre en las ecuaciones mencionadas precedentemente.

Cuando hay presentes sustancias polares o que forman puente de hidrógeno estos modelos no resultan satisfactorios. En estos casos se han propuesto varios enfoques que emplean parámetros de asociación con moderado éxito, generalmente con ecuaciones tipo B-W-R.

VII.6 SELECCIÓN DEL MÉTODO PARA LA PREDICCIÓN DE

PROPIEDADES DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

En la discusión precedente de diversos métodos de estimación de propiedades termodinámicas hemos tratado de cubrir la mayoría de los que tienen interés para el ingeniero químico no especializado. En esta etapa debemos confesar que abandonamos todo intento de generalidad. El campo de estudio es tan grande que sería imposible incluir todos los criterios de selección posibles. Solo se han incluido a grandes rasgos las alternativas más habituales, y se ha dado preferencia a los métodos que se encuentran en los paquetes comerciales o a los que se pueden programar con relativa facilidad. Por ejemplo no se incluye la ecuación de Lee-Kesler, no porque no se recomiende su uso, sino porque resulta más compleja de implementar desde el punto de vista algorítmico y computacional.

Muchos de los criterios en los que se basa la lógica que se usa ya han sido expuestos cuando se trató cada método en forma de observaciones o recomendaciones, y otros surgen de las limitaciones inherentes a cada uno de ellos. Algunos casos particulares y muy específicos exigen correlaciones especiales, que no son de aplicación general.

En su mayoría, tanto en los manuales como en línea, los simuladores comerciales tienen una sección específica destinada a facilitar al usuario la tarea de selección de un método de estimación para una dada mezcla y propiedad a calcular. Los más completos poseen programas basados en herramientas de inteligencia artificial, los cuales empleando una base de conocimiento que poseen compilada en reglas todas las recomendaciones aquí planteadas y muchas otras que se derivan explícitamente de las particularidades de los diversos métodos o bien de la experiencia universal de aplicación (errores promedios cometidos, casos de inaplicabilidad), brindan al usuario un listado de métodos aplicables dadas las condiciones de la mezcla (temperatura, presión y componentes). En el capítulo II hemos discutido algunas someras particularidades de tales instrumentos computacionales y el tipo de modelos que solucionan, en los cuales se dispone más que de conocimiento expresable en ecuaciones, de un conjunto de reglas prácticas con las cuales decidir.

Cap. VII - Pág. 301

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

BIBLIOGRAFÍA CITADA o RECOMENDADA

Manual del Ingeniero Químico, 6 ed. - Perry R. H., ed.

Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química - Smith y Van Ness.

Termodinámica Química para Ingenieros - Balzhiser, Samuels y Eliassen.

The Properties of Gases and Liquids - Reid, Prausnitz y Poling (cuarta edición inglesa).

Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering - Henley y Seader.

Handbook of Chemical Engineering Calculations - Chohey y Jocks, ed.

Principios de los Procesos Químicos - Houghen, Watson y Ragatz.

Elements of Fractional Distillation - Robinson y Gilliland.

Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions - Van Ness H.C.

Liquid Extraction - Treybal R.E.

Need Equilibrium Ratios? Do It Right - Lenoir y Koppány - Hydrocarbon Processing November 1967, vol. 46, nro. 11, pág. 249.

Propiedades de los Gases y de los Líquidos - Reid y Sherwood (traducción de la segunda edición inglesa).

Handbook of Chemistry and Physics - Weast, R. C., ed.

Lange's Handbook of Chemistry - Dean, J. A., ed.

Chemical Process Principles Charts - Houghen y Watson.

Improve Vapor Pressures Prediction - Lee y Kesler - Hydrocarbon Processing, July 1980, pág. 163.