

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL – FACULTAD REGIONAL ROSARIO

Departamento de Ingeniería Química

Integración IV.

Año 2007.

Trabajo práctico N° 2

Estimación de propiedades termodinámicas.

**Problema 1:**

Suponga que debe calcular el equilibrio en una mezcla ternaria. Sabe que los pares binarios de la misma forman azeótropos (tres posibles mezclas binarias), y conoce la composición de los mismos a cierta presión y temperatura.

Tomar como ejemplos a los componentes agua, etanol y benceno (a 1 atm de presión):

Componente Puro	TB (°C)
Etanol	78.17
Benceno	80.13
Agua	100.00

Puntos normales de ebullición de los componentes puros

Mezcla	TB (°C)
Etanol - Benceno	68.18
Agua - Benceno	69.15
Agua - Etanol	77.90

Puntos normales de ebullición de las mezclas azeotrópicas

Mezcla	Agua	Etanol	Benceno
Etanol - Benceno	-	0.46504	0.53496
Agua - Benceno	0.29619	-	0.70381
Agua - Etanol	0.11922	0.88078	-

Composiciones en fracciones molares de las mezclas azeotrópicas

Proponga una metodología tal que, empleando las ecuaciones de WILSON y UNIQUAC, permita estimar los coeficientes de actividad de la mezcla ternaria a cierta temperatura y presión dadas

Explique las hipótesis adoptadas.

**Problema 2:**

Suponga que conoce los coeficientes de actividad a dilución infinita en una mezcla una dada temperatura y presión. ¿Puede a partir de este dato calcular los coeficientes de actividad a cualquier composición usando WILSON a una dada temperatura y presión?. Proponga un esquema de cálculo. Tomar como ejemplo al etanol y al agua:

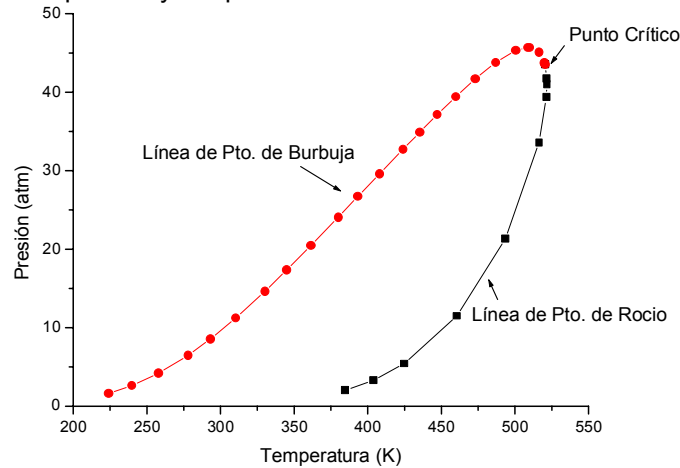
$$\gamma^{\infty}_{Etanol} = 5.875 \quad \gamma^{\infty}_{Agua} = 3.0$$

**Problema 3:**

Se tiene una mezcla de 26.54% molar de etano – 73.46% molar n-heptano, a 10bar.

Calcule las Temperaturas de burbuja y de rocío de la mezcla.

Calcule además la curva envolvente que define la presencia de una o dos fases, para esa composición, variado la presión y temperatura.



utilice la ecuación de Soave-Redlich-Kwong con los siguientes parámetros

	$\omega$	Tc °K	Pc bar
Etano	0.09860	305.43	48.84
n-heptano	0.34979	540.16	27.37

Como sabemos, la ecuación de S-R-K es:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)}$$

donde

$$b = \frac{0.086664RT_c}{P_c}$$

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^2}{P_c} \left[ 1 + m(1 - \sqrt{Tr}) \right]^2$$

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

de aquí se deduce la relación "cubica" del coeficiente Z

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

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}; B = \frac{bP}{RT}$$

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

$$a = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j a_{ij}$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (k_{ij} = 0)$$

$$b = \sum_{i=1}^{NC} y_i b_i$$

donde

$$a_i = \frac{0.42748 (RTc_i)^2}{Pc_i} \left[ 1 + m_i (1 - \sqrt{Tr_i}) \right]^2$$

$$b_i = \frac{0.08664 R Tc_i}{Pc_i}$$

$$m_i = 0.480 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2$$

La ecuación (1) 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  $\phi_i$ . Las ecuaciones que permiten calcularlas son:

$$\Phi_i^0 = \exp \left[ (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \ln \left( \frac{Z+B}{Z} \right) \right]$$

$$\Phi_i = \exp \left[ (Z-1) \frac{b_i}{b} - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \left[ \frac{2\sqrt{a_i}}{\sqrt{a}} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left( \frac{Z+B}{Z} \right) \right]$$

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

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

Profesores: Dr. Ing. Qca. Nicolás J. Scenna  
Ing. Néstor H. Rodríguez.  
Magt. Sandra M. Godoy