

# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

## RAZÓN DE EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

$$T^V = T^L$$

$$P^V = P^L$$

$$\begin{array}{l} f_1^V = f_1^L \\ f_2^V = f_2^L \\ \vdots \\ f_i^V = f_i^L \\ \vdots \\ f_C^V = f_C^L \end{array}$$

$$P y_i \phi_i^V = P x_i \phi_i^L$$

$$P y_i \phi_i^V = x_i \gamma_i f_i^0$$

$$P y_i \phi_i^V = x_i \gamma_i P_i^s \phi_i^s (FP)_i$$

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

$$K_i = \frac{\gamma_i f_i^0}{\phi_i^V P}$$

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^s \phi_i^s (FP)_i}{\phi_i^V P}$$

$$\begin{array}{l} \phi_i^V = \phi(T, P, y_1, y_2, \dots, y_{C-1}) \\ \gamma_i = \gamma(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{C-1}) \\ P_i^s = P(T) \\ \phi_i^s = \phi(T, P_i^s) \\ (FP)_i = F(T, P, P_i^s) \end{array}$$

# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

PRESIÓN DE VAPOR DE SATURACIÓN,  $P_i^s$

Ecuación de Antoine

$$\ln P^s = A - \frac{B}{T + C}$$

$$\ln P^s = A_1 + \frac{A_2}{T + A_3} + A_4 T + A_5 \ln T + A_6 T^{A_7}$$

$$\ln \left( \frac{P^s}{P_c} \right) = \frac{1}{(T/T_c)} \left\{ A \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) + B \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1,5} + C \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^3 + D \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^6 \right\}$$

# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

## RAZÓN DE EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

### Método de Chao – Seader

$$K_i = \frac{\gamma_i f_i^0}{\phi_i^V P} = \frac{\gamma_i f_{i \text{ puro}}^L}{\phi_i^V P} = \frac{\gamma_i \phi_{i \text{ puro}}^L}{\phi_i^V}$$

$$\gamma_i = \exp \left[ \frac{V_{m,i}}{RT} (\delta_i - \bar{\delta})^2 + \ln \theta_i + 1 - \theta_i \right]$$

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_k x_k V_{m,k} \delta_k}{\sum_k x_k V_{m,k}}$$

$$\theta_i = \frac{V_{m,i}}{\sum_k x_k V_{m,k}}$$

$$\log \phi_{i \text{ puro}}^L = \log \phi_i^{(0)} + w \log \phi_i^{(1)}$$

$$\log \phi_i^{(0)} = A_0 + \frac{A_1}{T_{r_i}} + A_2 T_{r_i} + A_3 T_{r_i}^2 + A_4 T_{r_i}^3 + (A_5 + A_6 T_{r_i} + A_7 T_{r_i}^2) P_{r_i} + (A_8 + A_9 T_{r_i}) P_{r_i}^2 - \log P_{r_i}$$

$$\log \phi_i^{(1)} = A_{10} + A_{11} T_{r_i} + \frac{A_{12}}{T_{r_i}} + A_{13} T_{r_i}^3 + A_{14} (P_{r_i} - 0,6)$$

# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

## RAZÓN DE EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

### Método de Chao – Seader

Tabla 6.1. Propiedades de los componentes puros para utilizar con el método de Chao –Seader

	$w$ modificado	$\delta$ (cal cm <sup>-3</sup> ) <sup>0,5</sup>	$V_m$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )		$w$ modificado	$\delta$ (cal cm <sup>-3</sup> ) <sup>0,5</sup>	$V_m$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
Hidrógeno		3,25	31	Etileno	0,0949	6,08	61
Metano		5,68	52	Propileno	0,1451	6,43	79
Etano	0,1064	6,05	68	1-Buteno	0,2085	6,76	95,3
Propano	0,1538	6,40	84	<i>cis</i> -2-Buteno	0,2575	6,76	91,2
<i>i</i> -Butano	0,1825	6,73	105,5	<i>trans</i> -2-Buteno	0,2230	6,76	93,8
<i>n</i> -Butano	0,1953	6,73	101,4	<i>i</i> -Buteno	0,1975	6,76	95,4
<i>i</i> -Pentano	0,2104	7,02	117,4	1,3-Butadieno	0,2028	6,94	88,0
<i>n</i> -Pentano	0,2387	7,02	116,1	1-Penteno	0,2198	7,05	110,4
Neo-Pentano	(0,195)	7,02	123,3	<i>cis</i> -2-Penteno	(0,206)	7,05	107,8
<i>n</i> -Hexano	0,2927	7,27	131,6	<i>trans</i> -2-Penteno	(0,209)	7,05	109,0
<i>n</i> -Heptano	0,3403	7,430	147,5	2-metil 1-Buteno	(0,200)	7,05	108,7
<i>n</i> -Octano	0,3992	7,551	163,5	3-metil 1-Buteno	(0,149)	7,05	112,8
<i>n</i> -Nonano	0,4439	7,65	179,6	2-metil 2-Buteno	(0,212)	7,05	106,7
<i>n</i> -Decano	0,4869	7,72	196,0	1-Hexeno	0,2463	(7,40)	125,8
<i>n</i> -Undecano	0,5210	7,79	212,2	Benceno	0,2130	9,16	89,4
<i>n</i> -Dodecano	0,5610	7,84	228,6	Tolueno	0,2591	8,92	106,8
<i>n</i> -Tridecano	0,6002	7,89	244,9	<i>o</i> -Xileno	0,2904	8,99	121,2
<i>n</i> -Tetradecano	0,6399	7,92	261,3	<i>m</i> -Xileno	0,3045	8,82	123,5
<i>n</i> -Pentadecano	0,6743	7,96	277,8	<i>p</i> -Xileno	0,2969	8,77	124,0
<i>n</i> -Hexadecano	0,7078	7,99	294,1	Etilbenceno	0,2936	8,79	123,1
<i>n</i> -Heptadecano	0,7327	8,03	310,4				
Ciclopentano	0,2051	8,11	94,7				
Metilciclopentano	0,2346	7,85	113,1				
Ciclohexano	0,2032	8,20	108,7				
Metilciclohexano	0,2421	7,83	128,3				

# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

## RAZÓN DE EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

### Método de Chao – Seader

Constantes de la ecuación de Chao-Seader

	Fluido simple, $w=0$	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
$A_9$	0,00203	0	0

$$A_{10} = - 4,23893$$

$$A_{12} = - 1,22060$$

$$A_{14} = - 0,025$$

$$A_{11} = 8,65808$$

$$A_{13} = - 3,15224$$

# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

## RAZÓN DE EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

### Método de Chao – Seader

–  $18^{\circ}\text{C} < T < 260^{\circ}\text{C}$ .

$P < 7$  MPa.

Para hidrocarburos (excepto metano),  $0,5 < T_r < 0,93$  y presión reducida de la mezcla  $< 0,8$ .

Para sistemas que contienen metano y/o hidrógeno,  $T_r < 0,93$  y fracción molar de metano  $< 0,3$ ; fracción molar de otros gases disueltos  $< 0,2$ .

En la predicción de los valores de las razones de equilibrio de parafinas y olefinas, la fracción molar de aromáticos deberá ser  $< 0,5$ . Por el contrario, en la predicción de los valores de las razones de equilibrio de aromáticos, la fracción molar de aromáticos deberá ser  $> 0,5$ .

# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

$K_i$  INDEPENDIENTE DE LA COMPOSICIÓN

**Temperatura de burbuja**

Calcular :  $T, y_1, y_2, \dots, y_{C-1}$

a partir de :  $P, x_1, x_2, \dots, x_{C-1}$

**Presión de burbuja**

Calcular :  $P, y_1, y_2, \dots, y_{C-1}$

a partir de :  $T, x_1, x_2, \dots, x_{C-1}$

**Temperatura de rocío**

Calcular :  $T, x_1, x_2, \dots, x_{C-1}$

a partir de :  $P, y_1, y_2, \dots, y_{C-1}$

**Presión de rocío**

Calcular :  $P, x_1, x_2, \dots, x_{C-1}$

a partir de :  $T, y_1, y_2, \dots, y_{C-1}$

# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

## $K_i$ INDEPENDIENTE DE LA COMPOSICIÓN

$$\ln K_i = \frac{a_{T1}}{T^2} + \frac{a_{T2}}{T} + a_{T3} + a_{P1} \ln P + \frac{a_{P2}}{P^2} + \frac{a_{P3}}{P}$$

Coefficientes de la ecuación MacWilliams

Compuesto	$a_{T1}$	$a_{T2}$	$a_{T3}$	$a_{P1}$	$a_{P2}$	$a_{P3}$	Error medio
Metano	- 292860	0	8,24450	- 0,89510	59,84650	0	1,66
Etileno	- 600076,875	0	7,90595	- 0,84677	42,94594	0	2,65
Etano	- 687248,25	0	7,90694	- 0,88600	49,02654	0	1,95
Propileno	- 923484,6875	0	7,71725	- 0,87871	47,67624	0	1,90
Propano	- 970688,5625	0	7,15059	- 0,76984	0	6,90224	2,35
Isobutano	- 1166846	0	7,72668	- 0,92213	0	0	2,52
<i>n</i> -Butano	- 1280557	0	7,94986	- 0,96455	0	0	3,61
Isopentano	- 1481583	0	7,58071	- 0,93159	0	0	4,56
<i>n</i> -Pentano	- 1524891	0	7,33129	- 0,89143	0	0	4,30
<i>n</i> -Hexano	- 1778901	0	6,96783	- 0,84634	0	0	4,90
<i>n</i> -Heptano	- 2013803	0	6,52914	- 0,79543	0	0	6,34
<i>n</i> -Octano	0	- 7646,81641	12,48457	- 0,73152	0	0	7,58
<i>n</i> -Nonano	- 255104	0	5,69313	- 0,67818	0	0	9,40
<i>n</i> -Decano	- 308104	0	5,29354	- 0,71170	0	0	5,60



# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

## TEMPERATURA DE BURBUJA

Calcular :  $T, y_1, y_2, \dots, y_{C-1}$  a partir de :  $P, x_1, x_2, \dots, x_{C-1}$

$$y_i = K_i x_i \quad (i = 1, 2, \dots, C)$$

$$\sum_{i=1}^C y_i = 1$$

$$\sum_{i=1}^C K_i x_i = 1 \quad \therefore \quad f(T) = \sum_{i=1}^C K_i x_i - 1 = 0$$

$$T^{(k+1)} = T^{(k)} - \frac{f(T^{(k)})}{f'(T^{(k)})}$$

# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

## PRESIÓN DE BURBUJA

Calcular :  $P, y_1, y_2, \dots, y_{C-1}$  a partir de :  $T, x_1, x_2, \dots, x_{C-1}$

$$y_i = K_i x_i \quad (i = 1, 2, \dots, C)$$

$$\sum_{i=1}^C y_i = 1$$

$$\sum_{i=1}^C K_i x_i = 1 \quad \therefore \quad f(P) = \sum_{i=1}^C K_i x_i - 1 = 0$$

# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

## TEMPERATURA DE ROCÍO

Calcular :  $T, x_1, x_2, \dots, x_{C-1}$

a partir de :  $P, y_1, y_2, \dots, y_{C-1}$

$$y_i = K_i x_i \quad (i = 1, 2, \dots, C)$$

$$\sum_{i=1}^C x_i = 1$$

$$\sum_{i=1}^C \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad \therefore \quad F(T) = \sum_{i=1}^C \frac{y_i}{K_i} - 1 = 0$$

# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

## PRESIÓN DE ROCÍO

Calcular :  $P, x_1, x_2, \dots, x_{C-1}$

a partir de :  $T, y_1, y_2, \dots, y_{C-1}$

$$y_i = K_i x_i \quad (i = 1, 2, \dots, C)$$

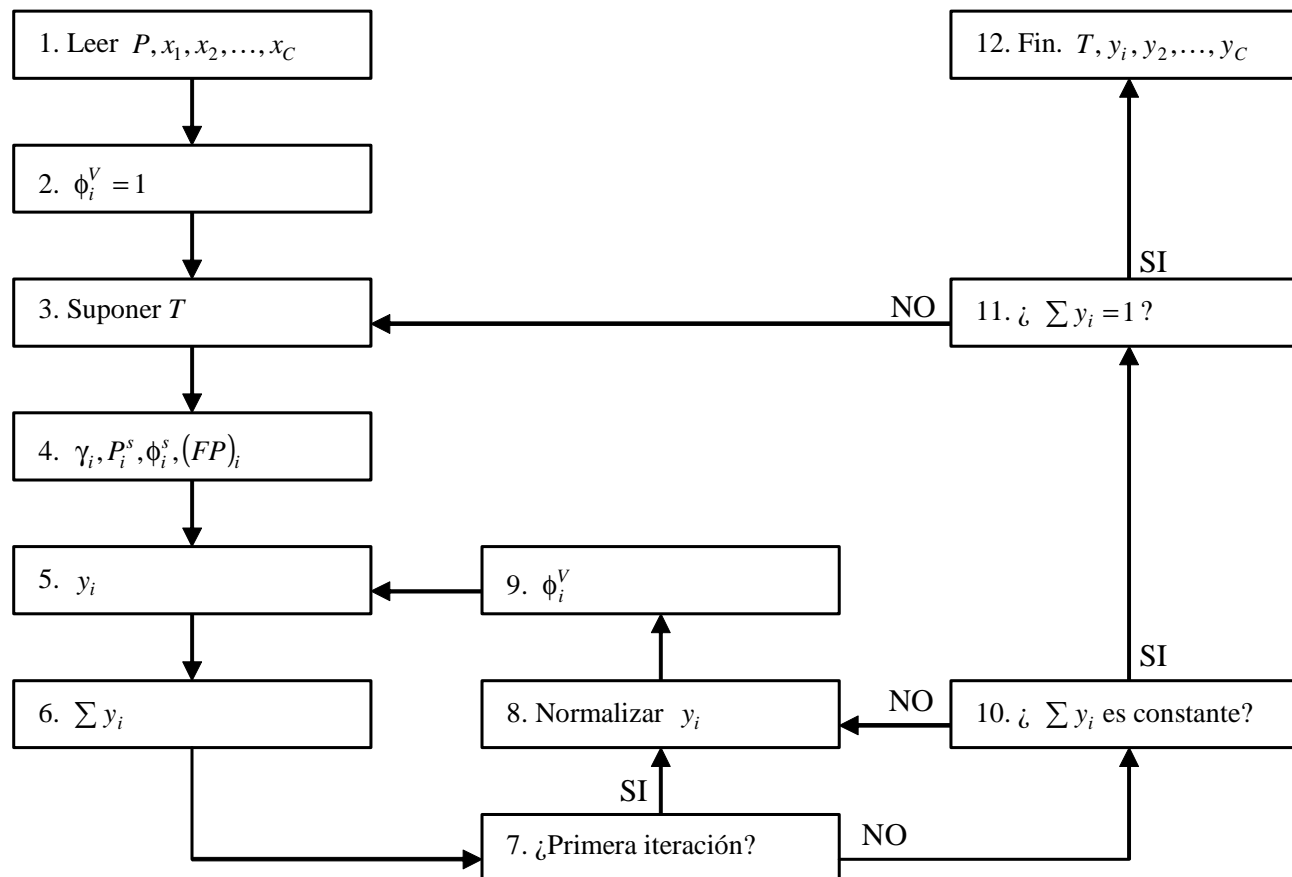
$$\sum_{i=1}^C x_i = 1$$

$$\sum_{i=1}^C \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad \therefore \quad f(P) = \sum_{i=1}^C \frac{y_i}{K_i} - 1 = 0$$

# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

$K_i$  DEPENDIENTE DE LA COMPOSICIÓN

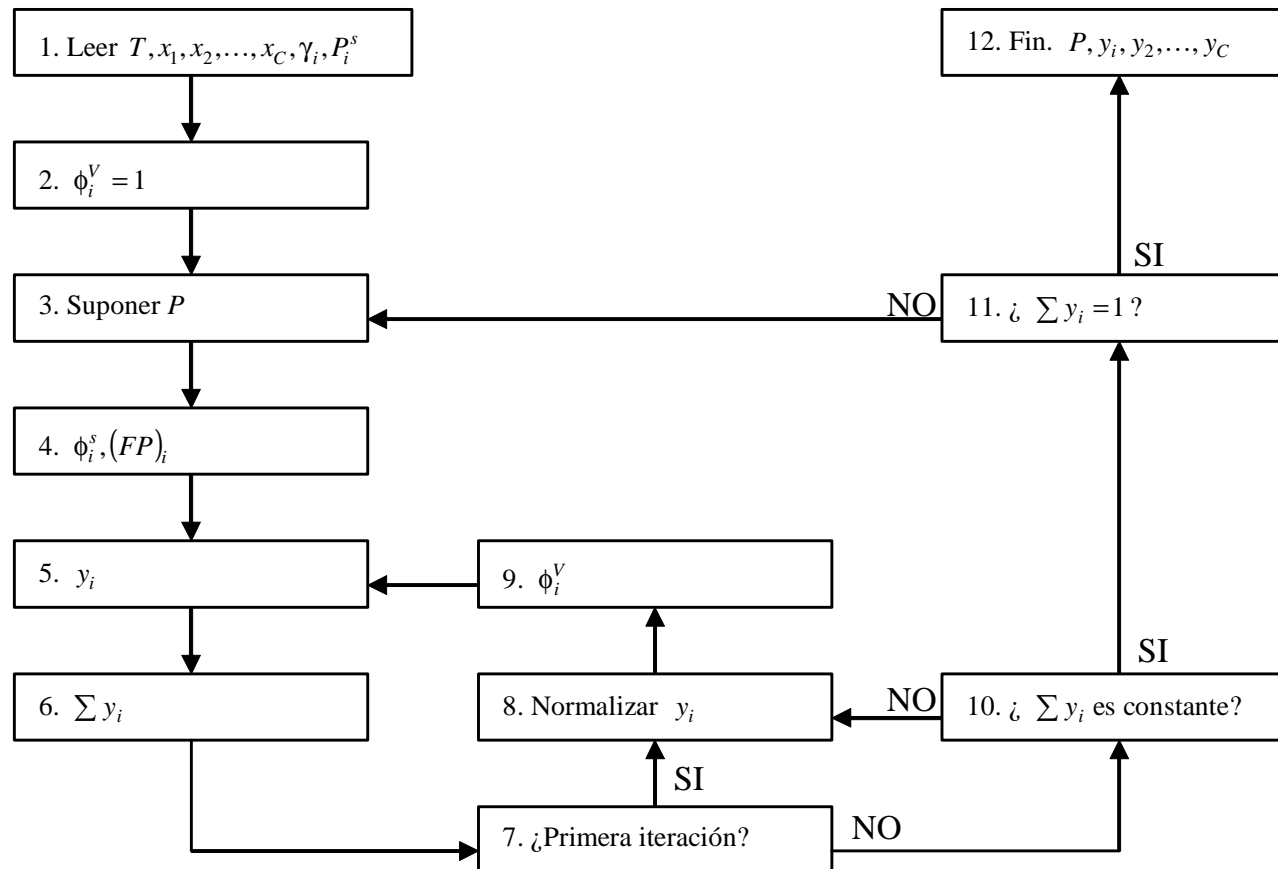
Temperatura de burbuja



# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

$K_i$  DEPENDIENTE DE LA COMPOSICIÓN

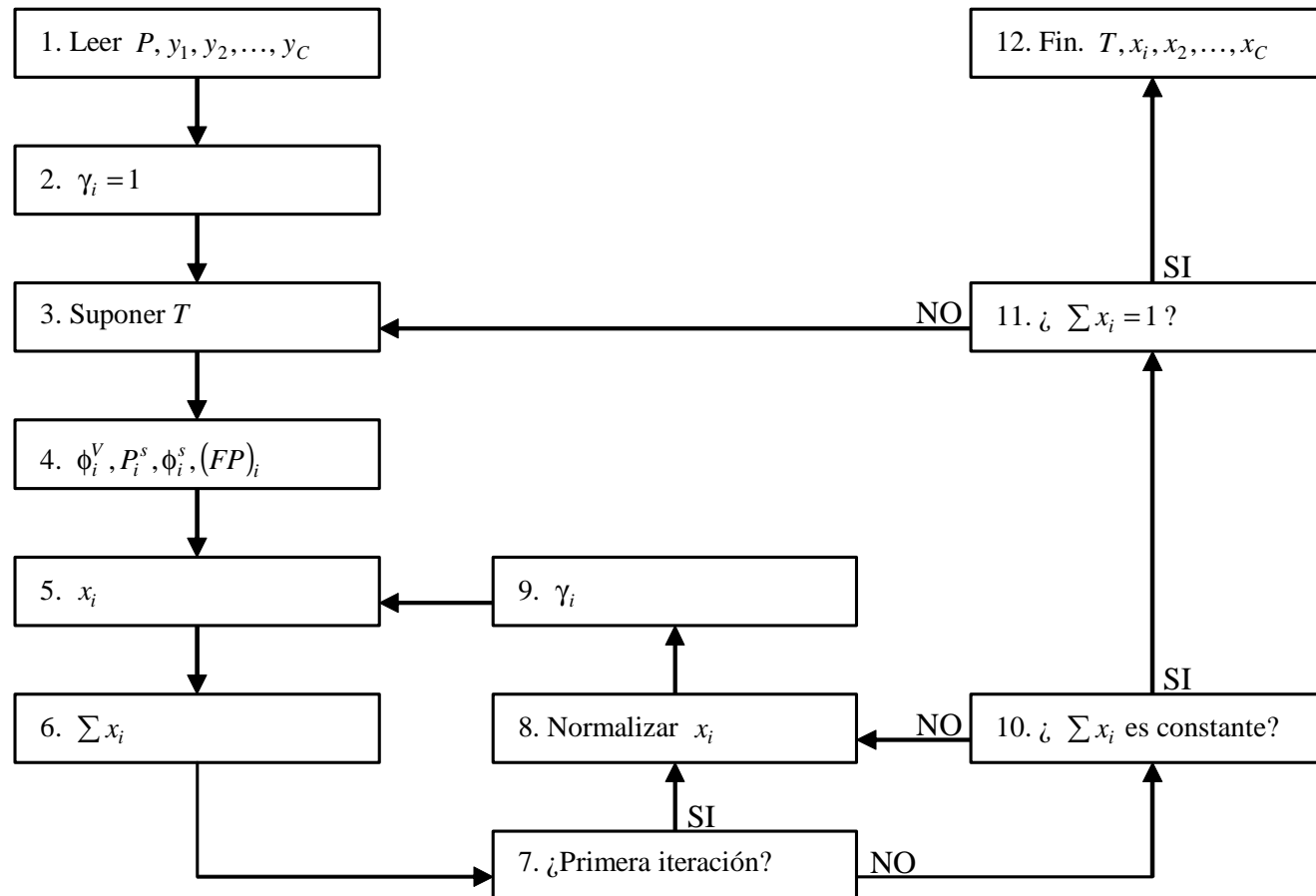
Presión de burbuja



# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

$K_i$  DEPENDIENTE DE LA COMPOSICIÓN

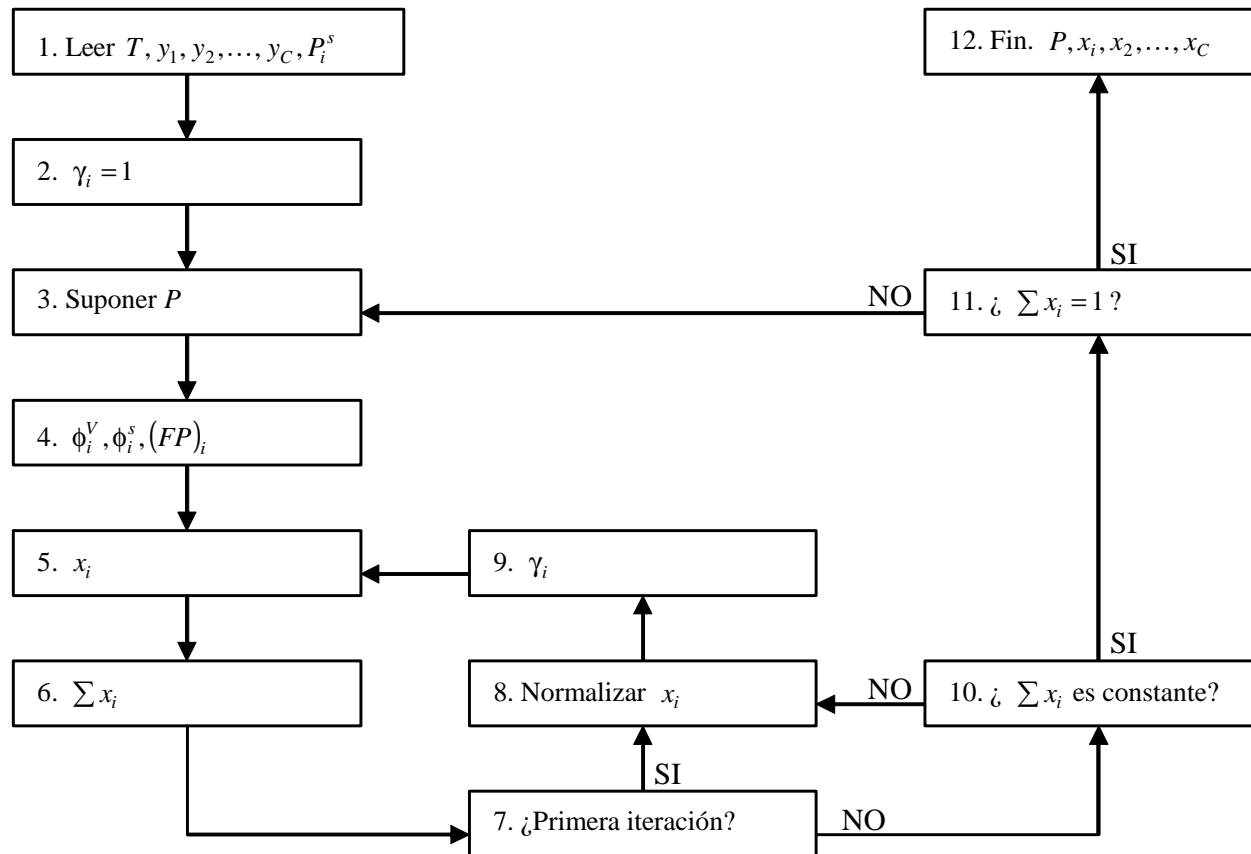
Temperatura de rocío



# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

$K_i$  DEPENDIENTE DE LA COMPOSICIÓN

Presión de rocío

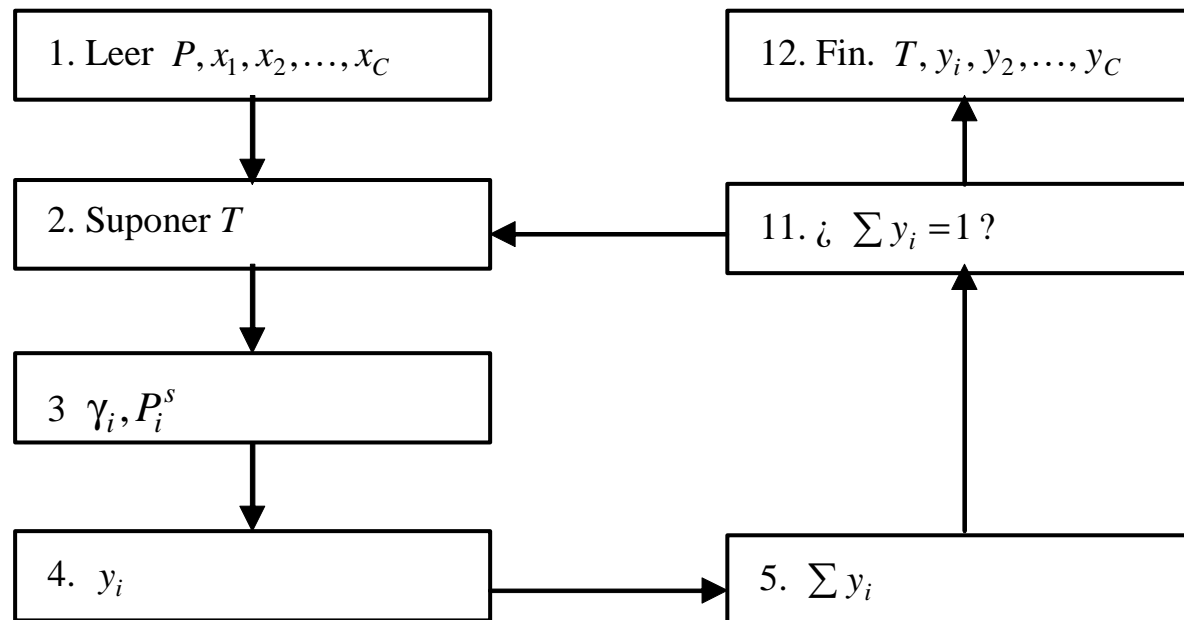




# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

$K_i$  DEPENDIENTE DE LA COMPOSICIÓN

Temperatura de burbuja



# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

## SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS

$$T^G = T^L$$

$$P^G = P^L$$

$$f_i^G = f_i^L, \quad i = 1, 2, \dots, C$$

$$f_2^G = x_2 \gamma_2 f_2^0$$

$$RT \ln \gamma_2 = V_{m,2}^L (\delta_1 - \delta_2)^2 \theta_1^2$$

$$x_2 = \frac{f_2^G}{\gamma_2 f_{2,puro}^L} = \frac{f_2^G}{f_{2,puro}^L} \exp \left[ -\frac{V_{m,2}^L}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \theta_1^2 \right]$$

# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

## SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS

Volúmenes molares en fase líquida y parámetros de solubilidad de varios solutos gaseosos a 25 °C

Gas	$V_m^L$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\delta_2$ (J cm <sup>-3</sup> ) <sup>0,5</sup>
N <sub>2</sub>	32,4	5,30
CO	32,1	6,40
O <sub>2</sub>	33,0	8,18
Ar	57,1	10,9
CH <sub>4</sub>	52	11,6
CO <sub>2</sub>	55	12,3
Kr	65	13,1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	65	13,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	70	13,5
Rn	70	18,1
Cl <sub>2</sub>	74	17,8

# EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

## SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS

$$\ln \left[ \frac{f_{2\text{ puro}}^L}{P_{c,2}} \right] = 7,81 - \frac{8,06}{T_r} - 2,94 \ln T_r \quad (0,7 \leq T_r \leq 2,5)$$

$$\left( f_{2\text{ puro}}^L \right)_P = \left( f_{2\text{ puro}}^L \right)_1 \exp \left[ \frac{V_{m,2}^L (P-1)}{RT} \right]$$

$$x_2 = \frac{f_2^G}{f_{2\text{ puro}}^L} \exp \left[ -\frac{V_{m,2}^L}{RT} (\bar{\delta} - \delta_2)^2 \right]$$

$$\bar{\delta} \equiv \sum_i \theta_i \delta_i \quad (i=1,2,\dots)$$