

## MODELOS TERMODINÁMICOS PARA EL EQUILIBRIO VAPOR – LIQUIDO A BAJAS PRESIONES: FASE LIQUIDA, MODELO DE WILSON

### RESUMEN

El presente artículo tiene que ver con la forma en la cual pueden ser obtenidas las curvas de punto de rocío ó punto de condensación y de punto de burbuja ó punto de ebullición de un sistema binario no ideal, tal como el formado por el etanol (componente más volátil) y el agua, @ bajas presiones ( $P < 10$  atm), utilizando la ecuación cúbica de *Redlich-Kwong* para calcular el *coeficiente de fugacidad* del gas  $i$  en la mezcla gaseosa,  $\phi_i$ , y el *modelo de Wilson*, para calcular el *coeficiente de actividad* del componente  $i$  en la mezcla líquida,  $a_i$ .

**PALABRAS CLAVES:** Equilibrio vapor-líquido, coeficiente de fugacidad, coeficiente de actividad, azeótropo.

### ABSTRACT

*This paper deals with the way in which the liquid – vapor temperature – composition Txy phase diagram for a binary system at low pressures can be obtained. The system studied, the ethanol– water system, has an azeotrope which is a manifestation of a highly non ideal behavior. The procedure uses a computational method that combines the cubic equation of Redlich – Kwong (useful to get the fugacity coefficient of the component  $i$  of a gas mixture,  $\phi_i$ ) and the model proposed by Wilson (useful to get the activity coefficient of the component  $i$  in a liquid mixture,  $a_i$ ).*

**KEYWORDS:** VLE, fugacity coefficient, activity coefficient, azeotrope.

### 1. INTRODUCCION

En un artículo anterior [2] sobre el equilibrio vapor-líquido se decía que se pueden utilizar otros modelos tales como el propuesto por Grant M. Wilson en 1964 [1] para calcular el coeficiente de actividad del componente  $i$  en la mezcla líquida,  $a_i$ , involucrado en el modelamiento del equilibrio físico de sistemas binarios altamente no ideales tales como el sistema *EtOH – H<sub>2</sub>O*. El objetivo del presente artículo consiste en dar respuesta a la inquietud anterior, resolviendo el caso de la fase líquida con el modelo de Wilson que complementa el caso de la fase vapor resuelto previamente.

### 2. COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DEL COMPONENTE $i$ EN LA MEZCLA LÍQUIDA, $a_i$

Recordemos que la ecuación del equilibrio vapor – líquido @ bajas presiones es:

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i P_i^s$$

El cálculo de  $\phi_i$ , coeficiente de fugacidad del gas  $i$  en la mezcla gaseosa, se hace de la siguiente manera [3]:

$$\log \phi_i = 0.4343 (Z_m - 1) (B_i/B_m) - \log (Z_m - B_m P) - (A_m^2/B_m) [2 A_i / A_m - B_i / B_m] \log (1 + B_m P / Z_m)$$

$Z_m$ : puede calcularse para  $T$  y  $P$  dadas a partir de la *ecuación cúbica de Redlich – Kwong* para la mezcla

Fecha de recepción: 29 Marzo de 2004

Fecha de aceptación: 16 Abril de 2004

LUIS GUILLERMO RÍOS A.

I.Q., M. Ing., M.B.A.

Profesor Asistente

Facultad de Tecnología

Universidad Tecnológica de

Pereira

luis@utp.edu.co

gaseosa (se selecciona la raíz real de mayor valor), usando los pseudo-parámetros de Kay:

$$Z_m^3 - Z_m^2 + Z_m (P_{pc} / T_{pc}) [0.4278 / T_{pc}^{3/2} - 0.0867 - 0.0075 P_{pc} / T_{pc}] - 0.0371 P_{pc}^2 / T_{pc}^{7/2} = 0$$

$$T_{pc} = \sum y_i T_{ci}$$

$$P_{pc} = \sum y_i P_{ci}$$

$$B_i = 0.0867 T_{ci} / P_{ci} T$$

$$B_m = \sum y_i B_i$$

$$A_i = [0.4278 T_{ci}^{2.5} / P_{ci} T_i^{2.5}]^{1/2}$$

$$A_m = \sum y_i A_i$$

El *coeficiente de actividad*<sup>1</sup> del componente  $i$  en la mezcla líquida (similar al *coeficiente de fugacidad* para los gases) es el cociente entre la *actividad de  $i$*  y  $x_i$  [4]:

$$\gamma_i = a_i / x_i$$

$$a_i(T, P, x) = f_i(T, P, x) / f_i(T, P^\circ, x^\circ)$$

$P^\circ, x^\circ$ : presión y composición arbitrariamente escogidas.

El cálculo de  $a_i$  se hace con base en *funciones exceso* [2]: Los *modelos de van Laar y Margules*, se obtienen a

<sup>1</sup> La *actividad* es un indicador de la diferencia entre el *potencial químico* de la sustancia en el estado real y el *potencial químico* en su estado estándar:

$$-i \cdot T - a_i^\circ \cdot T, P = RT \ln f_i / f_i^\circ = RT \ln a_i^m(T, P, x_m)$$

partir de la *expansión de Wohl*. En el primer caso, la expresión para la *energía libre de Gibbs exceso* es:  

$$G^E / RT = 2 a_{12} q_1 q_2 [x_1 x_2 / (x_1 q_1 + x_2 q_2)]$$

$a_{12}$ : es una medida de las fuerzas intermoleculares; es una constante característica de la interacción entre la molécula 1 y la molécula 2.

$q_i$ : son una medida del volumen molar.

Las suposiciones que se pueden hacer sobre el *modelo de van Laar* tienen que ver en primera instancia con una solución binaria en la que los componentes pueden existir como líquidos puros @ la temperatura de la solución y no son fuertemente disímiles químicamente, pero pueden tener tamaños moleculares diferentes ( $q_1, q_2$ )<sup>2</sup> [4]. Al manipular matemáticamente la expresión anterior [2] se obtienen las siguientes ecuaciones rearrregladas por Carlson y Colburn [5]:

$$\log \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{Ax_1}{Bx_2}\right)^2}; \quad \log \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{Bx_2}{Ax_1}\right)^2}$$

$$A = \log \gamma_1 \left[1 + \frac{x_2 \log \gamma_2}{x_1 \log \gamma_1}\right]^2; \quad B = \log \gamma_2 \left[1 + \frac{x_1 \log \gamma_1}{x_2 \log \gamma_2}\right]^2$$

Las constantes A y B no dependen de la composición; son funciones de la temperatura y de la presión. Dado que el efecto de la presión en las propiedades de la fase líquida es muy pequeño (excepto @ altas presiones y @ condiciones próximas a las críticas) puede ser despreciado, con lo cual A y B solo dependen de la temperatura [4].

Volviendo a la *expansión de Wohl*, consideremos ahora una solución binaria en la que los componentes tienen tamaños moleculares similares o próximos ( $q_1 = q_2$  ó las densidades molares son muy parecidas) y donde existen interacciones de tríadas de moléculas. En estas condiciones dicha expansión se convierte en:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT(x_1 q_1 + x_2 q_2)} = 2a_{12} z_1 z_2$$

donde  $z_1$  y  $z_2$  son fracciones del espacio molecular total ocupadas por las moléculas 1 y 2 respectivamente<sup>3</sup>:

$$z_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}; \quad z_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

Siguiendo procedimientos matemáticos se obtienen las ecuaciones de este nuevo modelo, conocido con el nombre de *modelo de Margules*. Carlson y Colburn [5] recogen tales expresiones de la siguiente forma:

$$\log \gamma_1 = (2B - A)x_2^2 + 2(A - B)x_2^3$$

$$\log \gamma_2 = (2A - B)x_1^2 + 2(B - A)x_1^3$$

$$A = \frac{(x_2 - x_1) \log \gamma_1}{x_2^2} + \frac{2 \log \gamma_2}{x_1}$$

$$B = \frac{(x_1 - x_2) \log \gamma_2}{x_1^2} + \frac{2 \log \gamma_1}{x_2}$$

### 3. EJEMPLO ILUSTRATIVO DEL USO DE LOS MODELOS DE VAN LAAR Y MARGULES<sup>4</sup> EN UN PROBLEMA DE EQUILIBRIO FISICO:

El compuesto A es no polar, tiene una densidad de 60 lb/ft<sup>3</sup> en la fase líquida y un peso molecular de 20 lb/lbmol. El compuesto B es ligeramente polar, tiene una densidad de 65 lb/ft<sup>3</sup> en la fase líquida y un peso molecular de 80 lb/lbmol. @ 2 atm se ha encontrado que la mezcla A-B se comporta como un gas ideal y que un punto de equilibrio es  $x_A = 0.4$ ,  $y_A = 0.7$ ,  $T = 70$  °C.

- Proponga un modelo adecuado para predecir el coeficiente de actividad de A y B en la fase líquida.
- Evalúe el valor numérico de las constantes del modelo.
- Calcule  $y_A$  @  $P = 2$  atm,  $T = 80$  °C, y  $x_A = 0.1$ .

Datos:

Presión de vapor de A @ 70 °C = 1.2 atm

Presión de vapor de A @ 80 °C = 1.4 atm

Presión de vapor de B @ 70 °C = 0.7 atm

Presión de vapor de B @ 80 °C = 0.92 atm

a) Dado que se trata de dos componentes, el uno no polar y el otro ligeramente polar, es posible que puedan calcularse los coeficientes de actividad a partir del *modelo de Margules*. Para que dicho modelo pueda aplicarse es además necesario que las densidades molares de A y B sean parecidas:

$$\rho_{\text{molar}_A} = 3 \text{ lbmol}_A / \text{ft}^3_A$$

$$\rho_{\text{molar}_B} = 0.8125 \text{ lbmol}_B / \text{ft}^3_B$$

Del resultado anterior se desprende que no es posible aplicar el *modelo de Margules* dado que las densidades molares de A y B son muy diferentes. En estas condiciones es preferible aplicar el *modelo de van Laar* para el cálculo de los coeficientes de actividad en la fase líquida, en el cual se asume que los volúmenes molares pueden ser diferentes, y el cual se puede aplicar con buena aproximación en este caso, dado que A es no polar y B es ligeramente polar.

b) Para un gas ideal se cumple que:

<sup>4</sup> Obsérvese que para ambos modelos se cumplen las siguientes condiciones:

. En  $x_1 = 0$ ,  $\log \gamma_1 = A$ ,  $\log \gamma_2 = 0$ ,  $\gamma_2 = 1$

. En  $x_1 = 1$ ,  $\log \gamma_1 = 0$ ,  $\gamma_1 = 1$ ,  $\log \gamma_2 = B$

. A y B son inversamente proporcionales a la temperatura absoluta.

<sup>2</sup> Una medida de esto es el volumen molar, ó su inverso, la densidad molar.

<sup>3</sup> La  $a$  es una medida de las fuerzas intermoleculares y los  $q_i$  son una medida del volumen molar.

$$\gamma_i = \frac{Y_i P}{X_i P_i^{sat} @ 70^\circ C (343.15K)}$$

$$\gamma_A = \frac{(0.7)(2)}{(0.4)(1.2)} = 2.9167$$

$$\gamma_B = \frac{(0.3)(2)}{(0.6)(0.7)} = 1.4286$$

Para obtener los valores de las constantes del modelo se reemplazan los valores de  $y_1 (= .A)$  y  $y_2 (= .B)$  en las expresiones dadas por Carlson y Colburn:

$$A_{@343.15K} = \log(2.9167) \left[ 1 + \frac{0.6 \log(1.4286)}{0.4 \log(2.9167)} \right]^2 = 1.0458$$

$$B_{@343.15K} = \log(1.4286) \left[ 1 + \frac{0.4 \log(2.9167)}{0.6 \log(1.4286)} \right]^2 = 1.3948$$

c) Cálculo de  $y_A$  para  $x_A = 0.1 @ 80^\circ C (=353.15 K)$ . Dado que la mezcla A-B se comporta como un gas ideal, es posible utilizar la siguiente expresión para el cálculo de  $y_A$ :

$$Y_A = \frac{X_A \gamma_A P_A^{sat} @ 80^\circ C}{P}$$

$$A \propto \frac{1}{T}, B \propto \frac{1}{T}$$

$$A_{@353.15K} = \frac{(1.0458)(343.15)}{353.15} = 1.0162$$

$$B_{@353.15} = \frac{(1.3948)(343.15)}{353.15} = 1.3553$$

$$\log \gamma_A = \frac{A}{\left[ 1 + \frac{AX_A}{BX_B} \right]^2} = \frac{1.0162}{\left[ 1 + \frac{1.0162(0.1)}{1.3553(0.9)} \right]^2}$$

$$\gamma_A = 8.6706$$

$$Y_A = (0.1)(8.6706) \frac{(1.4)}{2} = 0.61$$

#### 4. MODELO DE WILSON

Como ya se dijo, el cálculo de  $y_i$  se hace con base en *funciones exceso*. Grant M. Wilson propuso en 1964 [1] un modelo para el cálculo de los coeficientes de actividad del componente i en la mezcla líquida,  $\gamma_i$ , a partir de la siguiente expresión para la **energía libre de Gibbs exceso molar de la mezcla**, la cual fue transformada por Prausnitz [4] de la siguiente forma:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = -X_1 \ln(X_1 + X_2 \Lambda_{12}) - X_2 \ln(X_2 + X_1 \Lambda_{21})$$

La anterior expresión se utiliza para obtener los coeficientes de actividad del líquido, mediante el siguiente desarrollo matemático:

$$-X_1 = X_2 - 1$$

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = X_2 \ln(X_1 + X_2 \Lambda_{12}) - X_2 \ln(X_2 + X_1 \Lambda_{21}) - \ln(X_1 + X_2 \Lambda_{12})$$

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{\bar{G}^E}{RT} nt$$

$$\frac{g_1^E}{RT} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \ln \gamma_1$$

$$\ln \gamma_1 = (n_2) \ln \left[ \left( \frac{n_1}{n_t} \right) + \Lambda_{12} \left( \frac{n_2}{n_t} \right) \right] - (n_2) \ln \left[ \left( \frac{n_2}{n_t} \right) + \Lambda_{21} \left( \frac{n_1}{n_t} \right) \right] - (n_1) \ln \left[ \left( \frac{n_1}{n_t} \right) + \Lambda_{12} \left( \frac{n_2}{n_t} \right) \right]$$

$$\ln \gamma_1 = n_2 \frac{\frac{\Lambda_{12}}{n_t}}{X_1 + \Lambda_{12} X_2} - n_2 \frac{\frac{\Lambda_{21}}{n_t}}{X_2 + \Lambda_{21} X_1} - \ln(X_1 + X_2 \Lambda_{12})$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(X_1 + X_2 \Lambda_{12}) + X_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12} X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + \Lambda_{21} X_1} \right)$$

Similarmente:

$$\ln \gamma_2 = -\ln(X_2 + X_1 \Lambda_{21}) + X_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12} X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + \Lambda_{21} X_1} \right)$$

La ecuación de Wilson tiene dos parámetros ajustables,  $\Lambda_{12}$  y  $\Lambda_{21}$ . En la derivación de Wilson, éstos están relacionados con los volúmenes molares de los componentes puros y las diferencias de energía características por medio de las siguientes expresiones:

$$\Lambda_{12} \equiv \frac{\bar{V}_2^L}{\bar{V}_1^L} \exp \frac{-(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{RT}$$

$$\Lambda_{21} \equiv \frac{\overline{V}_1^L}{V_2^L} \exp \frac{(\lambda_{12} - \lambda_{22})}{RT}$$

donde:

$\overline{V}_i^L$  = volumen molar del líquido i puro

$\lambda$ 's = energías de interacción entre las moléculas especificadas en los subíndices. Como una aproximación moderada, las diferencias entre las energías características son independientes de la temperatura, al menos sobre intervalos de temperatura modestos. Como resultado, la ecuación de Wilson es no solo una expresión para los coeficientes de actividad como función de la composición, sino también un estimado de la variación de los coeficientes de actividad con la temperatura. Esta es una ventaja práctica importante en cálculos isobáricos donde la temperatura varía a medida que la composición cambia [4].

Para el sistema EtOH-H<sub>2</sub>O se ha trabajado con los valores obtenidos por Carey y Lewis [6] @ P = 760 mmHg:

$$\lambda_{12} - \lambda_{11} = 382.3 \text{ gcal/gmol}$$

$$\lambda_{12} - \lambda_{22} = 955.45 \text{ gcal/gmol}$$

(1: EtOH; 2: H<sub>2</sub>O).

Sin embargo, en el presente artículo se desarrolla un procedimiento para obtener los valores anteriores, apoyada en el modelo de Wilson transformado por Prausnitz. Dicho procedimiento está fundamentado en el siguiente desarrollo matemático:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 &= -\ln(X_1 + X_2 \Lambda_{12}) + \ln(X_2 + \Lambda_{21} X_1) \\ &+ \left( \frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12} X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + \Lambda_{21} X_1} \right) \\ \left( \frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12} X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + \Lambda_{21} X_1} \right) &= \ln \left[ \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \left( \frac{X_1 + \Lambda_{12} X_2}{X_2 + \Lambda_{21} X_1} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(X_1 + \Lambda_{12} X_2) + X_2 \ln \left[ \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \left( \frac{X_1 + \Lambda_{12} X_2}{X_2 + \Lambda_{21} X_1} \right) \right]$$

$$\ln[(\gamma_1)(X_1 + \Lambda_{12} X_2)] = X_2 \ln \left[ \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \left( \frac{X_1 + \Lambda_{12} X_2}{X_2 + \Lambda_{21} X_1} \right) \right]$$

$$X_1 \ln[(\gamma_1)(X_1 + \Lambda_{12} X_2)] = -X_2 \ln[(\gamma_2)(X_2 + \Lambda_{21} X_1)]$$

$$0 \leq \Lambda_{12}, \Lambda_{21} \leq 1$$

## 5. APLICACIÓN DEL MODELO DE WILSON PARA EL SISTEMA EtOH-H<sub>2</sub>O:

El cálculo de  $\phi_i$  se hace tal como se explicó en el numeral 2 del presente artículo. El cálculo del coeficiente

de actividad del componente i en la mezcla líquida,  $\gamma_i$ , aplicando el **modelo de Wilson**, se hace de la siguiente forma: La presión de vapor ó de saturación del líquido i @ T, se calcula de acuerdo con la **Ecuación de Antoine**

$$\ln(P_i^s, \text{mmHg}) = A - [B / [T(K) + C]]$$

i	A	B	C	Tmax, K	Tmin, K
1: EtOH	18.9119	3803.98	-41.68	369	270
2: H <sub>2</sub> O	18.3036	3816.44	-46.13	441	284

Las condiciones del azeótropo de punto de ebullición mínimo que se presenta en el sistema EtOH-H<sub>2</sub>O, reportadas en la literatura técnica son las siguientes para P = 1 atm [7]: T<sub>az</sub> = 351.31 K; x<sub>1</sub> = x<sub>EtOH</sub> = 89.43%; x<sub>2</sub> = x<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10.57%. @ esta temperatura se obtiene a partir de la **Ecuación de Antoine** que:

$$P_1^s = P^s_{\text{EtOH}} = 754.7098 \text{ mmHg};$$

$$P_2^s = P^s_{\text{H}_2\text{O}} = 329.6602 \text{ mmHg}.$$

Para calcular los coeficientes de actividad,  $\gamma_i$ , @ las condiciones azeotrópicas, nos valemos de la expresión:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^s}; \text{ donde } y_i = x_i, \text{ con lo cual resulta que:}$$

$$\gamma_1 = \frac{760}{754.7098} = 1.0070; \gamma_2 = \frac{760}{329.6602} = 2.3054$$

T puede variar entre T<sub>az</sub> = 351.31 K (temperatura mínima del sistema @ 1atm) y la T<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>s</sup> @ 1atm = 373.15 K. Los valores de  $\Lambda_{12}$  y  $\Lambda_{21}$  pueden obtenerse por tanteo y error a partir de la última ecuación desarrollada en el numeral 4 anterior, utilizando para tal efecto las condiciones del azeótropo del sistema EtOH-H<sub>2</sub>O. El cálculo anterior arroja los siguientes valores para dicho sistema:

$$\Lambda_{12} = 0.1355$$

$$\Lambda_{21} = 0.9104$$

A continuación, de las expresiones correspondientes para los parámetros anteriores, en las cuales se pueden hacer los siguientes reemplazos @ la temperatura del azeótropo:

$$\overline{V}_1^L \approx 58.2788$$

$$\overline{V}_2^L \approx 18$$

$$R = 1.9872 \text{ gcal/gmol K}$$

se obtienen los siguientes valores:

$$\lambda_{12} - \lambda_{11} = 575.8068 \text{ gcal/gmol}$$

$$\lambda_{12} - \lambda_{22} = 885.1242 \text{ gcal/gmol}$$

diferencias éstas que no dependen de la temperatura, y que pueden incorporarse al modelo computacional para el cálculo de  $\Lambda_{12}$  y  $\Lambda_{21}$ , y a su vez de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , como funciones de la temperatura.

El algoritmo para la obtención de las curvas de punto de rocío y punto de burbuja del sistema EtOH - H<sub>2</sub>O, continúa de la siguiente manera: De la ecuación para el equilibrio físico @ bajas presiones, y de la *Ley de Dalton de las presiones parciales*, se obtiene que:

$$p_i = y_i P = \frac{\gamma_i x_i P_i^s}{\phi_i}; \quad P = \sum p_i$$

Los cuales para el sistema binario se convierten en:

$$y_1 = \frac{p_1}{P} = \frac{\frac{\gamma_1 x_1 P_1^s}{\phi_1}}{\frac{\gamma_1 x_1 P_1^s}{\phi_1} + \frac{\gamma_2 x_2 P_2^s}{\phi_2}}$$

Para la obtención de las curvas de equilibrio se corre la función “wilson” programada en Matlab, listada a continuación, con los siguientes parámetros :

p = 760 mmHg

T: Temperatura de ebullición normal del componente más volátil, el EtOH (351.45 K)

x<sub>1</sub>: fracción molar del componente más volátil puro en la fase líquida (x<sub>1</sub> = 1.0)

```
function wilson(p,T,x1)
close
z=1;
disp(['x1'      'y1'      'T'      'GAM1'
'GAM2'])
k=1;
while x1>=0
    x2=1-x1;
    A12=(18.0/58.2278)*(2.7183^((-575.8068)/(1.9872*T)));
    A21=(58.2278/18.0)*(2.7183^((-885.1242)/(1.9872*T)));
    GAM1=2.7183^(-
log(x1+(A12*x2))+x2*((A12/(x1+(A12*x2)))-
(A21/((A21*x1)+x2)))));
    GAM2=2.7183^(-log(x2+(A21*x1))-
x1*((A12/(x1+(A12*x2)))-(A21/((A21*x1)+x2)))));
    p1=2.7183^(18.9119-(3803.98/(T-41.68)));
    p2=2.7183^(18.3036-(3816.44/(T-46.13)));

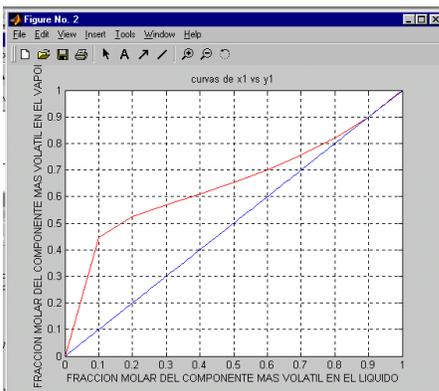
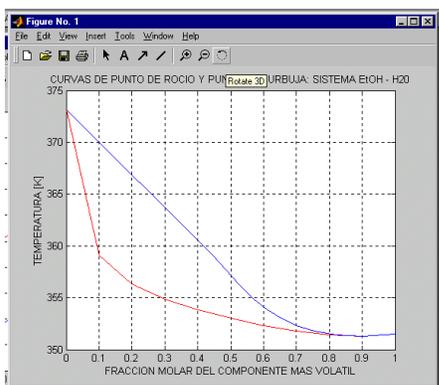
y1=((x1*(p1*GAM1))/((x1*(p1*GAM1))+(x2*(p2*GAM2)))
);
piest=((y1*p)/(x1*GAM1));
z=abs(piest-p1);
T=(3803.98/(18.9119-log(piest)))+41.68;
letx1=num2str(x1);
lety1=num2str(y1);
letT=num2str(T);
letGAM1=num2str(GAM1);
letGAM2=num2str(GAM2);
if z <= 0.1
    VT(k)=T;
    Vx1(k)=x1;
    Vy1(k)=y1;
```

```
    k=k+1;
    vector=[letx1,'      'lety1,'      'letT,'      'letGAM1,'
'letGAM2,'      '];
    disp(vector)
    T=T+1.0;
    x1=x1-0.1;
end
end
plot(Vx1,VT,'r',Vy1,VT,'b')
grid
title('CURVAS DE PUNTO DE ROCIO Y PUNTO DE
BURBUJA: SISTEMA EtOH - H2O')
xlabel('FRACCION MOLAR DEL COMPONENTE MAS
VOLATIL')
ylabel('TEMPERATURA [K]')
figure
plot(Vx1,Vy1,'r')
title('curvas de x1 vs y1')
grid
hold on
x=linspace(0,1,100);
y=x;
plot(x,y)
xlabel('FRACCION MOLAR DEL COMPONENTE MAS
VOLATIL EN EL LIQUIDO')
ylabel('FRACCION MOLAR DEL COMPONENTE MAS
VOLATIL EN EL VAPOR')

function
[T,A1,A2,Am,B1,B2,Bm,Fi1,Fi2,y1m,piest1,z,Tast]=calc(piest,
y1,p,x1,GAM1,zm,p1,p2,GAM2)
T=(3803.98/(18.9119-log(piest)))+41.68;
A1=(0.4278/(63*(T/516)^2.5))^0.5;
A2=(0.4278/(218*(T/647.3)^2.5))^0.5;
Am=(y1*A1)+(1-y1)*A2;
B1=0.0867/(63*(T/516));
B2=0.0867/(218*(T/647.3));
Bm=(y1*B1)+(1-y1)*B2;
Fi1=10^(0.4343*(zm-1)*(B1/Bm)-log10(zm-Bm*(p/760))-
(Am^2/Bm)*log10(1+((Bm*(p/760))/zm))*(2*A1/Am-
(B1/Bm)));
Fi2=10^(0.4343*(zm-1)*(B2/Bm)-log10(zm-Bm*(p/760))-
(Am^2/Bm)*log10(1+((Bm*(p/760))/zm))*(2*A2/Am-
(B2/Bm)));
y1m=((x1*p1*GAM1)/Fi1)/(((x1*p1*GAM1)/Fi1)+(((1-
x1)*p2*GAM2)/Fi2));
piest1=(Fi1*y1m*p)/(x1*GAM1);
z=abs(piest1-piest);
Tast=(3803.98/(18.9119-log(piest1)))+41.68;
```

Como se ve en el algoritmo adjunto, el cálculo de  $y_1$  ( $y_{1m}$ ) se acelera considerando primero que los valores de los coeficientes de fugacidad de los componentes en la mezcla gaseosa,  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son iguales a 1, es decir se supone que son gases ideales, para refinar posteriormente el cálculo de los mismos según el nuevo modelo propuesto en la primera parte de la presente serie de artículos [3]. Por medio del presente algoritmo es posible obtener de una forma computacionalmente sencilla las curvas de rocío y de burbuja de un sistema binario altamente no ideal como es el sistema EtOH - H<sub>2</sub>O, con

un alto grado de exactitud<sup>5</sup> dentro del rango de las bajas presiones ( $P < 10$  atm). Lo anterior es debido a que las constantes del modelo estudiado no son funciones de la presión, y a que el programa involucra el cálculo del coeficiente de fugacidad para el componente  $i$  en la mezcla gaseosa (en el rango de presiones considerado puede suceder que  $\phi_i < 1$ ).



En las figuras anteriores se observan las curvas de rocío y de burbuja, mejor conocidas con el nombre de diagrama temperatura – composición, para el equilibrio vapor – líquido del sistema EtOH – H<sub>2</sub>O, @ la presión atmosférica normal. “La región por debajo de la curva de puntos de burbuja ó puntos de ebullición representa la fase líquida. Un líquido @ una temperatura por debajo de su punto de burbuja a una presión dada recibe el nombre de *líquido subenfriado*, mientras que el líquido en su punto de burbuja se conoce como *líquido saturado*. Similarmente un vapor en su punto de rocío se conoce como *vapor saturado seco*. Entre las curvas del punto de burbuja y el punto de rocío está una región de dos fases donde coexisten un líquido saturado y un vapor saturado. Por encima de la curva de puntos de rocío está la región de los vapores sobrecalentados” [2]. Puede verse que el *modelo de Wilson* describe adecuadamente el comportamiento del sistema EtOH – H<sub>2</sub>O, aun el

*azeótropo de punto de ebullición mínima* (mezcla con un vapor en equilibrio de la misma composición que el líquido; para una presión dada este azeótropo ebulle @ una temperatura más baja que la temperatura de ebullición de cualquiera de los componentes de la mezcla puros). Igualmente hay que señalar que los resultados arrojados por la *function Wilson* son muy cercanos a los presentados por Perry y Kirkpatrick [8].

## 5. CONCLUSIONES

La contribución clave del presente artículo es la siguiente: Se presenta un modelo computacional directo de gran exactitud para obtener el diagrama temperatura – composición para un equilibrio vapor – líquido en sistemas altamente no ideales<sup>6</sup> @ presiones menores que 10 atm. El modelo considerado fue el de *Wilson* y el sistema estudiado fue el EtOH – H<sub>2</sub>O.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] WILSON, Grant M.. “Vapor-Liquid Equilibrium. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing”. En: Journal of American Chemical Society, January 20, 1964, Vol. 86, pp. 127-130.
- [2] RIOS A., Luis Guillermo. “Modelos Termodinámicos para el Equilibrio Vapor – Líquido @ Bajas Presiones: Fase Líquida”. En: Scientia et Technica, Pereira, Universidad Tecnológica, N° 16, Septiembre 2001, pp. 119-124.
- [3] RIOS A., Luis Guillermo. “Modelos Termodinámicos para el Equilibrio Vapor – Líquido @ Bajas Presiones”. En: Scientia et Technica, Pereira: Universidad Tecnológica, N° 13, II Semestre 2000, pp. 93-100.
- [4] PRAUSNITZ, John M. “Molecular Thermodynamics of Fluid – Phase Equilibria”. Englewood Cliffs: Prentice – Hall, 1969, Capítulo 6.
- [5] CARLSON, Harrison C. and COLBURN, Allan P. “Vapor – Liquid Equilibria of Non Ideal Solutions: Utilization of Theoretical Methods to Extend Data”. En: Industrial and Engineering Chemistry, May 1942, Vol. 34, N° 5, pp 581-589.
- [6] CAREY, J. S. y LEWIS, W. K. En: Industrial and Engineering Chemistry 24,882 (1932).
- [7] PERRY, Robert H., y CHILTON, Cecil H. (eds.) “Chemical Engineers' Handbook” Fifth Edition. New York: McGraw-Hill Book Company, 1973, p. 13-38.
- [8] PERRY, Robert H., y KIRKPATRICK, S.D. (eds.) “Chemical Engineers' Handbook” Fourth Edition. New York: McGraw-Hill Book Company, 1963.

<sup>6</sup> Otros sistemas que forman azeótropos son:

1-propanol / H<sub>2</sub>O  
 etanol / ciclohexano  
 acetona / cloroformo  
 isopropanol / cloruro de propileno

<sup>5</sup> En este punto hay que hacer énfasis en que los únicos datos de los cuales se parte para obtener las curvas mencionadas son: la presión, variable mas importante en la operación física de la destilación, y las condiciones del azeótropo que forma el sistema estudiado.