

Integración IV

Equilibrio de fases

2022

Profesor: Dr. Nicolás J. Scenna
JTP: Dr. Néstor H. Rodríguez
Aux. 1ra: Dr. Juan I. Manassaldi

Entalpía y Entropía (residual approach - resumen)

- Las “departure function” se pueden calcular con cualquier EOS.
- Las expresiones son validas para ambas fases, solo depende del valor de z con el que se calculen.

$$H_{T,P} = \sum_{i=1:n} x_i H_{i,T,P}^{IG} + H_{T,P}^d$$

$$S_{T,P} = \sum_{i=1:n} x_i S_{i,T,P}^{IG} - R \sum_{i=1:n} x_i \ln(x_i) + S_{T,P}^d$$

$$H_{i,T,P}^{IG} = \Delta H_{i,f}^0 + \int_{298.15}^T cp_i^{IG} dT \quad S_{i,T,P}^{IG} = S_{i,0}^{IG} - R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \int_{T_0}^T \frac{cp_i^{IG}}{T} dT$$

Entalpía y Entropía (excess approach - resumen)

- Las expresiones son validas para estado líquido.
- El exceso en la propiedad se calcula según el modelo de actividad elegido (son cero si se considera líquido ideal).

$$H_{T,P}^l = \sum_{i=1:n} x_i H_{i,T,P}^l + H^{ex}$$

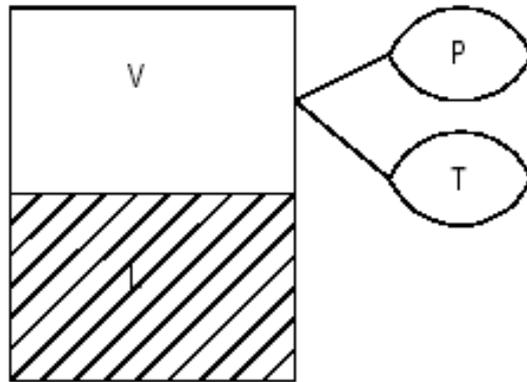
$$S_{T,P}^l = \sum_{i=1:n} x_i S_{i,T,P}^l - R \sum_{i=1:n} x_i \ln(x_i) + S^{ex}$$

$$H_{i,T,P}^l = \Delta H_{i,f}^0 + \int_{298.15}^T cp_i^{IG} dT + H_{i,T,P^{sat}}^d - \Delta H_{i,v} + \left(H_{i,T,P}^l - H_{i,T,P^{sat}}^l \right)$$

$$S_{i,T,P}^l = S_{i,0}^{IG} + \int_{298.15}^T \frac{cp_i^{IG}}{T} dT - R \ln\left(\frac{P_{i,T}^{sat}}{P_0}\right) + S_{i,T,P^{sat}}^d - \frac{\Delta H_{i,v}}{T} + \left(S_{i,T,P}^l - S_{i,T,P^{sat}}^l \right)$$

Equilibrio Líquido-Vapor

Considerando dos fases, una líquida y una vapor (L – V):



$$T_L = T_V \text{ (Equilibrio térmico)}$$

$$P_L = P_V \text{ (Equilibrio mecánico)}$$

$$\mu_L = \mu_V \text{ (Equilibrio químico)}$$

Equilibrio Líquido-Vapor

- Potencial químico para gases ideales:

$$dg = d\mu = -sdT + v dP \rightarrow d\mu^{IG} = [RT d \ln P]_{T=cte}$$

- Lewis introdujo la propiedad auxiliar "fugacidad" (lat: fugare = huir, fugar "to flee") para poder aplicar la ecuación simple anterior en fluidos reales:

$$d\mu|_T \triangleq RT d \ln f|_T \quad \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

- Fugacidad: presión "efectiva" o real. Tiene unidades de presión.
- Si P tiende a cero, fugacidad = presión.

Equilibrio Líquido-Vapor (compuestos puros)

- Existe un equilibrio de fases si se presentan potenciales químicos idénticos en las diferentes fases.

$$d\mu|_T \triangleq RTd \ln f|_T$$

$$\mu^L = \mu^V$$

$$f^L = f^V$$

Regla de las fases de Gibbs

$$L = C - F + 2$$

$$L = 1 - 2 + 2 = 1 \rightarrow P \text{ o } T$$

Equilibrio Líquido-Vapor (mezclas)

- Para una sustancia en solución:

$$d\mu_i|_T \triangleq RTd \ln f_i|_T \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$$

- Se cumple que: $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P_i} = 1$
- Existe un equilibrio de fases si para cada componente se presentan potenciales químicos idénticos en las diferentes fases.

$$\mu_i^L = \mu_i^V$$

Regla de las fases de Gibbs

$$L = C - F + 2$$

$$f_i^L = f_i^V$$

$$L = N - 2 + 2 = N$$

Fugacidad en fase vapor

- Se define a partir del coeficiente de fugacidad:

$$\phi_i = \frac{f_i}{p_i} = \frac{f_i}{y_i P} \rightarrow f_i^V = \phi_i^V y_i P$$

- Para bajas presiones o comportamiento ideal del gas:

$$\phi_i \rightarrow 1 \rightarrow f_i^V = y_i P$$

- Si el comportamiento no es ideal el coeficiente de fugacidad puede calcularse utilizando ecuaciones de estado.

Fugacidad en soluciones líquidas

- Si se dispone de una ecuación de estado que represente al estado líquido se puede definir a partir del coeficiente de fugacidad (enfoque residual):

$$f_i^L = \phi_i^L x_i P$$

Fugacidad en soluciones líquidas

- A partir del concepto de fugacidad se define la condición que cumple una mezcla ideal:

$$f_i(T, P, \underline{x}) \triangleq f_i^*(T, P) x_i$$

- Entonces, en una mezcla ideal la fugacidad del componente i (f_i) es igual a la fugacidad del componente puro a la misma presión, temperatura y estado de agregación (en general líquido) que la mezcla (f_i^*) multiplicado por su fracción molar (x_i).
- A partir de ésta definición, el resto de las propiedades cumplen las siguientes condiciones:

$$V^{id} = \sum N_i v_i^*$$

$$G^{id} = \sum N_i g_i^* + RT \sum N_i \ln x_i$$

$$H^{id} = \sum N_i h_i^*$$

$$A^{id} = \sum N_i a_i^* + RT \sum N_i \ln x_i$$

$$S^{id} = \sum N_i s_i^* - R \sum N_i \ln x_i$$

Fugacidad en soluciones líquidas

- En la mayoría de las soluciones líquidas el desempeño de las EoS no resulta satisfactorio y se utilizan modelos basados en el coeficiente de actividad.

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{f_i^{id}} = \frac{f_i^L}{x_i f_i^0}$$

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0$$

f_i^0 Fugacidad estándar o de referencia

γ_i Coeficiente de actividad

- Usualmente la fugacidad estándar corresponde a la fugacidad del líquido puro a la temperatura y presión del sistema. Por lo que se supone que el componente i existe como líquido en las condiciones de presión y temperatura de la mezcla (o que al menos sus propiedades pueden calcularse en estas condiciones).
- Esto puede ser una fuerte restricción (por ejemplo, gases supercríticos o especies iónicas) por lo que existen otras fugacidades de referencia (**definición simétrica o asimétrica de la fugacidad de referencia**).

Fugacidad estándar

- La fugacidad del componente i como líquido puro a la temperatura y presión del sistema no puede calcularse de manera directa, sin embargo si podemos calcularla a la temperatura del sistema y a su presión de vapor.

$$f_i^L(T, P_i^{sat}) = f_i^V(T, P_i^{sat}) = \overbrace{\phi_i^{sat} P_i^{sat}}^{\text{Como compuesto puro}}$$

- Para obtener la fugacidad del líquido puro a la presión del sistema (P) debe tenerse en cuenta la compresión o expansión del líquido puro desde la presión de vapor hasta la presión del sistema.

Fugacidad estándar

$$\left(\frac{d \ln f^L}{dP} \right)_T = \frac{v^L}{RT} \quad \rightarrow \quad \int_{P^{sat}}^P d \ln f^L = \int_{P^{sat}}^P \frac{v^L}{RT} dP$$

- Suponiendo que el volumen molar de líquido es constante en el intervalo de presión cubierto.

$$\ln \frac{f_i^L(T, P)}{f_i^L(T, P_i^{sat})} = \frac{v^L}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P dP \quad \rightarrow \quad \frac{f_i^0}{f_i^L(T, P_i^{sat})} = \exp\left(\frac{v^L}{RT} (P - P^{sat}) \right)$$

$$f_i^0 = \underbrace{f_i^L(T, P_i^{sat})}_{\phi_i^{sat} P_i^{sat}} \exp\left(\frac{v^L}{RT} (P - P^{sat}) \right)$$

$$f_i^0 = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$$

$$\exp\left(\frac{v^L (P - P^{sat})}{RT} \right)$$

Factor de Poynting

$$f_i^0 = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \text{Poy}_i$$

Fugacidad (resumen)

- Fugacidad a partir de EOS.

$$f_i^V = \phi_i^V x_i P \quad f_i^L = \phi_i^L x_i P$$

- Fugacidad a partir de modelos de actividad.

$$f_i^L = \gamma_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} Poy_i$$

Nomenclatura:

f_i^L : Fugacidad del componente i en la fase líquida.

f_i^V : Fugacidad del componente i en la fase vapor.

ϕ_i^V : Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor (EOS mezcla).

ϕ_i^L : Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida (EOS mezcla).

ϕ_i^{sat} : Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase de vapor puro (EOS puro).

P_i^{sat} : Presión de vapor del compuesto i a la temperatura del sistema.

Poy_i : Factor de Poynting del componente i

Equilibrio Líquido-Vapor

- Utilizando las diferentes definiciones para la fugacidad surgen dos enfoques diferentes para la descripción del equilibrio de fases L-V:

$$f_i^L = f_i^V \quad \forall i$$

Homogeneous Approach

$$\phi/\phi$$

Heterogeneous Approach

$$\gamma/\phi$$

$$\phi_i^L x_i P = \phi_i^V y_i P \quad \forall i$$

$$\phi_i^L x_i = \phi_i^V y_i \quad \forall i$$

$$\gamma_i x_i \phi_i^s P_i^s P_{oy_i} = \phi_i^V y_i P \quad \forall i$$

Constante de equilibrio

- Resulta conveniente definir una constante de equilibrio para cada componente según la siguiente expresión:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

ϕ/ϕ

$$\phi_i^L x_i = \phi_i^V y_i \quad y_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} x_i$$

$$y_i = K_i x_i$$

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}$$

γ/ϕ

$$\gamma_i x_i \phi_i^s P_i^s P_{oy_i} = \phi_i^V y_i P$$

$$y_i = \frac{\gamma_i \phi_i^s P_i^s P_{oy_i}}{\phi_i^V P} x_i$$

$$y_i = K_i x_i$$

$$K_i = \frac{\gamma_i \phi_i^s P_i^s P_{oy_i}}{\phi_i^V P}$$

Simplificaciones frecuentes

- A bajas presiones se puede asumir un comportamiento ideal de la fase vapor y despreciar el factor de Poynting:

$$y_i = K_i x_i \quad K_i = \frac{\cancel{\gamma_i} \cancel{\phi_i^s} P_i^s \cancel{Poy_i}}{\cancel{\phi_i^v} P} \quad \rightarrow K_i = \frac{\gamma_i P_i^s}{P}$$

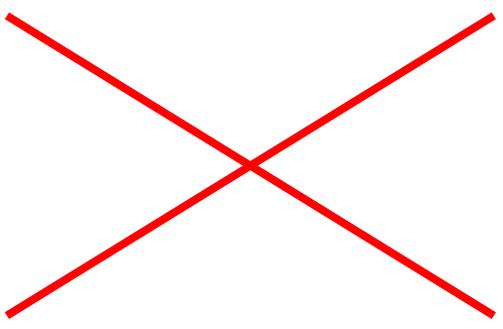
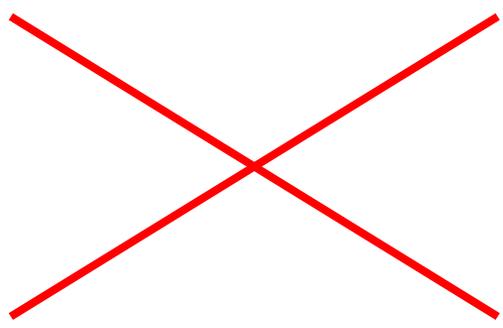
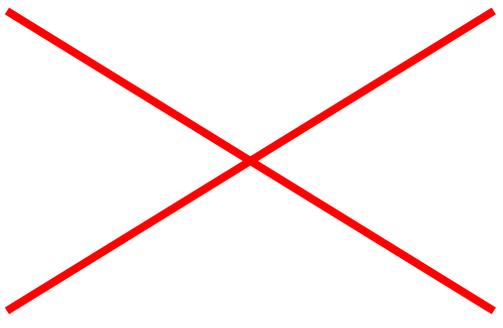
- Además, si se asume comportamiento ideal en la fase líquida se llega a la ley de Raoult:

$$y_i = K_i x_i \quad K_i = \frac{\cancel{\gamma_i} \cancel{\phi_i^s} P_i^s \cancel{Poy_i}}{\cancel{\phi_i^v} P} \quad \rightarrow K_i = \frac{P_i^s}{P}$$

$$\gamma/\phi$$

	Líquido ideal	Líquido no ideal
Vapor ideal	$K_i = \frac{P_i^s}{P}$ $K_i = f(T, P)$	$K_i = \frac{\gamma_i P_i^s P_{oy_i}}{P}$ $K_i = f(T, P, x)$
Vapor no ideal	$K_i = \frac{\phi_i^s P_i^s P_{oy_i}}{\phi_i^V P}$ $K_i = f(T, P, y)$ <p>improbable</p>	$K_i = \frac{\gamma_i \phi_i^s P_i^s P_{oy_i}}{\phi_i^V P}$ $K_i = f(T, P, x, y)$

$$\phi/\phi$$

	Líquido ideal	Líquido no ideal
Vapor ideal		
Vapor no ideal		$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}$ $K_i = f(T, P, x, y)$

Estimaciones del equilibrio L-V

- Resulta de gran importancia en las separaciones basadas en la diferencia relativa de volatilidades: evaporaciones flash, destilación, absorción, extracción, etc.
- Existen diferentes caminos para el cálculo de la constante de equilibrio (K_i) según el comportamiento en cada fase.



Modelos para el cálculo de K_i

- Según los dos enfoques definidos, existen dos formas de calcular la constante de equilibrio.
- Los coeficientes de fugacidad de cada uno de los componentes se obtienen mediante ecuaciones de estado.
- Los coeficientes de actividad de los componentes en la fase líquida se calculan mediante modelos de actividad.
- Las presiones de saturación se obtienen mediante cualquiera de las ecuaciones mencionadas (Antoine, Antoine ampliada, Wagner, Etc.).
- El factor de Poynting se obtiene de manera directa a partir del volumen del líquido saturado a la temperatura actual.

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad K_i = \frac{\gamma_i \phi_i^s P_i^s \text{Poy}_i}{\phi_i^V P}$$

Modelos basados en ecuaciones de estado

- Las ecuaciones de estado permiten calcular el coeficiente de fugacidad.
- Si la EoS representa a ambas fases se puede predecir la condición de equilibrio para compuestos puros y mezclas.

Equilibrio L-V (compuestos puros)

$$dg^{IG} = RTd \ln P \qquad dg = RTd \ln f$$

$$g_{T,P} - g_{T,P^0} = RT \ln \frac{f}{f^0}$$

-

$$g_{T,P}^{IG} - g_{T,P^0}^{IG} = RT \ln \frac{P}{P^0}$$

$$g_{T,P} - g_{T,P}^{IG} - g_{T,P^0} + g_{T,P^0}^{IG} = RT \ln \frac{f}{f^0} \frac{P^0}{P}$$

Equilibrio L-V (compuestos puros)

$$\left(g_{T,P} - g_{T,P}^{IG} \right) - \left(g_{T,P^0} - g_{T,P^0}^{IG} \right) = RT \ln \frac{f}{f^0} \frac{P^0}{P}$$

$$\left(g_{T,P} - g_{T,P}^{IG} \right) = \left(\cancel{g_{T,P^0} - g_{T,P^0}^{IG}} \right) + RT \ln \frac{f}{\cancel{f^0}} \frac{\cancel{P^0}}{P}$$

$$\left(g - g^{IG} \right)_{T,P} = RT \ln \frac{f}{P} = RT \ln \phi$$

$$g_{T,P}^d = RT \ln \phi$$

Departure/residual function

Equilibrio L-V (compuestos puros)

$$G_{T,P}^d = G_{T,P} - G_{T,P}^{IG} = \int_0^P \left(\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial G^{IG}}{\partial P} \right)_T \right) dP$$

$$dU = \left(C_P - P \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \right) dT - \left(T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P + P \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T \right) dP$$

$$dH = C_P dT + \left(V - T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \right) dP$$

$$dA = \left(-S - P \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \right) dT - P \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T dP$$

$$dG = -S dT + \boxed{V} dP$$

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P dP$$

Equilibrio L-V (compuestos puros)

$$G_{T,P}^d = G_{T,P} - G_{T,P}^{IG} = \int_0^P (V - V^{IG}) dP$$

$$G_{T,P}^d = G_{T,P} - G_{T,P}^{IG} = \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$RT \ln f - RT \ln P = \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$RT \ln \phi = \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP$$

Equilibrio L-V (compuestos puros)

$$RT \ln \phi = \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$RT \ln \phi = \int_{\infty}^V \left(-P + \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \left(\frac{PV}{RT} \right) + PV - RT$$

Permite calcular el coeficiente de fugacidad a partir de alguna EOS

$$f^L = \phi^L P \qquad f^V = \phi^V P$$

Energía Libre residual/departure

$$RT \ln \phi_i = \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$RT \ln \phi_i = \int_{\infty}^V \left(- \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} + \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \left(\frac{PV}{RT} \right)$$

Permite calcular el coeficiente de fugacidad a partir de alguna EOS

$$f_i^L = \phi_i^L x_i P$$

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P$$

Coeficiente de Fugacidad de compuestos puros (Peng Robinson)

$$\ln \phi = (Z - 1) - \ln(Z - B') + \frac{\Theta'}{2\sqrt{2}B'} \ln \left\{ \frac{Z + B'(1 - \sqrt{2})}{Z + B'(1 + \sqrt{2})} \right\}$$

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c}$$

$$\Theta = a \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2) \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2$$

$$B' = \frac{bP}{RT}$$

$$\Theta' = \frac{\Theta P}{(RT)^2}$$

Coeficiente de Fugacidad en mezclas

- El coeficiente de fugacidad del compuesto i corresponde a:

$$\ln \phi_i = \left\{ \frac{1}{(\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}} \frac{1}{N} \left(\frac{\partial [N^2 \Theta_m / RT]}{\partial N_i} \right)_{T, N_{j \neq i}} - \frac{(\Theta_m / RT) \Delta_{N_i}}{2(\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}} \right\} \ln \left\{ \frac{2V + \delta_m - (\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}}{2V + \delta_m + (\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}} \right\}$$

$$+ \frac{\Theta_m / RT}{(\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}} \left\{ \frac{\left(\frac{\partial [N \delta_m]}{\partial N_i} \right)_{T, N_{j \neq i}} - \frac{\Delta_{N_i}}{2(\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}}}{2V + \delta_m - (\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}} - \frac{\left(\frac{\partial [N \delta_m]}{\partial N_i} \right)_{T, N_{j \neq i}} - \frac{\Delta_{N_i}}{2(\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}}}{2V + \delta_m + (\delta_m^2 - 4\varepsilon_m)^{1/2}} \right\}$$

$$+ \frac{\left(\frac{\partial [N \delta_m]}{\partial N_i} \right)_{T, N_{j \neq i}}}{V - b_m} - \ln \left[\frac{V - b_m}{V} \right] - \ln Z$$

$$\Delta_{N_i} = \frac{1}{N} \left[\left(\frac{\partial [N^2 \delta^2]}{\partial N_i} \right)_{T, N_{j \neq i}} - 4 \left(\frac{\partial [N^2 \varepsilon]}{\partial N_i} \right)_{T, N_{j \neq i}} \right]$$

Coeficiente de Fugacidad (Peng Robinson)

- El coeficiente de fugacidad del compuesto i corresponde a:

$$\ln \phi_i = (Z - 1) \frac{b_i}{b_m} - \ln(Z - B'_m) + \frac{\Theta'_m}{2\sqrt{2}B'_m} \left(\frac{\left(\frac{\partial \Theta_m}{\partial x_i} \right)_{T, x_{j \neq i}}}{\Theta_m} - \frac{\left(\frac{\partial b_m}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}}}{b_m} \right) \ln \left\{ \frac{Z + B'_m (1 - \sqrt{2})}{Z + B'_m (1 + \sqrt{2})} \right\}$$

$$\Theta_m = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n y_k y_j (1 - k_{kj}) \sqrt{\Theta_k \Theta_j} \rightarrow \left(\frac{\partial \Theta_m}{\partial x_i} \right)_{T, N_{j \neq i}} = 2 \sum_{k=1}^n y_k (1 - k_{ki}) \sqrt{\Theta_k \Theta_i}$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n y_i b_i \rightarrow \left(\frac{\partial b_m}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} = b_i$$

Coeficiente de Fugacidad (Peng Robinson)

- El coeficiente de fugacidad del compuesto i corresponde a:

$$\ln \phi_i = (Z - 1) \frac{b_i}{b_m} - \ln(Z - B'_m) + \dots$$
$$\dots + \frac{\Theta'_m}{2\sqrt{2}B'_m} \left(\frac{2 \sum_{k=1}^n y_k (1 - k_{ki}) \sqrt{\Theta_k \Theta_i}}{\Theta_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left\{ \frac{Z + B'_m (1 - \sqrt{2})}{Z + B'_m (1 + \sqrt{2})} \right\}$$

Modelos basados en la energía libre en exceso

Solución regular

Chao-Seader

Chao-Seader
(Grayson-Streed)

A partir de un
expresión de g^E

Margules

Van Laar

Wilson

NRTL

UNIQUAC

Contribución de grupos

UNIFAC

Modelos basados en la energía libre en exceso

- A presiones moderadas la fase vapor podría comportarse como ideal. Sin embargo, aun en estas condiciones las desviaciones de la idealidad pueden persistir en la fase líquida.

- La energía libre de exceso corresponde a:

$$G^E = G - G^{id} = \sum N_i (\bar{g}_i - \bar{g}_i^{id}) = RT \sum N_i \ln \frac{f_i}{f_i^{id}} \quad \gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{f_i}{f_i^* x_i}$$

- Existe entonces una relación entre el coeficiente de actividad y la energía libre de exceso:

$$G^E = RT \sum_i N_i \ln \gamma_i$$

- De manera inversa podemos calcular entonces los coeficientes de actividad a partir de G^E :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}}$$

Los modelos de actividad proponen expresiones matemáticas (ajustables empíricamente o solo teóricas) para G^E .

Métodos basados en una expresión de g^E (binarias)

Name	g^E	Binary parameters	$\ln \gamma_1$ and $\ln \gamma_2$
Two-suffix ^b Margules	$g^E = Ax_1x_2$	A	$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2$ $RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2$
Three-suffix ^b Margules	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2)]$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$
van Laar	$g^E = \frac{Ax_1x_2}{x_1(A/B) + x_2}$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A}{B} \frac{x_1}{x_2}\right)^{-2}$ $RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{B}{A} \frac{x_2}{x_1}\right)^{-2}$

Métodos basados en una expresión de g^E (binarias)

Wilson	$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$	$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2)$ $+ x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$ <hr/> $\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$ $- x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$
Four-suffix ^b Margules	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2]$	A, B, C	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C)x_2^2 - 4(B + 4C)x_2^3 + 12Cx_2^4$ <hr/> $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B + 5C)x_1^2 + 4(B - 4C)x_1^3 + 12Cx_1^4$
NRTL ^c	$\frac{g^E}{RT} = x_1x_2 \left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right)$ <p>where $\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}$ $\tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$</p> <p>$\ln G_{12} = -\alpha_{12}\tau_{12}$ $\ln G_{21} = -\alpha_{12}\tau_{21}$</p>	$\Delta g_{12}, \Delta g_{21}, \alpha_{12}$ ^d	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right]$ <hr/> $\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2} \right]$

Métodos basados en una expresión de g^E (binarias)

UNIQUAC^e $g^E = g^E$ (combinatorial) + g^E (residual)

$$\frac{g^E \text{ (combinatorial)}}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right)$$

$$\frac{g^E \text{ (residual)}}{RT} = -q_1 x_1 \ln[\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] - q_2 x_2 \ln[\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}]$$

$$\Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\ln \tau_{21} = -\frac{\Delta u_{21}}{RT} \quad \ln \tau_{12} = -\frac{\Delta u_{12}}{RT}$$

r and q are pure-component parameters and coordination number $z = 10$

Δu_{12} and Δu_{21}^f

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \Phi_j \left(l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right) - q_i \ln (\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) + \theta_j q_i \left(\frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right)$$

where $i = 1 \quad j = 2$ or $i = 2 \quad j = 1$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$$

Métodos basados en una expresión de g^E

Name	Molar excess Gibbs energy	Activity coefficient for component i
Wilson	$\frac{g^E}{RT} = - \sum_i^N x_i \ln \left(\sum_j^N x_j \Lambda_{ij} \right)$	$\ln \gamma_i = - \ln \left(\sum_j^N x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_k^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j^N x_j \Lambda_{kj}}$
NRTL	$\frac{g^E}{RT} = \sum_i^N x_i \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k}$	$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right)$
UNIQUAC†	$\frac{g^E}{RT} = \sum_i^N x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - \sum_i^N q_i x_i \ln \left(\sum_j^N \theta_j \tau_{ji} \right)$	$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j^N x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j^N \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j^N \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k^N \theta_k \tau_{kj}}$
		where $\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k^N r_k x_k} \quad \text{and} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k^N q_k x_k}$

Ecuación de Margules

- Margules de dos sufijos $g^E = Ax_1x_2$

Orden de la fracción molar en la expresión de g^E

- Margules de tres sufijos (mas utilizada)

$$g^E = x_1x_2 \left[A + B(x_1 - x_2) \right]$$

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3$$

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$$

- Margules de cuatro sufijos

$$g^E = x_1x_2 \left[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 \right]$$

Ecuación de Margules

- Extensión de Margules a N componentes

$$g^E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N A_{ij} x_i x_j$$

$$RT \ln \gamma_k = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(A_{ik} - \frac{1}{2} A_{ij} \right) x_i x_j$$

- Es atractiva por su sencillez pero no es aconsejable en todos los casos. No puede representar sistemas en los que la fase líquida se separa en dos capas inmiscibles.

Ecuación de Van Laar

- Mezclas Binarias

$$g^E = \frac{Ax_1x_2}{x_1(A/B) + x_2} \left\{ \begin{array}{l} RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A x_1}{B x_2} \right)^{-2} \\ RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{B x_2}{A x_1} \right)^{-2} \end{array} \right.$$

- Extensión a N componentes

$$\ln \gamma_i = \sum_{j=1}^N \frac{x_j A_{ij}}{1 - x_j} \left\{ 1 - \frac{x_j \sum_{j=1}^N \frac{x_j A_{ij}}{(1 - x_j)}}{x_j \sum_{j=1}^N \frac{x_j A_{ij}}{(1 - x_j)} + (1 - x_j) \sum_{j=1}^N x_j A_{ji}} \right\}^2$$

Ecuación de Van Laar

- Esta ecuación asume que si dos líquidos puros se mezclan, no se produce ni contracción ni expansión de volumen y la entropía de mezclado es cero.
- 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
- Ajusta bastante bien para numerosos sistemas en particular para equilibrios líquido-líquido.
- Es aplicable para sistemas con desviaciones negativas o positivas de la ley de Raoult.
- Es poco útil para sistemas con hidrocarburos halogenados y alcoholes.
- Debido a su naturaleza empírica debe aplicarse con precaución a sistemas multicomponentes.
- También éste modelo tiene tendencia a predecir la existencia de dos fases líquidas cuando en realidad no las hay.

Ecuación de Wilson

- Mezcla binaria

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21})$$

- Extensión a N componentes

$$\frac{g^E}{RT} = -\sum_{i=1}^N x_i \ln\left(\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij}\right)$$

$$\ln \gamma_i = -\ln\left(\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum_{k=1}^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}}$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right)$$

Ecuación de Wilson

- Termodinámicamente consistente para predecir el comportamiento de mezclas multicomponentes a partir de la regresión de datos de equilibrio binario.
- Ajusta bastante bien para numerosos sistemas en particular para equilibrios líquido-líquido.
- Puede representar satisfactoriamente el comportamiento de casi toda solución no ideal, excepto las que involucren electrolitos o que tengan una miscibilidad limitada en un equilibrio L-L o L-L-V..
- Ofrece una excelente predicción de sistemas ternarios a partir únicamente de datos binarios.
- Suele predecir una fase única en sistemas que se saben tiene dos fases líquidas.

Ecuación NRTL

- NRTL es la sigla de Non Random Two Liquid.
- La ecuación NRTL es el primer modelo capaz de manejar sistemas en los que el líquido está dividido en dos fases. Consiste en una extensión del concepto de Wilson aplicable a sistemas multicomponentes del tipo V-L, L-L, y V-L-L.
- Se basa en un parámetro α_{ij} que caracteriza la tendencia de las especies i y j a distribuirse de una manera no azarosa
- La ecuación NRTL se basa en una fracción molar de la especie considerada para expresar la concentración local:

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_{k=1}^N x_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})}$$

- los parámetros α_{ij} y τ_{ij} son ajustables. NRTL se ajusta a los datos disponibles mucho más exactamente que las otras.

Ecuación NRTL

- Para N componentes:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k}$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right)$$

g_{ij} , g_{jj} son las energías libres molares de Gibbs de interacción entre pares de moléculas. En las ecuaciones anteriores se debe considerar $G_{ji} \neq G_{ij}$, $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$, $G_{ii} = G_{jj} = 1$, $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$. Para mezclas ideales $\tau_{ij} = 0$.

Ecuación NRTL (forma equivalente)

$$\tau_{i,j} = \frac{a_{i,j}}{RT} \rightarrow \text{Puede incluir un parámetro mas: } \tau_{i,j} = \frac{a_{i,j} + b_{i,j}T}{RT}$$

$$G_{i,j} = \exp(-\alpha_{i,j}\tau_{i,j})$$

$$S_i = \sum_{j=1}^N x_j G_{j,i}$$

$$C_i = \sum_{j=1}^N x_j G_{j,i} \tau_{j,i}$$

$$\ln \gamma_i = \frac{C_i}{S_i} + \sum_{k=1}^N x_k G_{i,k} \left(\frac{\tau_{i,k}}{S_k} - \frac{C_k}{S_k^2} \right)$$

Ecuación NRTL

- En la literatura se encuentran publicadas listas de valores de las constantes de la ecuación NRTL
- Las diferencias de energías libres de interacción y otras constantes en la ecuación anterior varían linealmente con la temperatura.
- α_{ij} resulta independiente de la temperatura y depende de las propiedades moleculares. Su valor suele estar entre 0.2 y 0.47.
- La ecuación NRTL puede estimar el comportamiento de soluciones completamente miscibles, y también los sistemas que se separan en dos fases líquidas.
- Muy útil para estimar equilibrios L-V, L-L y L-L-V.
- No es muy demandante en tiempos de computo
- NRTL puede emplearse en sistemas diluidos y en mezclas de hidrocarburos-alcoholes aunque en este caso su comportamiento no sea tan bueno como el de Wilson.

Ecuación UNIQUAC

- 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 da una idea de la pretensión de alcanzar un gran abanico de mezclas.
- UNIQUAC usa la fracción local de área θ_{ij} como variable primaria de concentración.
- Cada molécula se representa por un modelo espacial a través de un juego de segmentos ligados entre sí.
- Cada molécula se caracteriza por dos parámetros estructurales que se determinan con relación a un segmento standard: el número relativo de segmentos por molécula r (parámetro de volumen), y la superficie relativa de la molécula q (parámetro de superficie).

Ecuación UNIQUAC

- Para N componentes:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{\bar{z}}{2} \sum_{i=1}^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - \sum_{i=1}^N q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{ji} \right)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{\bar{z}}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j$$

$$-q_i \ln \left(\sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_{j=1}^N \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k \tau_{kj}}$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{k=1}^N r_k x_k} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{k=1}^N q_k x_k} \quad l_i = \frac{\bar{z}}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \bar{z} = 10$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right)$$

Ecuación UNIQUAC (forma equivalente)

$$r = \sum_{i=1}^N r_i x_i \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{r} \quad \tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{i,j}}{RT}\right) \quad \bar{z} = 10$$

$$q = \sum_{i=1}^N q_i x_i \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{q} \quad S_i = \sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{j,i}$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 + \left(1 - \frac{\bar{z}}{2} q_i\right) \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + \frac{\bar{z}}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{x_i}\right) - \frac{r_i}{r} + \frac{\bar{z}}{2} q \left(\frac{r_i}{r} - \frac{q_i}{q}\right)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln(S_i) - \sum_{k=1}^N \frac{\theta_k \tau_{ik}}{S_k}\right)$$

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

Ecuación UNIQUAC

- La ecuación UNIQUAC es una ecuación general, es decir que contiene a las otras ecuaciones. Esto es una reafirmación de la solidez teórica del modelo y demuestra que es confiable.
- Se ha encontrado que la ecuación UNIQUAC es tan exacta como la de Wilson para sistemas líquido-vapor.
- Puede representar los equilibrios L-V, L-L y L-L-V tan bien como NRTL pero es más detallada y sofisticada que las otras ecuaciones para la estimación de los coeficientes de actividad.
- Es aplicable a casos con diferencias en el tamaño y forma de las moléculas, como los polímeros.
- Se puede aplicar a un amplio rango incluyendo: agua, alcohol, nitrilos, aminas, ésteres, cetonas, aldehídos, hidrocarburos halogenados e hidrocarburos.

Método de contribución de grupos (UNIFAC)

- UNIFAC es uno dentro de un conjunto de métodos conocidos como métodos de contribución de grupos.
- Surgieron como consecuencia de la necesidad de hacer estimaciones de propiedades termodinámicas en casos en los que no se cuenta con ningún dato experimental.
- Considera una molécula como la suma de todos los grupos que la integran.
- 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.
- La solución de compromiso se obtiene fijando la especificidad de cada grupo en el mínimo compatible con una cantidad pequeña de grupos.

Método de contribución de grupos (UNIFAC)

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9}$$

$$r_i = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} R_k \quad q_i = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} Q_k$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{\bar{z}}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{\substack{k \\ \text{all groups}}} v_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^c$$

Método de contribución de grupos (UNIFAC)

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right]$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad \Psi_{mn} = \exp \left(-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T} \right)$$

Ejemplo: γ para acetona (1) y n-pentano (2) a 307 K y $x_1=0.047$

Molecule (<i>i</i>)	Group Identification					
	Name	Main No.	Sec. No.	$\nu_j^{(i)}$	R_j	Q_j
Acetone (1)	CH ₃	1	1	1	0.9011	0.848
	CH ₃ CO	9	18	1	1.6724	1.488
<i>n</i> -Pentane (2)	CH ₃	1	1	2	0.9011	0.848
	CH ₂	1	2	3	0.6744	0.540

Molecule (<i>i</i>)	r_i	q_i	100 Φ_i	100 θ_i	l_i
Acetone (1)	2.5735	2.336	3.21	3.36	-0.3860
<i>n</i> -Pentane (2)	3.8254	3.316	96.79	96.64	-0.2784

$$\ln \gamma_1^c = -0.0403$$

$$\ln \gamma_2^c = -0.0007$$

Example 8-12

Poling, B., Prausnitz, J., y Connell, J.O. (2000). The Properties of Gases and Liquids (McGraw Hill Professional).

Ejemplo: γ para acetona (1) y n-pentano (2) a 307 K y $x_1=0.047$

$$a_{19} = 476.40 \rightarrow \psi_{19} = 0.2119$$

$$a_{91} = 26.760 \rightarrow \psi_{91} = 0.9165$$

$$a_{11} = a_{99} = 0 \rightarrow \psi_{11} = \psi_{99} = 1$$

$$\psi_{1,18} = \psi_{2,18} = 0.2119$$

$$\psi_{18,1} = \psi_{18,2} = 0.9165$$

$$a_{11} = a_{22} = a_{18,18} = 0 \rightarrow \psi_{11} = \psi_{22} = \psi_{18,18} = 1$$

$$X_1^{(1)} = \frac{v_1^{(1)}}{v_1^{(1)} + v_{18}^{(1)}} = \frac{1}{1+1} = 0.5$$

$$\theta_1^{(1)} = 0.363$$

$$\Gamma_1^{(1)} = 0.409$$

$$X_{18}^{(1)} = 0.5$$

$$\theta_{18}^{(1)} = 0.637$$

$$\Gamma_{18}^{(1)} = 0.139$$

$$X_1^{(2)} = 2/5 \quad \ln \Gamma_1^{(2)} = 0 \quad \Gamma_1^{(2)} = 1$$

$$X_2^{(2)} = 3/5 \quad \ln \Gamma_2^{(2)} = 0 \quad \Gamma_2^{(2)} = 1$$

$$X_1 = 0.4019 \quad \Gamma_1 = 1.45 \times 10^{-3}$$

$$X_2 = 0.5884 \quad \Gamma_2 = 9.26 \times 10^{-4}$$

$$X_{18} = 0.0097 \quad \Gamma_{18} = 2.21$$

$$\ln \gamma_1^R = 1.66$$

$$\ln \gamma_2^R = 5.68 \times 10^{-3}$$

$$\gamma_1 = 5.07$$

$$\gamma_2 = 1.01$$

Método de contribución de grupos (UNIFAC)

- El método UNIFAC es probablemente la herramienta de cálculo más poderosa con que cuenta el ingeniero especializado en problemas de modelado de sistemas multicomponentes.

Limitaciones:

- 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 ni incondensables. Esta es una seria limitación.

Método de contribución de grupos (UNIFAC)

- El uso de UNIFAC en su forma clásica no es posible para representar el comportamiento de los polímeros ni de los electrolitos.
- UNIFAC da errores muy superiores al promedio cuando se utiliza a bajas concentraciones.
- 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.
- 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.
- UNIFAC es una herramienta excelente cuando ninguna ecuación es aplicable y tampoco se cuenta con datos experimentales que pueden usarse como base.

Exceso de entropía y entalpía

- Las expresiones para completar el cálculo de la entalpía y entropía corresponden a:

$$-\frac{H^E}{T^2} = \frac{\partial G^E / T}{\partial T} \Bigg|_P$$

Ecuación de Gibbs-Helmholtz

$$\rightarrow H^E = -RT^2 \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$$

$$S^E = \frac{H^E - G^E}{T}$$

$$\rightarrow S^E = -\sum_{i=1}^n x_i \left(R \ln \gamma_i + RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)$$

Ejemplo de VLE: Benceno(1)-Etanol(2) saturado a 1 atm y $x_1=0.5$

- En este caso se elige un modelo de actividad para la fase líquida.
- Se asumen comportamiento ideal en la fase vapor y se desprecia el factor de Poynting.
- Utilizamos UNIQUAC para el cálculo del coeficiente de actividad y Antoine de Hysys para la presión de saturación.

Ejemplo: Benceno(1)-Etanol(2) saturado a 1 atm y $x_1=0.5$

- Resultados:

$$T = 340.546050 \text{ K} \quad x_1 = 0.5 \quad y_1 = 0.544170$$

$$P = 1.01325 \text{ bar} \quad x_2 = 0.5 \quad y_2 = 0.455830$$

- Hysys:

$$T = 340.546100 \text{ K} \quad x_1 = 0.5 \quad y_1 = 0.544159$$

$$P = 1.01325 \text{ bar} \quad x_2 = 0.5 \quad y_2 = 0.455841$$

- Ley de Raoult:

$$T = 351.573337 \text{ K} \quad x_1 = 0.5 \quad y_1 = 0.495006$$

$$P = 1.01325 \text{ bar} \quad x_2 = 0.5 \quad y_2 = 0,504994$$

Ejemplo: Benceno(1)-Etanol(2) saturado a 318.15 K y $x_1=0.4716$

- Resultados:

$$\begin{array}{lll} T = 318.15 \text{ K} & x_1 = 0.4716 & y_1 = 0.591495 \\ P = 0.408879 \text{ bar} & x_2 = 0.5284 & y_2 = 0.408505 \end{array}$$

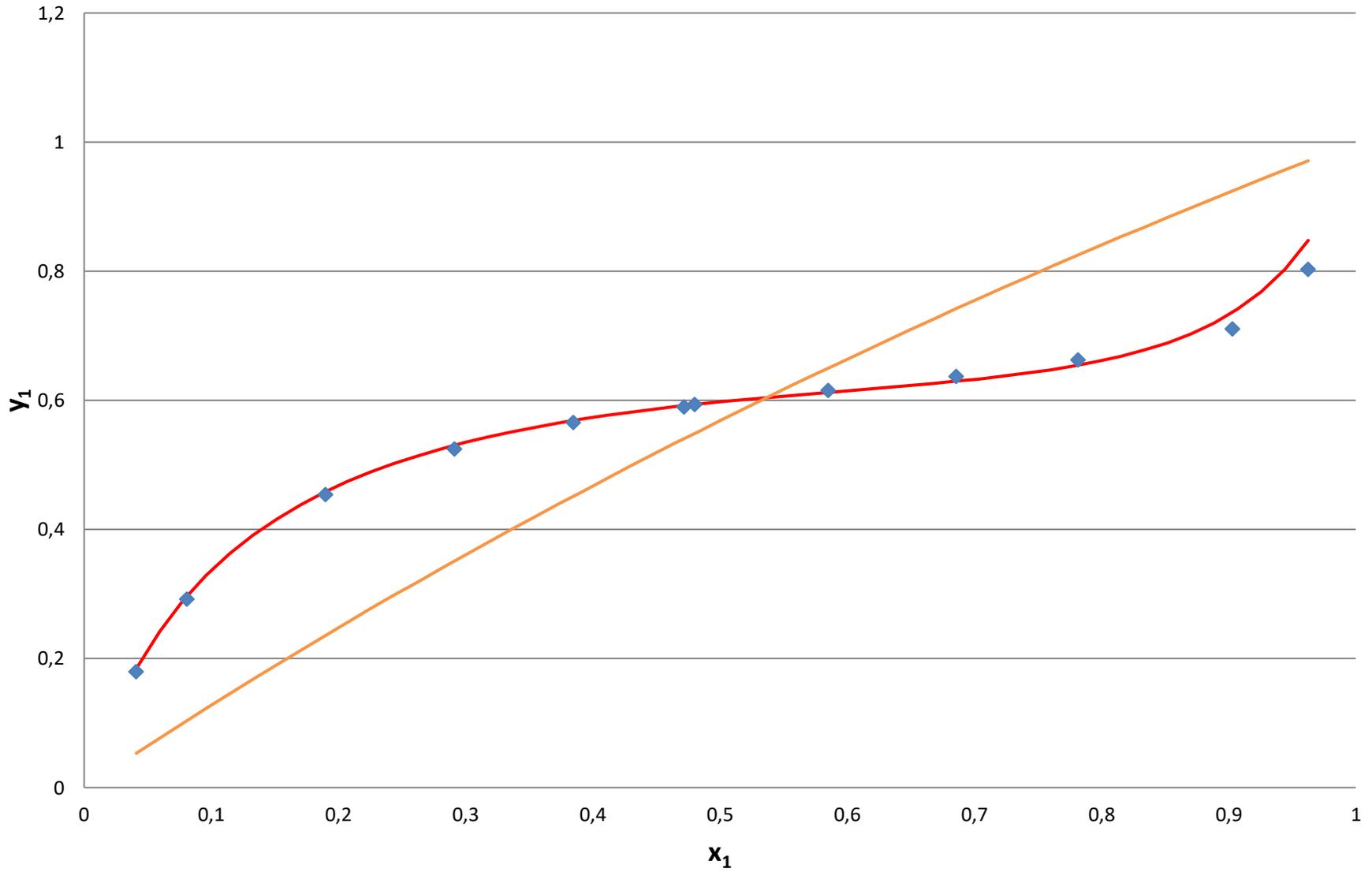
- Experimental:

$$\begin{array}{lll} T = 318.15 \text{ K} & x_1 = 0.4716 & y_1 = 0.5899 \\ P = 0.40929 \text{ bar} & x_2 = 0.5284 & y_2 = 0.4101 \end{array}$$

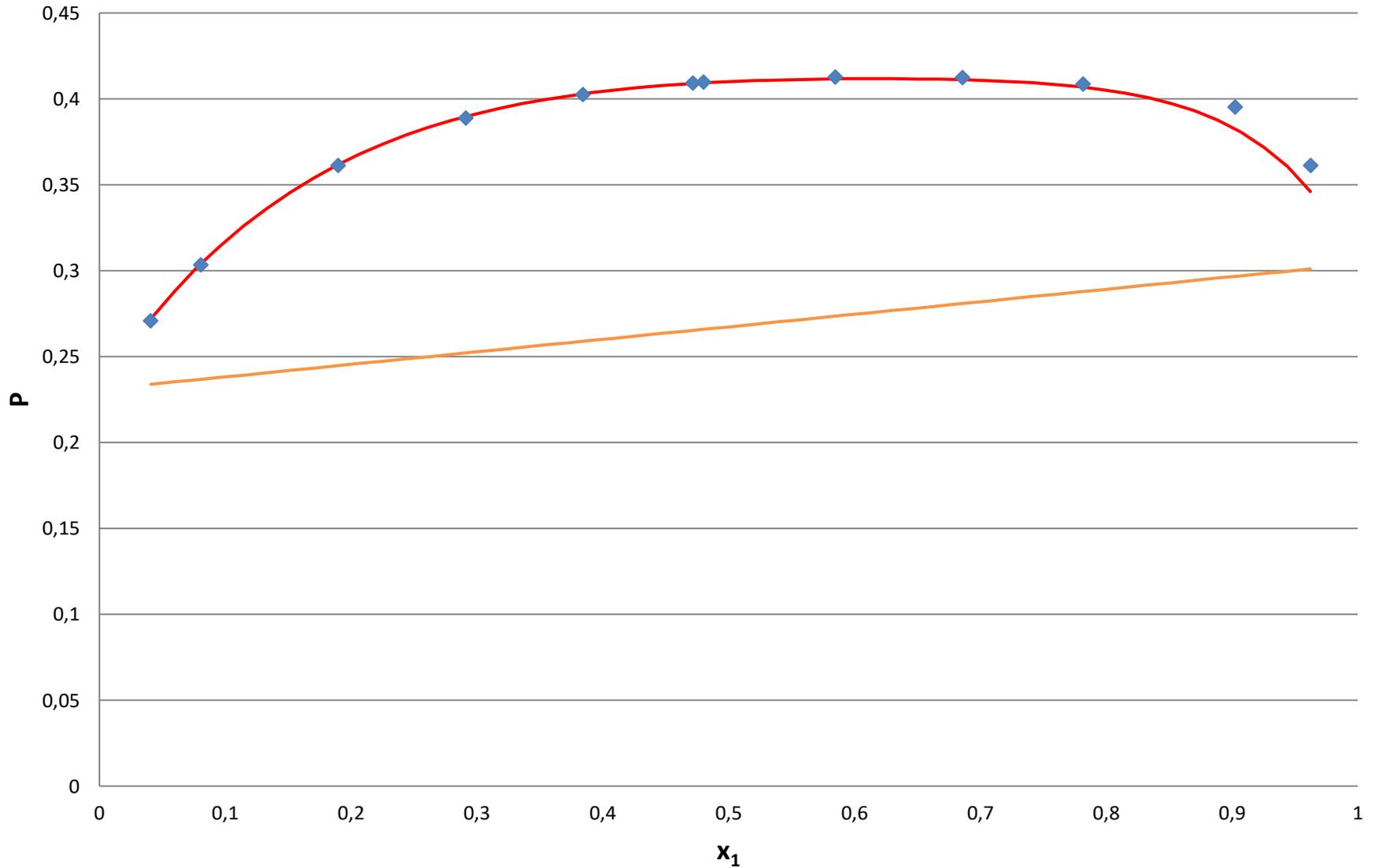
- Ley de Raoult:

$$\begin{array}{lll} T = 318.15 \text{ K} & x_1 = 0.4716 & y_1 = 0.540112 \\ P = 0.265252 \text{ bar} & x_2 = 0.5284 & y_2 = 0.459888 \end{array}$$

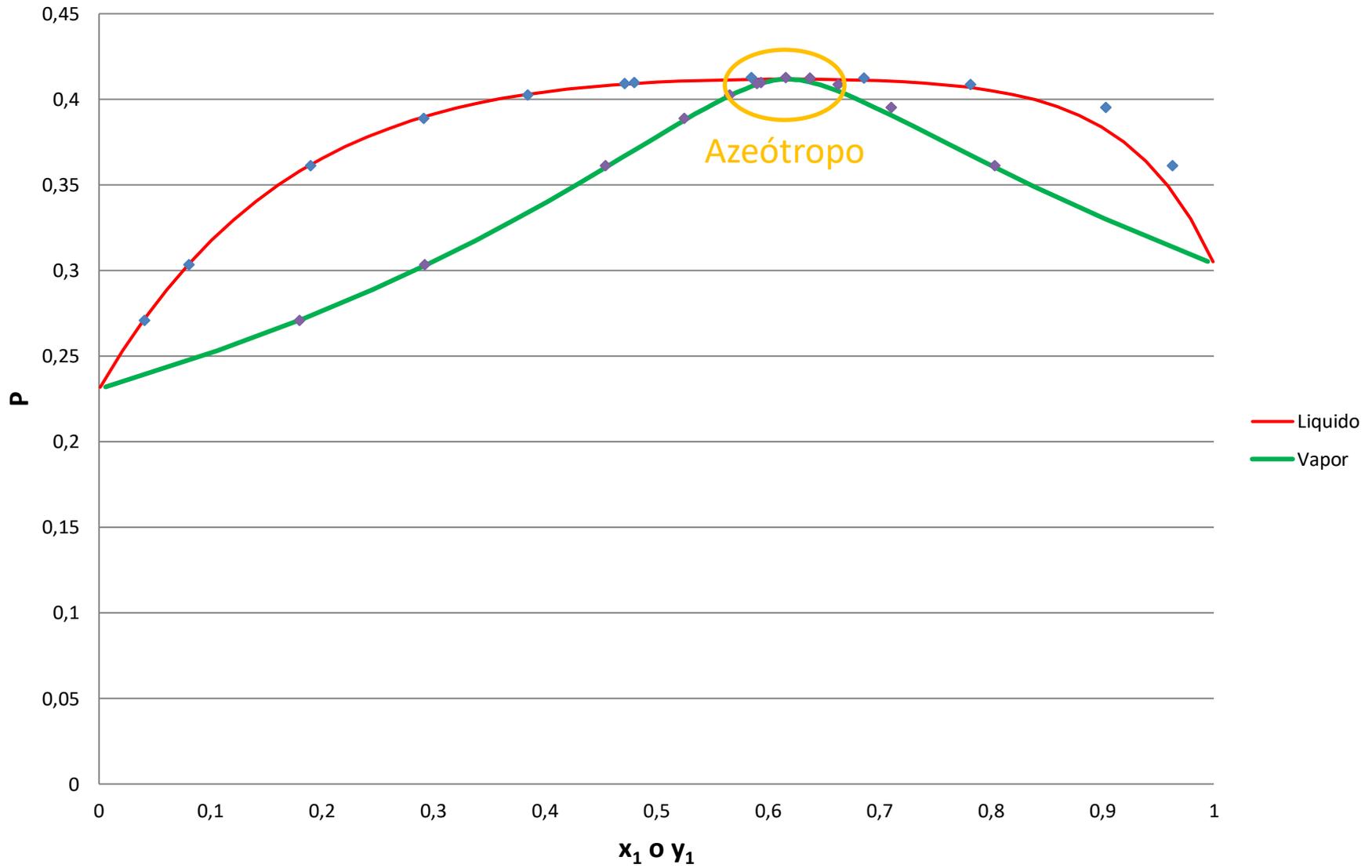
Ejemplo: Benceno(1)-Etanol(2) saturado a 318.15 K



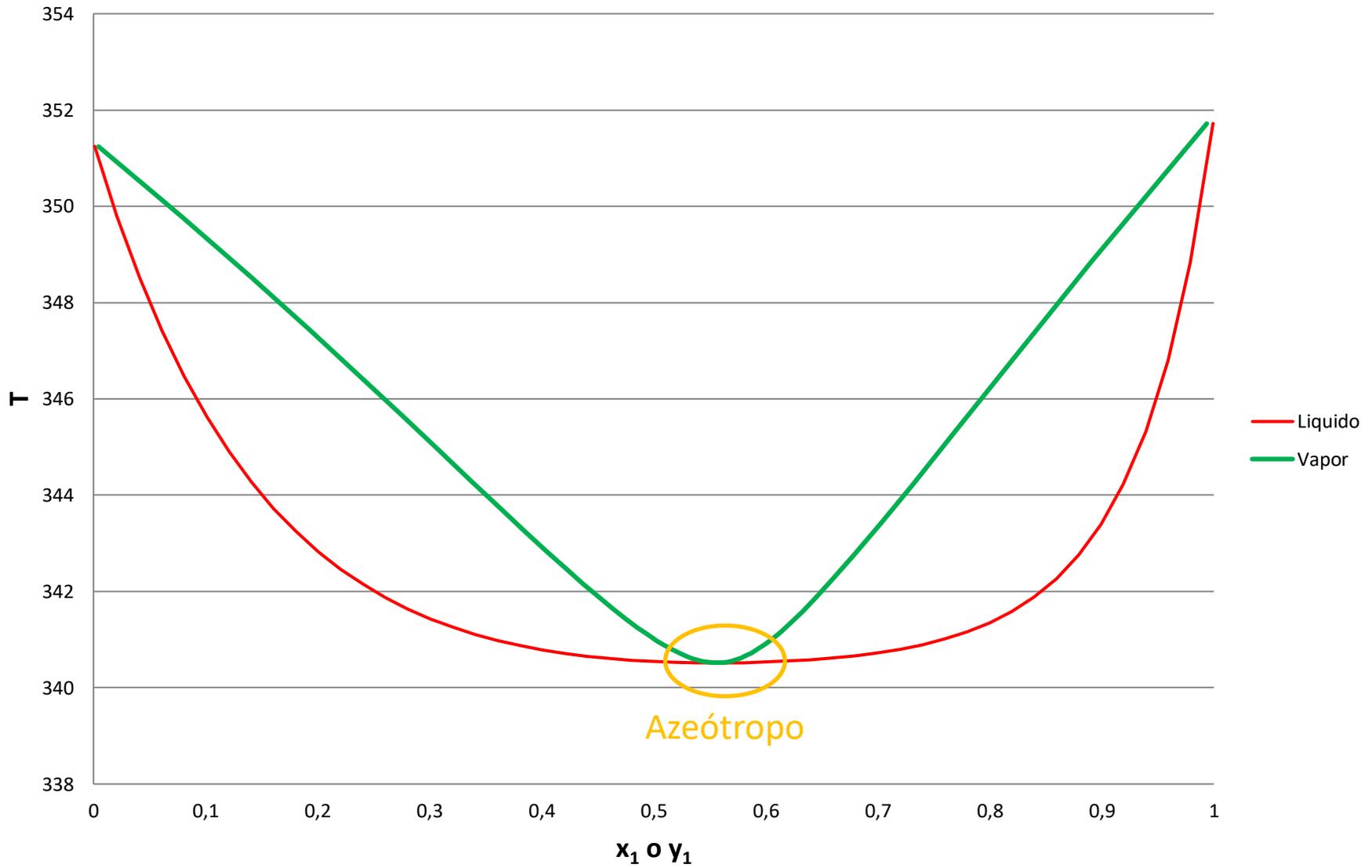
Ejemplo: Benceno(1)-Etanol(2) saturado a 318.15 K



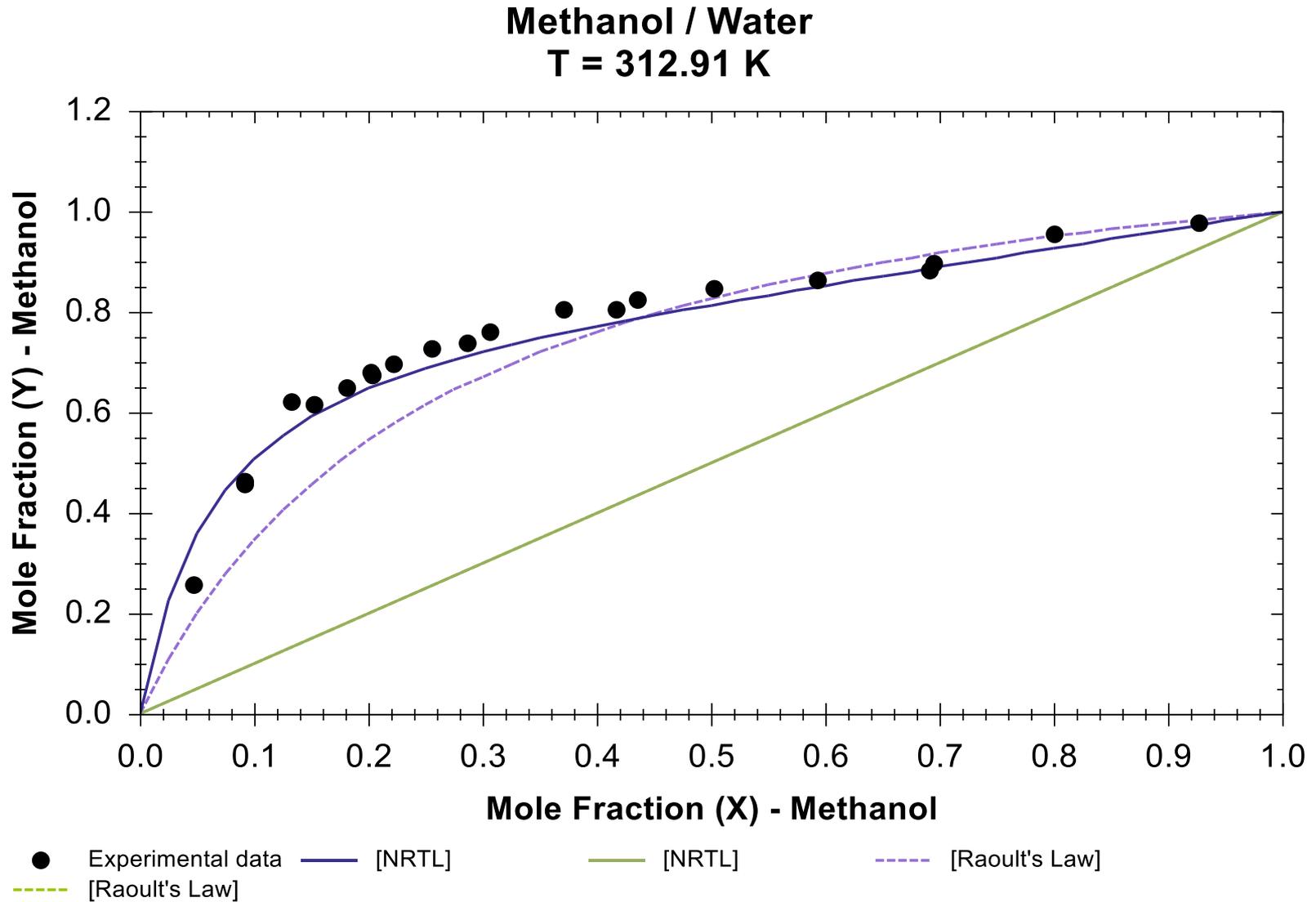
Ejemplo: Benceno(1)-Etanol(2) saturado a 318.15 K



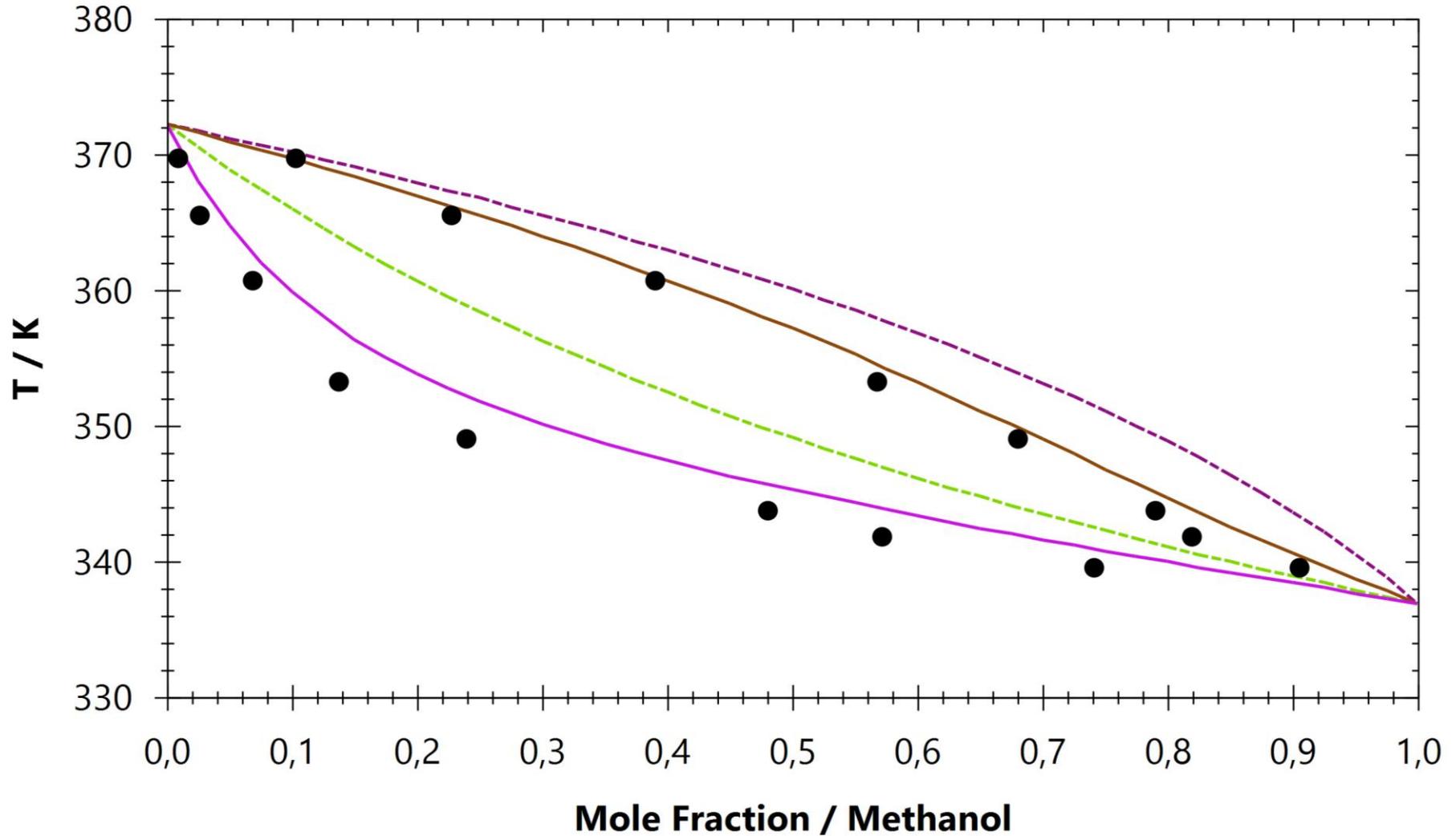
Ejemplo: Benceno(1)-Etanol(2) saturado a 1 atm



Ejemplo: Metanol (1) – Agua (2) saturado a 312.91 K



Ejemplo: Metanol (1) – Agua (2) saturado a 97990 Pa

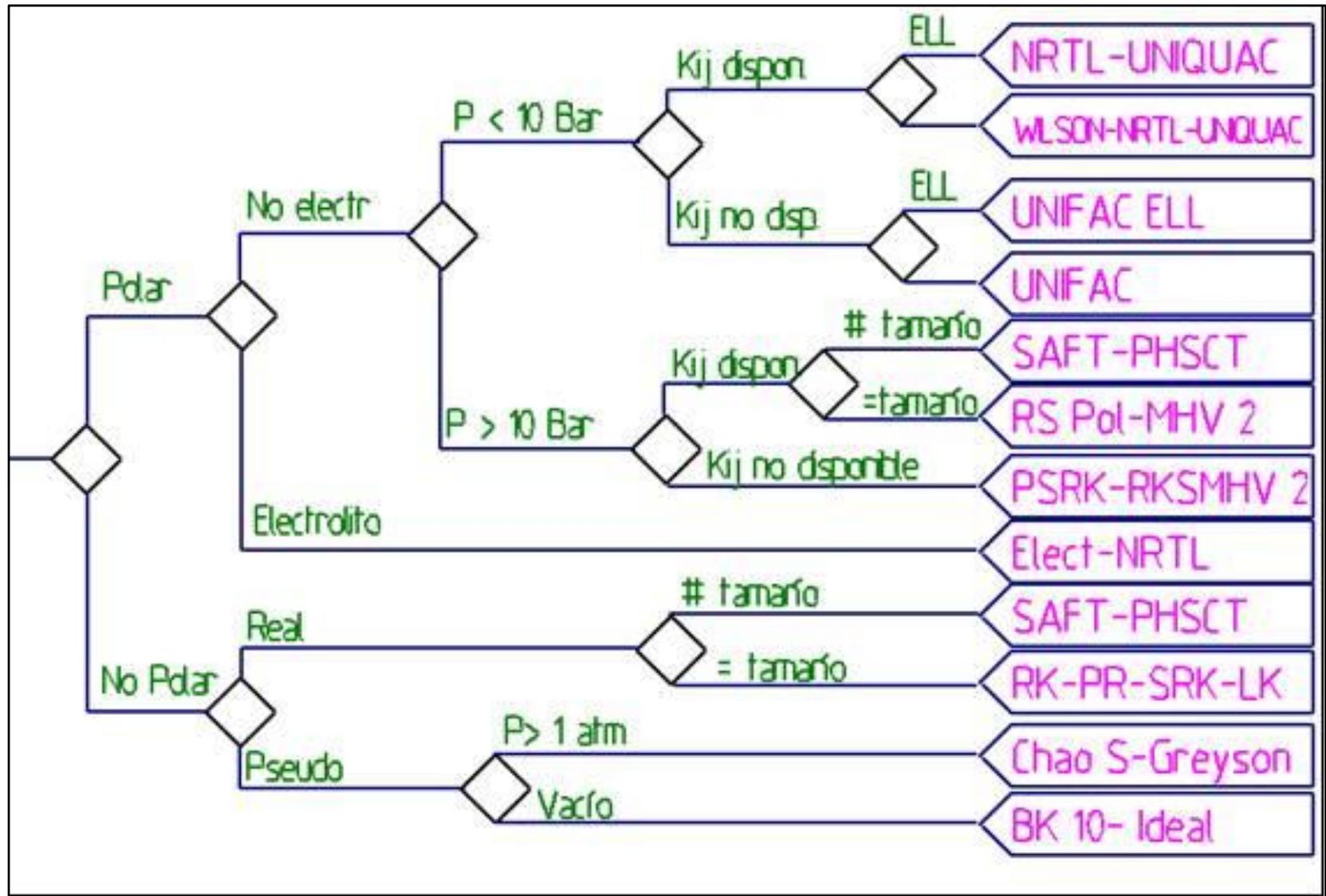


- Experimental data
- [NRTL] Bubble Points
- [NRTL] Dew Points
- - - [Raoult's Law] Bubble Points
- - - [Raoult's Law] Dew Points

Elección del paquete de propiedades fisicoquímicas

Aplicación	Margules	Van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
Sistemas binarios	Aplicable	Aplicable	Aplicable	Aplicable	Aplicable
Sistemas de Múltiple componentes	Aplicación limitada	Aplicación limitada	Aplicable	Aplicable	Aplicable
Sistemas azeotrópicos	Aplicable	Aplicable	Aplicable	Aplicable	Aplicable
Equilibrio Líquido-Líquido	Aplicable	Aplicable	Aplicación limitada	Aplicable	Aplicable
Sistemas diluidos	Cuestionable	Cuestionable	Aplicable	Aplicable	Aplicable
Sistemas de asociación individual	Cuestionable	Cuestionable	Aplicable	Aplicable	Aplicable
Polímeros	No Aplica	No Aplica	No Aplica	No Aplica	Aplicable
Extrapolación	Cuestionable	Cuestionable	Bueno	Bueno	Bueno

Elección del paquete de propiedades fisicoquímicas



Elección del paquete de propiedades fisicoquímicas

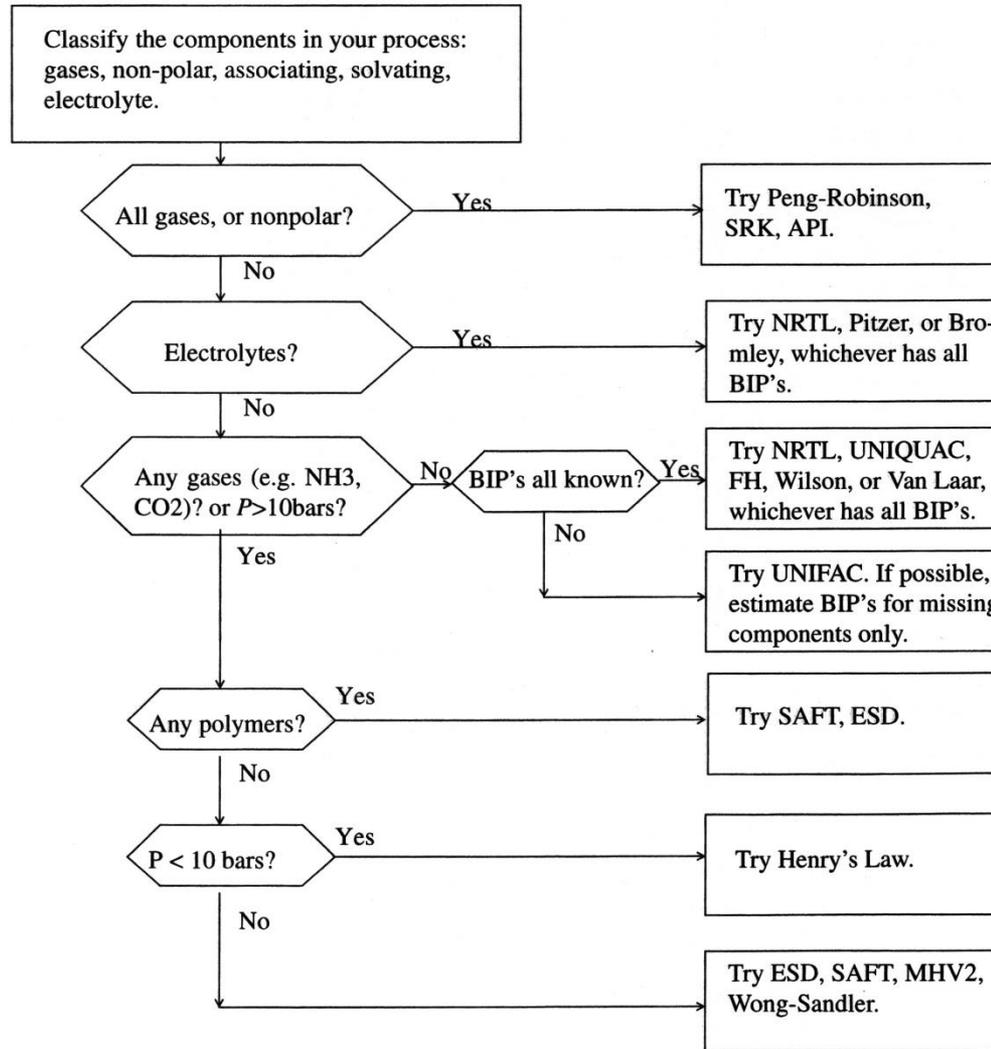
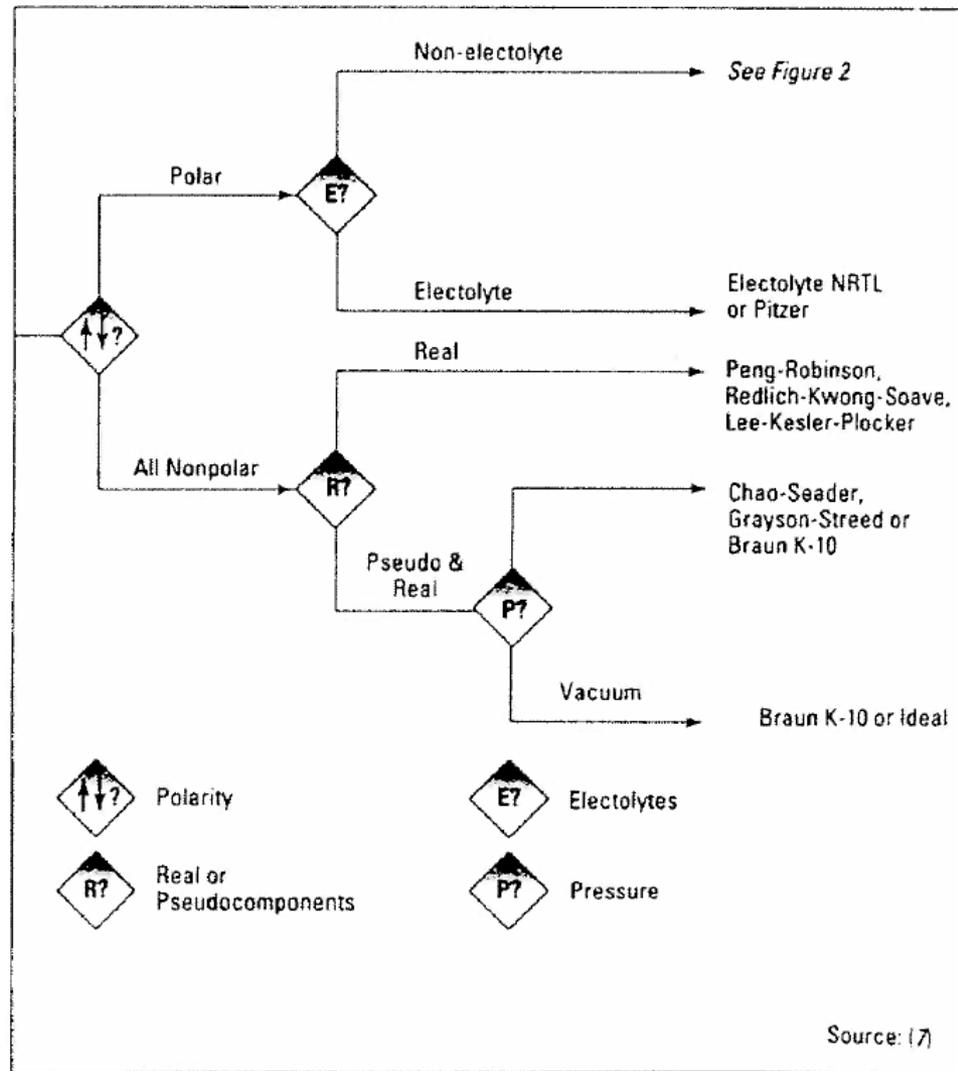


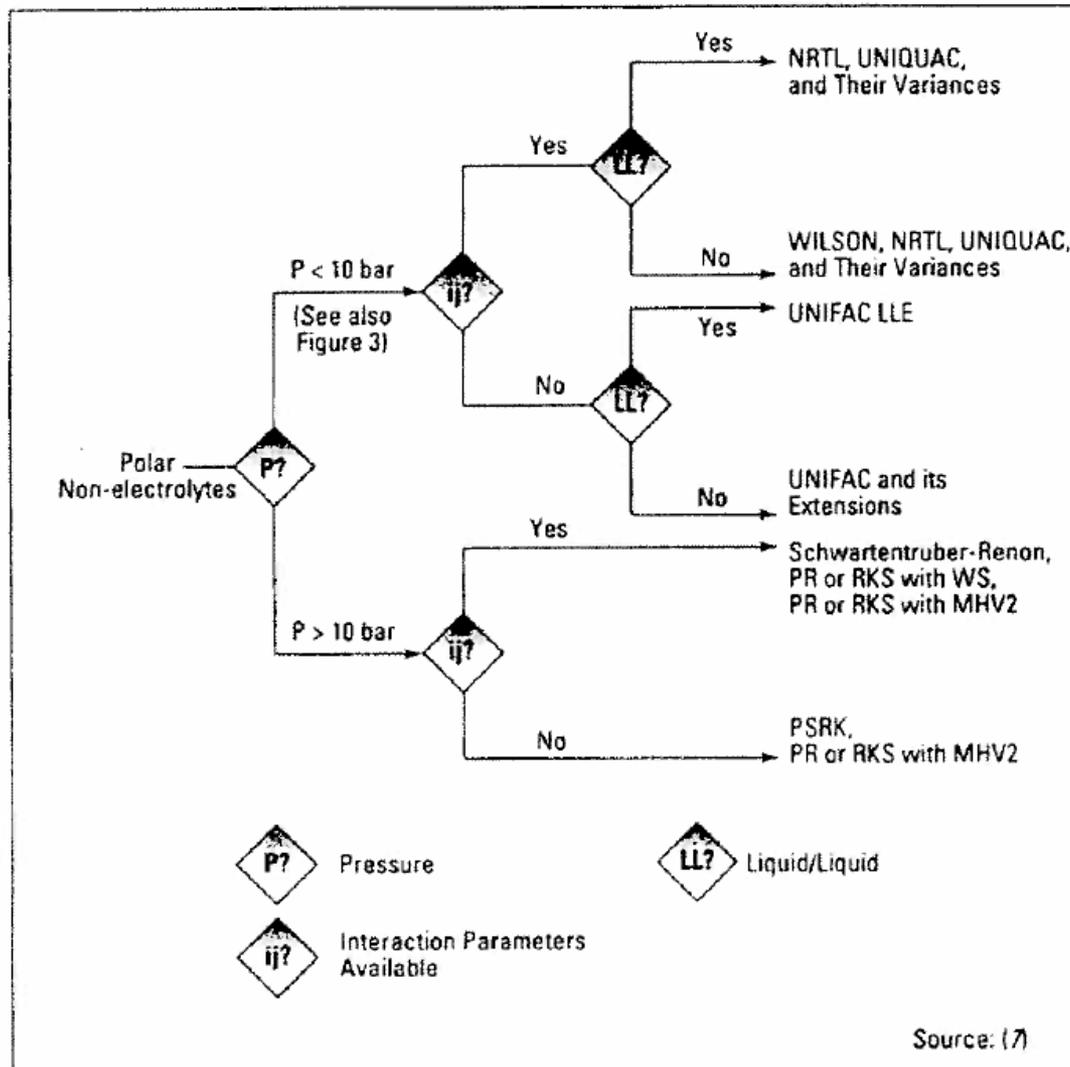
Figure D.1 Flow chart to select the best thermodynamic model. The abbreviation BIP is used to mean binary interaction parameters.

Don't Gamble With Physical Properties For Simulation



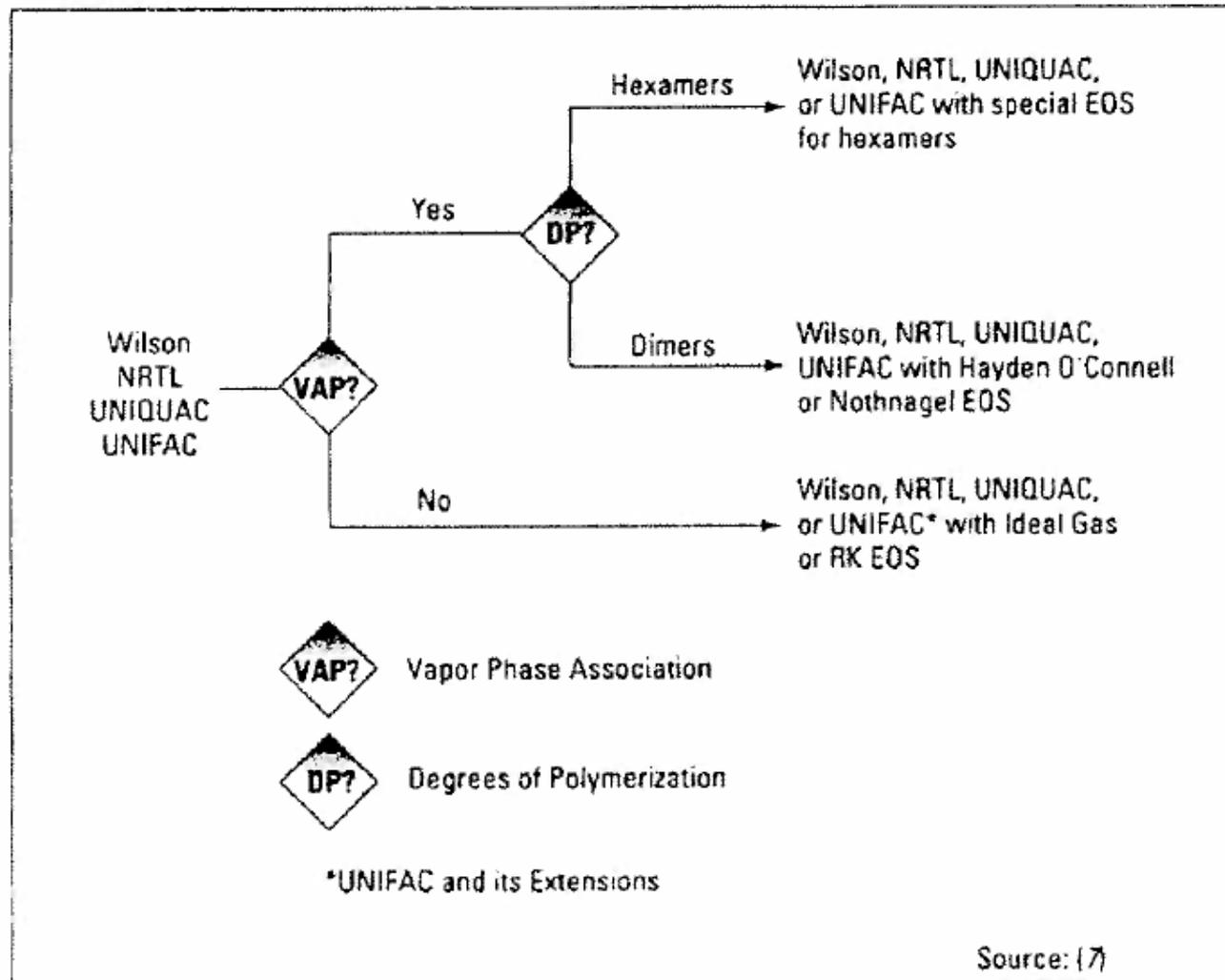
■ Figure 1. The first steps for selecting physical property methods.

Don't Gamble With Physical Properties For Simulation



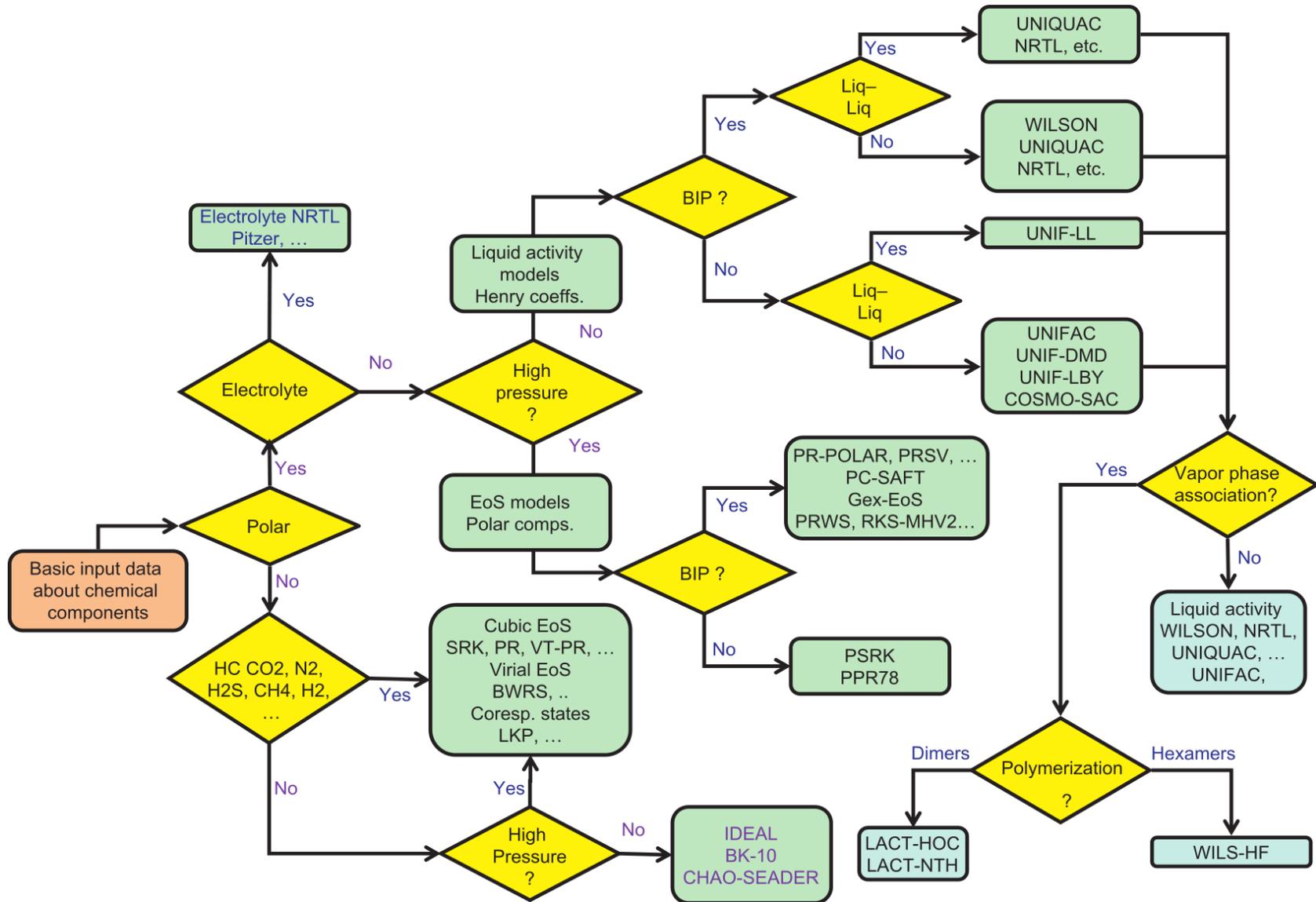
■ Figure 2. Proceeding for polar and nonelectrolyte components.

Don't Gamble With Physical Properties For Simulation



■ Figure 3. Options for vapor-phase calculations with activity-coefficient models.

Integrated Design and Simulation of Chemical Processes



Bibliografía

- Scenna, N.J. (2002). Modelado, simulación y optimización de procesos químicos (Eduotec-UTN).
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., y O'Connell, J.P. (2000). The Properties of Gases and Liquids 5E (McGraw Hill Professional).
- Gmehling, J., y Kolbe, B. (2012). Chemical Thermodynamics for Process Simulation (John Wiley & Sons).
- Dimian A. C., Bildea C. S., Kiss A. A. (2014). Integrated Design and Simulation of Chemical Processes (Elsevier).
- Hemptinne, J.-C., Ledanois, J.-M., 2012. SELECT THERMODYNAMIC MODELS FO. ED TECHNIP, Paris.
- Apuntes de la cátedra Integración IV.