

## APLICACIÓN DEL MATHCAD EN EL EQUILIBRIO DE FASES

Marco Antonio Núñez Esquer

Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora

### Resumen

*El Equilibrio de Fases es fundamental en la práctica de la Ingeniería Química ya que del 70 al 90% de los costos de inversión y operación de una planta química típica involucra equipo de separación y purificación el cual es diseñado con base a su equilibrio de fases. En el presente trabajo se reporta la utilización de una metodología establecida para calcular el equilibrio líquido-líquido y vapor-líquido del sistema agua-ciclohexanol, y para hacer su representación gráfica en el diagrama de fases correspondiente. La solución de las ecuaciones termodinámicas resultantes se llevó a cabo utilizando el software comercial MathCad y la construcción de los diagramas de fases por medio del paquete SigmaPlo. Este trabajo puede utilizarse como apoyo didáctico en cursos a nivel licenciatura que requieran el cálculo del equilibrio de fases o cursos sobre computación aplicada a la ingeniería.*

### Introducción

Una gran parte de las operaciones unitarias en la industria química involucra la separación de una mezcla de varios componentes en una corriente que entra o sale de un proceso específico. Estas operaciones se denominan operaciones difusionales o de transferencia de masa. Las operaciones de separación más comunes en Ingeniería Química son Absorción de Gases, Destilación, Extracción Líquido-Líquido y Lixiviación, entre otras. El uso de un método específico de separación depende de las propiedades de los componentes en la mezcla original.

El ingeniero debe ser capaz de dimensionar adecuadamente el equipo de separación ya que éste tiene una influencia que se estima oscila entre el 70 y 90 % de los costos de inversión y operación de una planta química típica. El diseño de equipo de separación está basado en gran medida en la distribución de equilibrio de las fases presentes.

Debido a su importancia en el diseño de procesos, el ingeniero químico debe estar capacitado para calcular datos de equilibrio cuando éstos no estén disponibles en la literatura.

El presente trabajo tuvo como objetivo realizar una exploración computacional del comportamiento de equilibrio de fases del sistema agua-ciclohexanol sobre las variables Temperatura, Presión y Fracción Mol, utilizando el paquete comercial MathCad.

### Metodología

#### 1. Ecuaciones de equilibrio

El equilibrio entre fases (I,II) en un sistema binario significa que la temperatura  $T$ , la presión  $P$ , y el potencial químico<sup>③</sup>, de cada componente  $i$  debe ser el mismo en ambas fases:

$$T^I = T^{II} \quad (1)$$

$$P^I = P^{II} \quad (2)$$

$$\textcircled{3}^I = \textcircled{3}^{II}, (i = 1, 2) \quad (3)$$

Para equilibrio de fases, la condición establecida en la Ecuación (3) puede expresarse en términos de fugacidades de la siguiente forma:

$$f_i^I = f_i^{II}, (i = 1, 2) \quad (4)$$

## 2. Equilibrio líquido-líquido

Para el caso particular de equilibrio líquido-líquido, la Ecuación (4) puede expresarse como<sup>1</sup>:

$$f_i^{LI} = f_i^{LII} \quad (5)$$

Si se realizan las substituciones adecuadas en la Ecuación (5) se obtiene la siguiente ecuación para expresar el equilibrio entre dos líquidos a la temperatura T y la presión P:

$$x_i^I \gamma_i^I f_i^{oLI} \exp \int_{p^o}^P \frac{V_i^{LI}}{RT} dP = x_i^{II} \gamma_i^{II} f_i^{oLII} \exp \int_{p^o}^P \frac{V_i^{LII}}{RT} dP \quad (6)$$

### 2.1 Simplificaciones a la Ecuación (6)

a) Presión baja. Para valores de presión baja (hasta unas cuantas atmósferas) la corrección Poynting (el término que involucra la integral en el lado izquierdo) tiene un valor muy cercano a la unidad. Si despreciamos la corrección de Poynting, la Ecuación (6) puede reescribirse como

$$x_i^I \gamma_i^I f_i^{oLI} = x_i^{II} \gamma_i^{II} f_i^{oLII} \quad (7)$$

b) Mismo Estado de Referencia. Si se utiliza el mismo Estado de Referencia para ambas fases, la Ecuación (7) se reduce a

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (8)$$

La Ecuación (8) es la expresión empleada para los cálculos de equilibrio líquido-líquido en el presente trabajo.

## 3. Equilibrio Vapor-Líquido.

Para el caso de equilibrio vapor-líquido, la Ecuación (4) puede expresarse como

$$f_i^G = f_i^L \quad (9)$$

Si se efectúan las substituciones apropiadas en la Ecuación (9), la ecuación general para equilibrio líquido-vapor es

$$y_i \hat{\phi}_i^G P = x_i \gamma_i \phi_i^{SAT} P_i^{SAT} \exp \int_{p^o}^P \frac{\bar{V}_i^L}{RT} dP \quad (10)$$

### 3.1 Simplificaciones a la Ecuación (10)

a) Presión muy baja. Para valores de presión de hasta 2 bar, dado que los coeficientes de fugacidad aproximadamente se cancelan entre sí y la corrección Poynting tiene un valor muy cercano a la unidad, la Ecuación (10) se reduce a

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{SAT}} \quad (11)$$

b) Presión baja. Para valores de presión entre 2 y 6 bar, sólo es correcto simplificar la Ecuación (10) tomando la corrección de Poynting como la unidad. De esta manera, la Ecuación (10) puede reducirse a

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i \phi_i^{\text{SAT}} P_i^{\text{SAT}} \quad (12)$$

c) Presión alta. Para valores de presión mayores a 6 bar, la versión completa de la Ecuación (10) debe ser utilizada en los cálculos, pero si el valor es menor que 20 bar la dependencia por presión del volumen molar líquido,  $\bar{V}_i^L$ , será generalmente pequeña por lo que la Ecuación (10) puede expresarse como

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i \phi_i^{\text{SAT}} \exp\left[\frac{\bar{V}_i^L (P - P_i^{\text{SAT}})}{RT}\right] \quad (13)$$

#### 4. Descripción del Esquema de Solución.

##### 4.1 Equilibrio Líquido-Líquido

Para obtener el diagrama líquido-líquido, se utilizó la Ecuación (13) para ambos componentes (1 y 2), generando dos ecuaciones con cuatro variables ( $x_1^I, x_1^{II}, x_2^I, x_2^{II}$ ). Para obtener una solución exacta del sistema de ecuaciones se requieren dos ecuaciones adicionales: la suma de fracciones mol debe ser igual a la unidad en las fases líquidas I y II.

El sistema completo de ecuaciones a resolver es

$$x_1^I \gamma_1^I = x_1^{II} \gamma_1^{II} \quad (14)$$

$$x_2^I \gamma_2^I = x_2^{II} \gamma_2^{II} \quad (15)$$

$$x_1^I + x_2^I = 1 \quad (16)$$

$$x_1^{II} + x_2^{II} = 1 \quad (17)$$

El modelo de coeficientes de actividad utilizado para describir el comportamiento de la fase líquida en las ecuaciones (14) y (15) fue el modelo NRTL<sup>2</sup>.

El diagrama de fases se construyó fijando un valor de temperatura entre el punto de fusión de los componentes y la TCS (Temperatura Crítica de Solución), y resolviendo el sistema de ecuaciones para encontrar los valores correspondientes para  $x_i$ . Los valores de  $x_1^I$  y  $x_1^{II}$  fueron graficados contra temperatura para generar el diagrama correspondiente.

El sistema de ecuaciones fue resuelto para cada valor de temperatura seleccionado utilizando el paquete matemático computacional MathCad.

## 4.2 Equilibrio Vapor-Líquido.

El diagrama de fases para el caso vapor-líquido se obtuvo utilizando la ecuación de equilibrio correspondiente para cada rango de presión de trabajo del sistema, Ecuaciones (11) a (13). En este caso, también se utilizó MathCad para resolver el sistema de ecuaciones.

a) Presión muy baja. Para valores de presión por debajo de 2 atm, se utilizó la Ecuación (11) para expresar el equilibrio. Esta ecuación se expresó para cada componente obteniéndose de nueva cuenta 2 ecuaciones con cuatro variables  $(x_1, x_2, y_1, y_2)$  para una pareja de valores fijos de P y T. Las otras 2 ecuaciones requeridas son la restricción de que la sumatoria de fracciones mol en cada fase debe ser igual a la unidad. El sistema de ecuaciones a resolver es:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{SAT}} \quad (18)$$

$$y_2 P = x_2 \gamma_2 P_2^{\text{SAT}} \quad (19)$$

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (20)$$

$$y_1 + y_2 = 1 \quad (21)$$

De nueva cuenta, el modelo de coeficiente de actividad utilizado en las Ecuaciones (18) y (19) fue el NRTL. La Ecuación de Antoine fue aplicada para calcular la presión de vapor  $P_i^{\text{SAT}}$ .

El diagrama vapor-líquido fue construido fijando un valor para la presión del sistema (P) y buscando la temperatura entre el punto de fusión de los componentes y su punto de ebullición superior para esa presión, obteniendo los valores correspondientes de composición para cada temperatura y graficando estas composiciones contra temperatura.

b) Presión baja. Para valores de presión intermedios se aplicó la Ecuación (12), la cual tiene los mismos términos que la Ecuación (11) además de dos nuevos términos,  $\hat{\phi}_i$  y  $\phi_i^{\text{SAT}}$ . De esta forma, la secuencia de cálculos fue la misma que para el caso de Presión muy baja [ver inciso (a)]. El modelo utilizado para evaluar el coeficiente de actividad fue el modelo NRTL y para las presiones de vapor se aplicó la Ecuación de Antoine. El coeficiente de fugacidad del componente puro,  $\phi_i^{\text{SAT}}$ , y el coeficiente de fugacidad para el componente  $i$  en la mezcla,  $\hat{\phi}_i$ , fue calculado utilizando la Ecuación Virial para evaluar los volúmenes molares parciales  $(V_i^G)$ . La Ecuación Virial fue truncada después del término correspondiente al segundo coeficiente virial, calculando este coeficiente mediante una correlación experimental.

c) Presión alta. La Ecuación (13) en su forma completa fue utilizada para valores de presión altos, aplicando las mismas ecuaciones que en los casos de Presión Muy Baja y Presión Baja para los términos ya descritos y una correlación modificada de Racket para calcular el volumen de líquido saturado,  $\bar{V}_i^L$ . De nueva cuenta, el sistema de ecuaciones simultáneas generado fue resuelto utilizando MathCad.

## Resultados

### 1. Equilibrio Líquido-Líquido

Los datos de equilibrio para el sistema agua-ciclohexanol calculados en el presente trabajo fueron comparados con valores reportados por Sorensen<sup>3</sup>, obteniéndose una correlación adecuada.

La Figura 1 muestra el diagrama Fracción Mol de Agua en la Mezcla contra Temperatura del Sistema construido a partir de los datos calculados en este trabajo. Dado que la presión tiene un efecto despreciable en el equilibrio líquido-líquido bajo condiciones moderadas, se determinó únicamente el diagrama de fases presentado en la Figura 1.

## 2. Equilibrio Vapor-Líquido

2.1 Presión muy baja. Los datos de distribución del sistema agua-ciclohexanol entre las fases vapor-líquido a  $P = 1$  atm, calculados en el presente trabajo fueron comparados con valores reportados por Gmehling<sup>1</sup>. Los datos generados utilizando el paquete comercial MathCad se reportan graficados en la Figura 2.

2.2 Presión baja. No se obtuvo solución exacta.

2.3 Presión alta. No se obtuvo solución exacta.

## Conclusiones

Los datos calculados para el equilibrio líquido-líquido tuvieron una concordancia aceptable con los reportados en la literatura.

Para el caso de equilibrio vapor-líquido sólo fue posible calcular datos para Presión Muy Baja (1 atm) y al compararlos con valores reportados no se observó una concordancia aceptable. No fue posible validar las ecuaciones de equilibrio para Presión Baja y Presión Alta, concluyendo que la Ecuación Virial de Estado no es satisfactoria para el sistema agua-ciclohexanol.

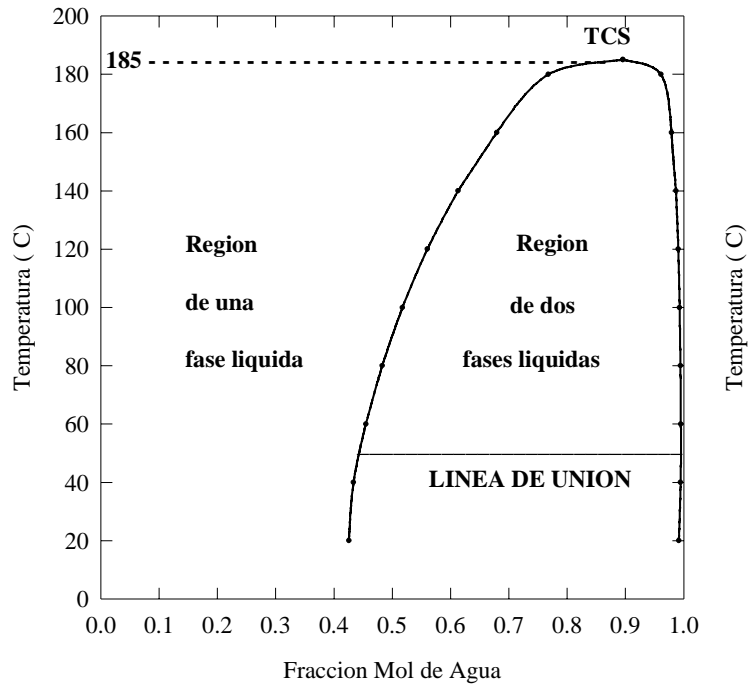


Figura 1. Datos calculados  $T - x_1^I - x_1^{II}$  para el sistema agua- ciclohexanol.

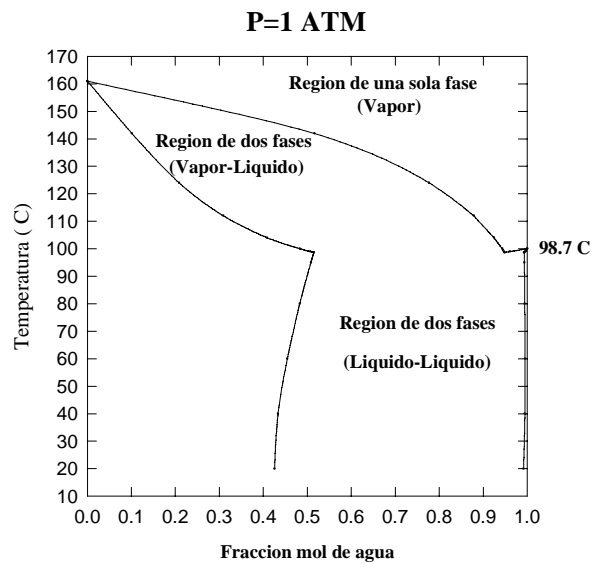


Figura 2. Diagrama  $T - x_1 - y_1$  construido a partir de datos calculados en el presente trabajo para el sistema agua-ciclohexanol a  $P = 1$  atm.

## Nomenclatura

- a = Parámetro NRTL, adimensional
- B = Segundo coeficiente virial, adimensional
- f = Fugacidad, adimensional
- G = Parámetro NRTL, adimensional
- K = Constante característica para el cálculo del coeficiente virial cruzado, adimensional
- P = Presión, atm
- R = Constante de los Gases Ideales, lt-atm/mol-°K
- t = Temperatura, °C
- T = Temperatura Absoluta, °K
- V = Volumen Molar, lt/mol
- x = Fracción mol en la fase líquida, adimensional
- Z<sub>RA</sub> = Parámetro de la Ecuación de Rackett, adimensional

### *Letras Griegas*

- α = Parámetro NRTL, adimensional
- β = Coeficiente de Actividad en la Fase Líquida, adimensional
- ⓐ = Potencial Químico, adimensional
- ⓑ = Coeficiente de Fugacidad, adimensional
- ⓐ = Parámetro NRTL, adimensional
- ⓐ = Factor acéntrico, adimensional

### *Superíndices*

- o = Estado Estándar
- FUS = Punto de Fusión
- SAT = Punto de Saturación
- L = Fase Líquida
- G = Fase Gas
- I = Fase Líquida I
- II = Fase Líquida II
- ^ = Mezcla Gaseosa
- = Fase Saturada

## Bibliografía

- Gmehling, J. y U. Onken, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection (DECHEMA, Alemania, 1987).  
Renon, H. y J.M. Prausnitz, AIChE Journal, 14, 1, 135 (1968).  
Sorensen, J.M. y W. Arlt, Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection (DECHEMA, Alemania, 1982).