

FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Definición

Se define como una propiedad auxiliar que actúa como un factor de corrección para transformar una ecuación ideal en un caso real. Tiene dimensiones de presión y es función de la presión.

Esta propiedad auxiliar se crea en busca de dar sentido físico a las definiciones de equilibrio mostradas por el potencial químico.

Partiendo de la 4ta relación fundamental.

$$dG_i = V_i dP - S_i dT$$

Considerando un sistema a T constante

$$dG_i = V_i dP$$

Para un fluido ideal

$$V_i = \frac{RT}{P}$$

$$dG_i^{gi} = \frac{RT}{P} dP$$

Colocando 1/P en función de dP

$$dG_i^{gi} = RT d \ln P$$

FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Definición

Al introducir el término de la fugacidad

$$dG_i = RTd\ln f_i$$

Si restamos las funciones anteriores

$$dG_i - dG_i^{gi} = RTd\ln\left(\frac{f_i}{P}\right)$$

$$d(G_i - G_i^{gi}) = RTd\ln\left(\frac{f_i}{P}\right)$$

$$d(G_i^R) = RTd\ln\left(\frac{f_i}{P}\right)$$

Coefficiente de Fugacidad

Es la relación que existe entre la fugacidad y la presión del componente como gas ideal, este factor se considera como la corrección del estado ideal, sus valores oscilan entre 0 y 1.

Para una sustancia pura:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \quad \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P} = \phi_i = 1 \quad f_i = P$$

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{p_i} \quad \lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{p_i} = \hat{\phi}_i = 1 \quad \hat{f}_i = p_i$$

FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Definición

Volviendo a la definición de dG_i^R

$$d(G_i^R) = RT d \ln \phi_i$$

$$G_i^R = RT \ln \phi_i + C$$

Calculamos C con los valores Iniciales

En el estado inicial $G_i^R = 0$ si $f_i^{gi} = P$ $\phi_i = 1$ $C = 0$

$$\ln \phi_i = \frac{G_i^R}{RT}$$

Esta definición es válida tanto para un componente puro para como la propiedad de una mezcla.

FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Determinación del coeficiente de fugacidad de una mezcla mediante ecuaciones generalizadas y ecuaciones cúbicas de estado.

De las propiedades residuales

$$G_i^R = \int_0^P \left[V_i - \frac{RT}{P} \right] dP$$

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \left(\frac{f_i}{P} \right) = \int_0^P \left[V_i - \frac{RT}{P} \right] dP$$

Se debe emplear una función explícita en volumen V

Para un gas real puro

$$V_i = \frac{Z_i RT}{P}$$

$$RT \ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) RT \frac{dP}{P}$$

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P}$$

Los Valores de Z_i pueden ser estimados mediante EDE o correlaciones generalizadas

FUGACIDAD DE UN COMPONENTE PURO

Fugacidad de un Gas Puro

Ecuación Virial Truncada en el 2do Coeficiente (Piter – Curl)

$$\ln \phi_i = \frac{BP}{RT}$$

Las reglas de mezclado establecidas por Praunitz son las siguientes

$$B = \left(\frac{RT_C}{P_C} \right) (B^0 + w B^1)$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

FUGACIDAD DE UN COMPONENTE PURO

Ecuaciones de Pitzer y datos aportados por Lee-Kesler.

Ecuación de Pitzer

$$Z = Z^0 + wZ^1$$

$$\ln\phi_i = \ln\phi_i^0 + w\ln\phi_i^1$$

$$\phi_i = \phi_i^0 (\phi_i^1)^w$$

Los parámetros pueden ser encontrados en las tablas y son función de la temperatura y la presión reducida y W de la naturaleza del componente

Fugacidad en el Equilibrio L-V para una especie pura

Para una especie pura donde coexisten las fases líquido y vapor, estas están en equilibrio cuando están a la misma temperatura, presión y fugacidad.

$$f_i^V = f_i^L = f_i^{sat}$$

$$\phi_i^{sat} = \frac{f_i^{sat}}{P_{sat}}$$

$$\phi_i^L = \phi_i^V = \phi_i^{sat}$$

FUGACIDAD DE UN COMPONENTE PURO

Ecuación de Redlich Kwong (RK)

Formas Básicas:

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot V \cdot (V + b)}$$

$$a_i = \frac{0,42748 \cdot R^2 \cdot T_c^{2,5}}{P_c \cdot T^{0,5}}$$

$$b_i = \frac{0,08664 \cdot R \cdot T_c}{P_c}$$

$$A^* = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad B^* = \frac{bP}{RT}$$

Forma polinómica:

$$v^3 - \left(\frac{R \cdot T}{P}\right) \cdot v^2 + \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{a}{\sqrt{T}} - b \cdot R \cdot T - P \cdot b^2\right) \cdot v - \frac{ab}{P \cdot \sqrt{T}} = 0$$

$$Z^3 - Z^2 + (A^* - B^* - B^{*2})Z - A^*B^* = 0$$

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B^*) - \frac{A^*}{B^*} \ln\left(1 + \frac{B^*}{Z}\right)$$

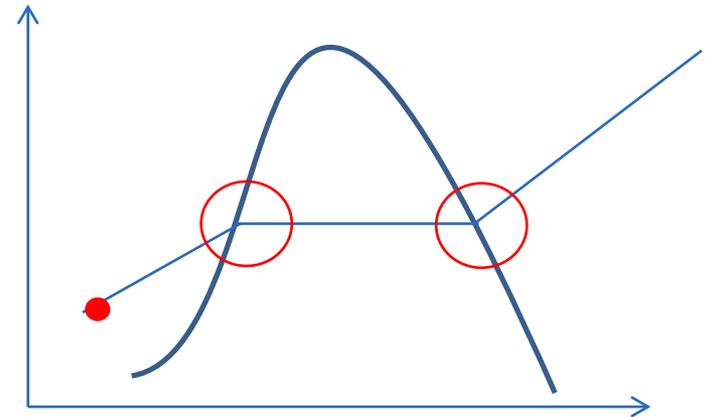
FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Fugacidad de un líquido Puro

A pesar de que es posible calcular las fugacidades de líquido y vapor mediante las reglas de mezclado empleadas en las correlaciones generalizadas o cúbicas, estas ecuaciones fueron diseñadas tomando en cuenta solo la fase gaseosa por lo que deben ser corregidas.

Factor de Corrección de Pointing

$$f_i^L = \phi_i^{sat} P_i^{sat} e^{\left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right]}$$



FUGACIDAD DE UN COMPONENTE PURO

Fugacidad de un líquido Puro

Debido a la igualdad de las fugacidades de líquido y vapor saturados, el cálculo de la fugacidad del componente i como líquido comprimido se realiza en tres pasos:

1. Se calcula el coeficiente de fugacidad del vapor saturado $\phi_i^{sat} = \phi_i^V$, esto se hace con una EOS o función generalizada.
2. Buscamos el valor de Z_i , si es una función cúbica buscamos la raíz mayor (más cercana a 1 por ser gas)
3. Calculamos el volumen molar, podemos emplear la ecuación de Raquett, por estar en la zona de saturación.
4. Podemos calcular V_i^L también por las ecuaciones de estado con las condiciones de saturación.

$$V_i^L = V_C Z_C^{(1-T_r)^{2/7}}$$

Ecuación de Raquett

Valida para líquidos saturados

FUGACIDAD DE UN COMPONENTE PURO

Fugacidad de un líquido Puro

Determine la fugacidad del ciclopentano a 110 °C y 275 bar.

- En que fase se encuentra el sistema
- Coeficiente de Fugacidad
- Fugacidad del componente
- **Tarea: Resolver el sistema para Pitzer Curl y Redlich Kwong**

Componente	
Ciclopentano	
w	0,196
Tc (K)	511,8
Pc (bar)	45,02
Pc (kPa)	4502
Zc	0,273
Vc (m ³ /kgmol)	0,258
M (Kg/Kmol)	70,134

Datos del proceso	
P (bar)	275
P (Kpa)	27500
T (°C)	110
T (K)	383,15
Constantes	
R (Kpa · m ³ /(Kgmol · K)	8,314

FUGACIDAD DE UN COMPONENTE PURO

Fugacidad de un líquido Puro

Procedemos a determinar el estado

Datos de Antoine (Psat)	
A	13,9727
B	2653,9
C	234,51
$P_{SAT}(kPa)$	528,1050193
$P_{SAT}(bar)$	5,281050193

Propiedades Reducidas	
Pr	6,108396268
Tr	0,748632278

Propiedades Reducidas en la Sat

Pr	0,117304536
Tr	0,748632278

$$P_{SAT}(kPa) = e^{\left(A - \frac{B}{T(K)+C}\right)}$$

$$Tr = \frac{T}{Tc}$$

$$Pr = P/Pc$$

La presión del sistema (275 bar) es mayor que la presión de saturación (5,3 bar) por lo tanto está en fase líquida.

FUGACIDAD DE UN COMPONENTE PURO

Fugacidad de un líquido Puro

Procedemos a calcular los parámetros viriales con los DATOS DE SATURACIÓN

Parámetros Viriales	
(B ⁰)	-0,587629686
(B ¹)	-0,441230487
B (m ³ /kgmol)	-0,637141855

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

$$B = \left(\frac{RT_C}{P_C} \right) (B^0 + w B^1)$$

$$\ln \phi_i = \frac{BP}{RT}$$

Coeficiente de fug. Saturado	
lnφ _{sat}	-0,105627641
φ _{sat}	0,899759619

Volumen molar de Líquido Saturado	
V ^L (m ³ /kg/mol)	0,107543921
Factor de Corrección de Pointing	
FCP	2,485765779

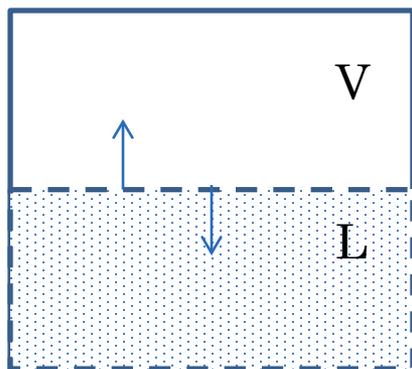
Fugacidad de liq. Puro	
f ^L (kPa)	1181,155288

$$V_i^L = V_C Z_C^{(1-T_r)^{2/7}}$$

$$f_i^L = \phi_i^{sat} P_i^{sat} e^{\left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right]}$$

CRITERIO DE EQUILIBRIO

Potencial Químico



$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial(n_i)} \right]_{P,T,n_j} = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial(n_i)} \right]_{P,T,n_j}$$

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT$$

Sistema Cerrado

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \mu_i dn_i$$

Sistema Abierto

Fase de Vapor

$$d(nG^V) = (nV^V)dP - (nS^V)dT + \sum \mu_i^V dn_i^V$$

Fase Líquida

$$d(nG^L) = (nV^L)dP - (nS^L)dT + \sum \mu_i^L dn_i^L$$

CRITERIO DE EQUILIBRIO

Por definición:

$$nM = (nM)^V + (nM)^L$$

Por lo tanto

$$d(nG) = d(nG)^V + d(nG)^L$$

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \mu_i^V dn_i^V + \sum \mu_i^L dn_i^L$$

En el equilibrio de fases la T y la P son Constantes por lo tanto

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT = 0$$

$$\sum \mu_i^V dn_i^V = - \sum \mu_i^L dn_i^L$$

$$dn_i^V = -dn_i^L$$

CRITERIO DE EQUILIBRIO

$$\sum (\mu_i^V - \mu_i^L) dn_i^V = 0$$

En el **equilibrio de fases** el potencial químico es igual en cada fase

$$\mu_i^V = \mu_i^L = \dots = \mu_i^\pi$$

Para una especie pura donde coexisten las fases líquido y vapor, estas están en equilibrio cuando están a la misma temperatura, presión y fugacidad.

$$f_i^V = f_i^L = f_i^{sat}$$

$$\phi_i^{sat} = \frac{f_i^{sat}}{P}$$

$$\phi_i^L = \phi_i^V = \phi_i^{sat}$$

FUGACIDAD DE UN COMPONENTE EN UNA MEZCLA Y FUGACIDAD DE LA MEZCLA

Ecuación Virial Truncada en el 2do Coeficiente (Piter – Curl)

$$\ln \phi = \frac{BP}{RT}$$

Para una mezcla.

El parámetro B se encontraría mediante las reglas de mezclado propuestas por Praunitz.

$$B = \sum \sum y_i y_j B_{ij}$$

B_{ij} : Parámetros binarios cruzados

B_{ii} : Parámetro de un componente puro i

B_{jj} : Parámetro de un componente puro j

$$B_{ij} = B_{ji}$$

Las reglas de mezclado establecidas por Praunitz son las siguientes

$$B_{ij} = \left(\frac{RT_{Cij}}{P_{Cij}} \right) (B^0_{ij} + w_{ij} B^1_{ij})$$

FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Ecuación Virial Truncada en el 2do Coeficiente (Piter – Curl)

$$B^0_{ij} = 0.083 - \frac{0.422}{T_{Rij}^{1.6}} \quad B^0_{ij} = 0.139 - \frac{0.172}{T_{Rij}^{4.2}}$$

$$T_{Rij} = \frac{T}{T_{Cij}} \quad T_{Cij} = \sqrt{T_{Ci}T_{Cj}}(1 - k_{ij})$$

$$w_{ij} = \frac{w_i + w_j}{2} \quad Z_{Cij} = \frac{Z_i + Z_j}{2}$$

$$V_{Cij} = \left(\frac{V_{Ci}^{1/3} + V_{Cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad P_{Cij} = \frac{Z_{Cij}RT_{Cij}}{V_{Cij}}$$

El parámetro k_{ij} es un parámetro empírico relacionado con el par molecular cuando $i=j$

$k_{ij}=0$

Si no se conoce k_{ij} se toma como cero.

FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Fugacidad y Coeficiente de Fugacidad de un componente en Solución

Si queremos evaluar el efecto de un solo componente en una mezcla recurrimos a las propiedades molares parciales.

$$d(\bar{G}_i^R) = RT d \ln \hat{\phi}_i$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{G}_i^R}{RT}$$

Como el coeficiente de fugacidad es una propiedad molar parcial de \bar{G}_i^R podemos aplicar el teorema de Euler

$$\ln \phi = \sum y_i \ln \hat{\phi}_i$$

Para una sustancia en Solución:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P}$$

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{P y_i}$$

FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Fugacidad y Coeficiente de Fugacidad de un componente en Solución

Ecuación Virial truncada en el segundo coeficiente.

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT} \left\{ B_{kk} + \frac{1}{2} \left[\sum_i \sum_e y_i y_e (2\delta_{ik} - \delta_{ie}) \right] \right\}$$

$$\delta_{ik} = 2B_{ik} - B_{ii} - B_{kk}$$

$$\delta_{ie} = 2B_{ie} - B_{ii} - B_{ee}$$

$$\delta_{ii} = \delta_{ee} = \delta_{kk} = 0$$

$$\delta_{ik} = \delta_{ki}$$

Para dos componentes, las combinamos con las reglas de mezclado de Praunitz

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} \{ B_{11} + [y_2^2 (\delta_{12})] \}$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} \{ B_{22} + [y_1^2 (\delta_{12})] \}$$

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Ecuaciones de estado cúbicas

ECUACIONES DE ESTADO. COEFICIENTES DE FUGACIDAD.

1. Ecuación Virial truncada en el segundo coeficiente (Pitzer-Curl)

$$Z = 1 + \frac{B \cdot P}{R \cdot T} = 1 + \frac{B \cdot Pc}{R \cdot Tc} \cdot \frac{P_r}{T_r} \quad \text{Donde Pitzer}$$

$$\frac{B \cdot Pc}{R \cdot Tc} = B^0 + w \cdot B^1$$

$$\text{determinó} \quad B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}}$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}}$$

Coefficiente de fugacidad para sustancias puras y mezclas:

$$\ln \phi = \frac{BP}{RT}$$

Coefficiente de fugacidad para componentes en solución:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{P}{RT} \left[B_{ij} + 0,5 \left[\sum_j \sum_k Y_j Y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \right] \right]$$

$$\delta_{ji} = 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii}$$

$$\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$$

Reglas de Mezclas propuesta por Prausnitz.

$$B = \sum \sum Y_i \cdot Y_j \cdot B_{ij}$$

$$B_{ij} = \left(\frac{RTc_{ij}}{Pc_{ij}} \right) \cdot (B_{ij}^0 + w_{ij} \cdot B_{ij}^1)$$

$$B_{ij}^0 = 0,083 - \frac{0,422}{Tr_{ij}^{1,6}}$$

$$B_{ij}^1 = 0,139 - \frac{0,172}{Tr_{ij}^{4,2}}$$

$$Tr_{ij} = \frac{T}{Tc_{ij}}$$

$$Tc_{ij} = \sqrt{Tc_i \cdot Tc_j} (1 - k_{ij}) \quad w_{ij} = \frac{w_i + w_j}{2}$$

$$Vc_{ij} = \left(\frac{Vc_i^{1/3} + Vc_j^{1/3}}{2} \right)^3 \quad Zc_{ij} = \frac{Zc_i + Zc_j}{2}$$

$$Pc_{ij} = \frac{Zc_{ij} R \cdot Tc_{ij}}{Vc_{ij}}$$

Para dos componentes

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} [B_{11} + Y_2^2 \delta_{12}]$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} [B_{22} + Y_1^2 \delta_{12}]$$

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

2. Ecuación de Van der Waals

Formas básicas

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

$$a = \frac{27 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{64 \cdot P_c}$$

$$b = \frac{R \cdot T_c}{8 \cdot P_c}$$

Forma polinómicas:

$$v^3 - \left(b + \frac{R \cdot T}{P} \right) \cdot v^2 + \frac{a}{P} \cdot v - \frac{ab}{P} = 0$$

$$Z^3 - \left(\frac{bP}{RT} + 1 \right) \cdot Z^2 + \frac{aP}{(RT)^2} Z - \frac{abP^2}{(RT)^3} = 0$$

Reglas de mezclado:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j}$$

$$a = \sum \sum Y_i \cdot Y_j \cdot a_{ij}$$

$$b = \sum Y_i \cdot b_i$$

Coefficiente de fugacidad para sustancias puras y mezclas:

$$\ln \phi = \frac{b}{V - b} - \frac{2 \cdot a}{R \cdot T \cdot V} - \ln \left[Z \cdot \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right]$$

Coefficiente de fugacidad para componentes en solución:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{V - b_i} - \ln \left[Z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{2 \cdot \sum_k Y_k \cdot a_{ik}}{R \cdot T \cdot V}$$

3. Redlich-Kwong

Formas Básicas:

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot V \cdot (V + b)}$$

$$a_i = \frac{0,42748 \cdot R^2 \cdot T_c^{2,5}}{P_c \cdot T^{0,5}}$$

$$b_i = \frac{0,08664 \cdot R \cdot T_c}{P_c}$$

Forma polinómica:

$$v^3 - \left(\frac{R \cdot T}{P} \right) \cdot v^2 + \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{a}{\sqrt{T}} - b \cdot R \cdot T - P \cdot b^2 \right) \cdot v - \frac{ab}{P \cdot \sqrt{T}} = 0$$

$$Z^3 - Z^2 + (A^* - B^* - B^{*2})Z - A^*B^* = 0$$

$$A^* = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad B^* = \frac{bP}{RT}$$

Reglas de mezclado:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad a = \sum \sum Y_i \cdot Y_j \cdot a_{ij}$$

$$b = \sum Y_i \cdot b_i \quad k_{ij} = k_{ji}$$

Coefficiente de fugacidad para sustancias puras y mezclas:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B^*) - \frac{A^*}{B^*} \ln \left(1 + \frac{B^*}{Z} \right)$$

Coefficiente de fugacidad para componentes en solución:

$$\ln \hat{\phi}_i = \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln(z - B^*) + \frac{A^*}{B^*} \left(\frac{b_i}{b} - \sigma_i \right) \ln \frac{2z + 2B^*}{2z}$$

$$\sigma_i = \frac{2a_i^{1/2}}{a} \sum_j x_j a_j^{1/2} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad \text{Cuando se desconoce el parámetro de interacción queda: } \sigma_i = 2 \left(\frac{a_i}{a} \right)^{1/2}$$

FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

4. Redlich-Kwong-Soave

Formas Básicas:

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{V \cdot (V + b)}$$

$$a = \frac{0,42747 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \cdot \alpha$$

$$b = \frac{0,08664 \cdot R \cdot T_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left[1 + (0,48508 + 1,5517 \cdot w - 0,15613 \cdot w^2) \cdot (1 - Tr^{0,5}) \right]^2$$

Forma polinómica:

$$v^3 - \left(\frac{R \cdot T}{P} \right) \cdot v^2 + (a - b \cdot R \cdot T - P \cdot b^2) \cdot \frac{1}{P} \cdot v - \frac{a \cdot b}{P} = 0$$

$$Z^3 - Z^2 + (A^* - B^* - B^{*2})Z - A^*B^* = 0$$

$$A^* = \frac{aP}{R^2T^2} \quad B^* = \frac{bP}{RT}$$

Reglas de mezclado:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij})$$

$$a = \sum \sum Y_i \cdot Y_j \cdot a_{ij}$$

$$b = \sum Y_i \cdot b_i$$

Coefficiente de fugacidad para sustancias puras y mezclas:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right)$$

Coefficiente de fugacidad para componentes en solución:

$$\ln \hat{\phi}_i = \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln(z - B^*) + \frac{A^*}{B^*} \left(\frac{b_i}{b} - \sigma_i \right) \ln \frac{2z + 2B^*}{2z}$$

$$A^* = \frac{aP}{R^2T^2} \quad B^* = \frac{bP}{RT} \quad \sigma_i = \frac{2a_i^{1/2}}{a} \sum_j x_j a_j^{1/2} (1 - \bar{k}_{ij})$$

Cuando se desconoce el parámetro de interacción queda: $\sigma_i = 2 \left(\frac{a_i}{a} \right)^{1/2}$

Ecuación de Rackett.

Permite la estimación de volúmenes de líquidos saturado para sustancias puras.

$$v_L := v_c \cdot z_c^{(1 - Tr)^{0,2857}}$$

FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

5. Peng-Robinson

Formas Básica:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2 \cdot b \cdot V - b^2}$$

$$a = \frac{0,45724 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \cdot \alpha$$

$$b = \frac{0,0778 \cdot R \cdot T_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left[1 + (0,37464 + 1,54226 \cdot w - 0,26992 \cdot w^2) \cdot (1 - Tr^{0,5}) \right]^2$$

Forma polinómica:

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 3B^2 - 2B) \cdot Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

$$A^* = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad B^* = \frac{bP}{RT}$$

Reglas de mezclado:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij})$$

$$a = \sum \sum Y_i \cdot Y_j \cdot a_{ij}$$

$$b = \sum Y_i \cdot b_i$$

Coefficiente de fugacidad para sustancias puras y mezclas:

$$\ln \phi = (z - 1) - \ln(z - B^*) - \frac{A^*}{2\sqrt{2} \cdot B} \cdot \ln \left(\frac{z + 2,414 \cdot B^*}{z - 0,414 \cdot B^*} \right)$$

Coefficiente de fugacidad para componentes en solución:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln(z - B^*) + \frac{A^*}{B^* 2\sqrt{2}} \left(\frac{b_i}{b} - \sigma_i \right) \ln \frac{z + B^*(1 + \sqrt{2})}{z + B^*(1 - \sqrt{2})}$$

$\sigma_i = \frac{2a_i^{1/2}}{a} \sum_j x_j a_j^{1/2} (1 - \bar{k}_{ij})$ Cuando se desconoce el

parámetro de interacción queda: $\sigma_i = 2 \left(\frac{a_i}{a} \right)^{1/2}$

EJERCICIOS

Problema 10.24 5ta Ed. Smith Van Ness

Para el sistema Etileno (1) / Propileno (2) como un gas, estime \hat{f}_1 , \hat{f}_2 , $\hat{\phi}_1$, $\hat{\phi}_2$ a 30 bar, 150°C, $y_1=0.35$

- Asumiendo válida la ecuación virial truncada
- Asumiendo válida el método de Redlich Kwong

Solución:

- Buscamos todos los datos críticos de cada componente
 - Con T_{ci} y T_{cj} calculamos T_{cij}
 - Con w_i y w_j calculamos w_{ij}
 - Con Z_{ci} y Z_{cj} calculamos Z_{cij}
 - Con V_{ci} y V_{cj} calculamos V_{cij}
 - Con V_{cij} , Z_{ij} , y T_{cij} calculamos P_{cij}
- } Reglas de Mezclado de Praunitz
- Con T_{cij} y T calculamos T_{rij}
 - Con P_{cij} y P calculamos P_{rij}
 - Para cada ij calculamos B^{0ij} con su T_{rij}
 - Para cada ij calculamos B^{1ij} con su T_{rij}
 - Con B^{0ij} , B^{1ij} , T_{cij} , calculamos B_{ij} para cada ij
 - Calculado B_{ij} calculamos δ_{ij}
 - Con todos los parámetros calculamos $\ln\hat{\phi}_1$ y $\ln\hat{\phi}_2$ y con esto $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ luego \hat{f}_1 y \hat{f}_2

ECUACIÓN VIRIAL TRUNCADA

Etileno

$$W=0.087$$

$$T_c \text{ (K)}=282.3$$

$$P_c \text{ (bar)}=50.4$$

$$Z_c=0.281$$

$$V_c \text{ (m}^3\text{/kgmol)}=0.131$$

$$M \text{ kg/kgmol}=28.054$$

Propileno

$$W=0.14$$

$$T_c \text{ (K)}=365.6$$

$$P_c \text{ (bar)}=46.65$$

$$Z_c=0.289$$

$$V_c \text{ (m}^3\text{/kgmol)}=0.1884$$

$$M \text{ kg/kgmol}=42.081$$

Datos del Proceso

$$T_c \text{ (K)}=423.15$$

$$P_c \text{ (bar)}=46.65$$

$$Y_1=0.35$$

Al emplear la ecuación virial truncada para determinar los coeficientes de fugacidad debemos estimar los parámetros de interacción entre los componentes.

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} \{B_{11} + [y_2^2(\delta_{12})]\} \quad \ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} \{B_{22} + [y_1^2(\delta_{12})]\}$$

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

ij	Tcij	wij	Zcij	Vcij	Pcij	Trij	Prij	B0ij	B1ij	Bij
11	282.3	0.087	0.281	0.131	50.345	1.498	0.595	-0.1378	0.108	-0.0598
12	321.261	0.1135	0.285	0.1579	48.189	1.317	0.6225	-0.1885	0.0849	-0.0992
22	365.6	0.14	0.289	0.18811	46.626	1.157	0.6434	-0.2509	0.0459	-0.1594

$$\delta_{12} = 0.0209 \quad \ln \hat{\phi}_1 = -0.0435 \quad \ln \hat{\phi}_2 = -0.01337$$

$$\hat{\phi}_1 = 0.9574 \quad \hat{\phi}_2 = 0.8748 \quad \hat{f}_1 = 10.052 \text{ bar} \quad \hat{f}_2 = 17.058 \text{ bar}$$

ECUACIÓN DE REDLICH KWONG

Etileno

$$W=0.087$$

$$T_c \text{ (K)}=282.3$$

$$P_c \text{ (bar)}=50.4$$

$$Z_c=0.281$$

$$V_c \text{ (m}^3\text{/kgmol)}=0.131$$

$$M \text{ kg/kgmol}=28.054$$

Propileno

$$W=0.14$$

$$T_c \text{ (K)}=365.6$$

$$P_c \text{ (bar)}=46.65$$

$$Z_c=0.289$$

$$V_c \text{ (m}^3\text{/kgmol)}=0.1884$$

$$M \text{ kg/kgmol}=42.081$$

Datos del Proceso

$$T_c \text{ (K)}=423.15$$

$$P_c \text{ (bar)}=46.65$$

$$Y_1=0.35$$

Formas Básicas:

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot V \cdot (V + b)}$$

$$a_i = \frac{0,42748 \cdot R^2 \cdot T_c^{2,5}}{P_c \cdot T^{0,5}}$$

$$b_i = \frac{0,08664 \cdot R \cdot T_c}{P_c}$$

Forma polinómica:

$$v^3 - \left(\frac{R \cdot T}{P}\right) \cdot v^2 + \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{a}{\sqrt{T}} - b \cdot R \cdot T - P \cdot b^2\right) \cdot v - \frac{ab}{P \cdot \sqrt{T}} = 0$$

$$Z^3 - Z^2 + (A^* - B^* - B^{*2})Z - A^*B^* = 0$$

$$A^* = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad B^* = \frac{bP}{RT}$$

Reglas de mezclado:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad a = \sum \sum Y_i \cdot Y_j \cdot a_{ij}$$

$$b = \sum Y_i \cdot b_i \quad k_{ij} = k_{ji}$$

Coefficiente de fugacidad para sustancias puras y mezclas:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B^*) - \frac{A^*}{B^*} \ln \left(1 + \frac{B^*}{Z} \right)$$

Coefficiente de fugacidad para componentes en solución:

$$\ln \hat{\phi}_i = \ln \frac{f_i}{y_i P} = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln(z - B^*) + \frac{A^*}{B^*} \left(\frac{b_i}{b} - \sigma_i \right) \ln \frac{2z + 2B^*}{2z}$$

$$\sigma_i = \frac{2a_i^{1/2}}{a} \sum_j x_j a_j^{1/2} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad \text{Cuando se desconoce el}$$

$$\text{parámetro de interacción queda: } \sigma_i = 2 \left(\frac{a_i}{a} \right)^{1/2}$$

ECUACIÓN DE REDLICH KWONG

Procedimiento de Cálculo

1. Calculamos a_i y b_i
2. Con a_i calculamos a_{ij}
3. Con a_{ij} calculamos a
4. Con b_i calculamos b
5. Con a calculamos A^*
6. Con b calculamos B^*
7. Con a_i y a calculamos σ_i
8. Teniendo A^* y B^* los colocamos en el Polinomio de Z
9. Determinamos las tres posibles raíces del polinomio
 1. Z alta corresponde al Gas
 2. Z media no significativa
 3. Z baja corresponde a la fase líquida
10. Escogemos la raíz real positiva dependiendo del estado.
11. Con Z y el resto de los parámetros calculamos $\ln \hat{\phi}_i$
12. Calculamos $\hat{\phi}_i$ y con ello $\hat{f}_i = \hat{\phi}_i P y_i$

ECUACIÓN DE REDLICH KWONG

Calculamos los parámetros

i	ai	bi	ij	aij	a	6.2858	A*	0.1524	σ1	1.558
1	3.816	0.0403	1	3.816	b	0.0508	B*	0.0433	σ2	2.2378
2	7.869	0.0564	2	5.4801	R (bar*m ³ /kgmol*K)	0.08314				

Calculamos Zi

$$Z=0.8876$$

una sola raíz por ser un gas

$$\ln \hat{\phi}_1 = -0.0481 \quad \ln \hat{\phi}_2 = -0.01444$$

$$\hat{\phi}_1 = 0.953 \quad \hat{\phi}_2 = 0.8655 \quad \hat{f}_1 = 10.007 \text{ bar} \quad \hat{f}_2 = 16.877 \text{ bar}$$