

32

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CALCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO FISICO PARA
HIDROCARBUROS MEDIANTE CALCULADORA ELECTRONICA

NOMBRE DEL SUSTENTANTE:

MERCEDES SUSANA AZCONA SANCHEZ

CARRERA:

INGENIERIA QUIMICA

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA 11/11/75
PROC. 32



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA.

PRESIDENTE: ING. MANUEL F. GUERRERO FERNANDEZ
VOCAL: ING. ABELARDO F. PADIN Y LIMA
SECRETARIO: ING. LUIS ROMERO CERVANTES
1er. SUPLENTE: ING. ALEJANDRO LOZADA CAÑIBE
2o. SUPLENTE: ING. GERARDO RODRIGUEZ ALONSO

SITIO DONDE SE DESARROLLA EL TEMA:

UNIDAD DE INFORMATICA
PETROLEOS MEXICANOS

SUSTENTANTE:

MERCEDES SUSANA AZCONA SANCHEZ _____

ASESOR DEL TEMA:

ING. LUIS ROMERO CERVANTES _____

I N D I C E

I. INTRODUCCION.

II. TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO.

III. CALCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO FISICO.

1.a) METODO DE K.C. CHAO Y J.D. SEADER.

1.b) METODO DE H.G. GRAYSON Y C.W. STREED.

2) METODO DE BYUNG ID LEE Y WOYNE C. EDMISTER.

IV. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

A MIS PADRES

I - INTRODUCCION

EQUILIBRIO

Cuando dos o más fases se encuentran en contacto tienden a intercambiar sus constituyentes hasta que la composición de cada fase adquiere un valor constante. Cuando esto sucede se dice que el sistema ha alcanzado su estado de -- equilibrio y cesa toda propensión a cambios posteriores.

Por un estado de equilibrio se entiende a aquél en el que habiendo la posibilidad de que un sistema modifique sus propiedades debido a la transferencia de calor, al trabajo realizado por desplazamientos y, para sistemas abiertos, a la transferencia de masa a través de la frontera de la fase, no hay tendencia a cambios espontáneos.

En un estado de equilibrio el valor de las propiedades es constante e independiente del tiempo y de la historia -- previa del sistema, es decir, no sufre cambios "catastróficos" a causa de ligeras variaciones en las condiciones externas.

La composición final o de equilibrio depende de variables tales como la temperatura, la presión, de la naturaleza química y concentración de las sustancias que intervie--

nen en el proceso.

El problema fundamental del equilibrio entre fases es, básicamente, relacionar de manera cuantitativa las variables que caracterizan dicho estado entre dos o más fases homogéneas, las cuales están en libertad de intercambiar materia y energía.

Por una fase homogénea en equilibrio se define a cualquier región del espacio en la cual cada propiedad intensiva conserva un mismo valor en todos los puntos.

Propiedades intensivas son aquéllas independientes de la masa o tamaño de la fase, como la temperatura, la densidad, la presión y la composición.

Se pretende describir el estado de las fases líquida y vapor que han alcanzado el equilibrio, las cuales, como se dijo, pueden interaccionar libremente, de manera que dadas algunas de las propiedades del equilibrio de las dos fases, se puedan predecir las otras.

Los procesos que ocurren mediante una distribución adecuada de los componentes en las fases líquida y vapor forman una extensa lista de aquéllos en los cuales el equili-

brio entre fases es fundamentalmente importante.

La destilación, una de las operaciones principales en las industrias química y petrolera es ejemplo clásico de la operación cuyo buen resultado está determinado por una favorable distribución de los componentes entre el líquido y el vapor. Hay otras operaciones importantes en las cuales interviene este tipo de equilibrio como son: absorción de gases, humidificación y deshumidificación, evaporación y flasho de mezclas líquidas.

II - TERMODINAMICA
DEL
EQUILIBRIO

a) Ecuaciones Termodinámicas Fundamentales.

La descripción cuantitativa del equilibrio de fases implica la evaluación de ciertas propiedades termodinámicas y de las relaciones matemáticas entre ellas.

La energía interna U es una propiedad termodinámica cuyo valor absoluto no es conocido pero un cambio de ella dU está dado por la primera ley termodinámica como sigue:

$$dU = dQ - dW \quad (1)$$

donde Q y W representan el calor cedido al sistema y el trabajo realizado por él, respectivamente.

En el caso de un proceso reversible la ec. (1) puede escribirse como:

$$dU = TdS - PdV \quad (2)$$

donde T representa la temperatura absoluta, P la presión del sistema y V su volumen. S es la entropía la cual matemáticamente se define como:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

En un proceso irreversible la correspondencia de dQ a TdS y dW a PdV no es un concepto exacto.

Otras propiedades utilizadas con frecuencia en la descripción del equilibrio de fases son la entalpia H , la energía libre de Gibbs G y la energía libre de Helmholtz A . -- Las tres están definidas como una combinación de las propiedades básicas.

$$H = U + PV \quad (3)$$

y su variación se expresa:

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) \\ &= TdS - PdV + VdP \\ dH &= TdS + VdP \end{aligned} \quad (4)$$

Energía libre de Gibbs:

$$G = H - TS \quad (5)$$

diferenciando:

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(TS) \\ &= TdS + VdP - TdS - SdT \\ dG &= VdP - SdT \end{aligned} \quad (6)$$

Energía libre de Helmholtz:

$$A = U - TS \quad (7)$$

su variación:

$$\begin{aligned} dA &= dU - d(TS) \\ &= TdS - PdV - TdS - SdT \\ dA &= -PdV - SdT \end{aligned} \quad (8)$$

En el desarrollo de las relaciones matemáticas que describen el equilibrio de fases, la energía libre de Gibbs, G , recibe la mayor atención entre todas las propiedades termodinámicas definidas.

b) Sistema Abierto Homogéneo.

Un sistema abierto es aquél que puede intercambiar materia y energía con sus alrededores.

Las ecuaciones termodinámicas para un sistema cerrado deben modificarse para aplicarlas a sistemas abiertos, en los cuales hay variables independientes adicionales y son el número de moles de todas las especies presentes.

Consideremos la función U (energía interna), la cual -

depende de la entropia S , del volumen V y de n_i (sistema --abierto):

$$U = f(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m)$$

donde n es el número de moles y m el número de especies.

La diferencial total es:

$$dU = \frac{\delta U}{\delta S} \Big|_{V, n_i} dS + \frac{\delta U}{\delta V} \Big|_{S, n_i} dV + \sum_j \frac{\delta U}{\delta n_j} \Big|_{S, V, n_i} dn_j \quad (9)$$

donde el subíndice n_i se refiere a todos los números de moles y n_j a todos menos a n_i . Las dos primeras derivadas refieren un sistema cerrado.

Se define la función μ_i como:

$$\mu_i = \frac{\delta U}{\delta n_i} \Big|_{S, V, n_j} \quad (10)$$

así, la ec. (6) puede escribirse como:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (11)$$

Esta ec. (11) es fundamental para un sistema abierto y corresponde con la ec. (2) que es para un sistema cerrado.

La función μ_i es una cantidad intensiva y depende de la temperatura, la presión y la composición del sistema. Por la situación que tiene en la ec. (9) como coeficiente de dn_i debe suponerse que μ_i es una potencial de masa o químico justamente como T (coeficiente de dS) es un potencial-térmico y P (coeficiente de dV) es un potencial mecánico.

Considérense las ecuaciones fundamentales para un sistema abierto en términos de H, A y G. Siguiendo el mismo procedimiento que para U, a partir de sus definiciones, se obtienen las otras tres ecuaciones fundamentales para un sistema abierto las cuales son:

$$dH = TdS - v dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (12)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (13)$$

$$dG = -SdT + v dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (14)$$

De la definición de μ_i (ec. 10) y de las ecs. (12, 13 y 14) se llega a:

$$\mu_i = \left(\frac{\delta U}{\delta n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(-\frac{\delta H}{\delta n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\delta A}{\delta n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (15)$$

Hay así, cuatro expresiones para μ_i donde cada una-

es derivada de una propiedad extensiva con respecto a la can-
 tidad del componente en consideración y cada una involucra
 un grupo fundamental de variables: U, S, V ; H, S, P ; A, T, V
 y G, T, P .

La cantidad μ_i es la molar parcial de la energía de
 Gibbs, pero no es la molar parcial de la energía interna, ni
 la entalpia o la energía de Helmholtz. Esto se debe a que
 las variables independientes T y P que fueron seleccionadas
 arbitrariamente en la definición de cantidades molares par-
 ciales son también las variables independientes para la - -
 energía de Gibbs.

Cuando dos o más fases están en equilibrio y hay con--
 tacto directo a través de una interfase el potencial que --
 origina cualquier cambio debe ser cero. Esto quiere decir--
 que no hay tendencia alguna para que la masa o energía cru--
 cen la intarfase, por lo que cualquier transporte de mate--
 ria o energía desde una fase a otra será un proceso reversi-
 ble.

Es evidente que en una condición de equilibrio la tem-
 peratura de las fases debe ser la misma, de otra manera, ha

bría un flujo de calor irreversible. Es claro también, que si las fases están en contacto directo una con la otra, la presión debe ser igual para todas las fases, porque si esto no sucediera, la fuerza no balanceada tendería a comprimir una fase y a expandir la otra con un intercambio neto de -- energía irreversible. Sin embargo, estas dos condiciones -- no son suficientes para asegurar el equilibrio entre fases -- y las condiciones adicionales requeridas no son por sí mismas muy evidentes.

Un cambio en el estado de equilibrio de un sistema es llamado proceso. Un proceso reversible es aquél en el cual el sistema se mantiene en un estado de virtual equilibrio -- mientras ocurre; en ocasiones se refiere a una serie de eta pas en equilibrio. Esto requiere que la diferencia de potencial (entre el sistema y sus alrededores), que hace que el proceso suceda, sea infinitesimal, así, la dirección del proceso puede cambiarse con un decremento o incremento infi nitesimal del potencial.

Todo proceso natural ocurre irreversiblemente; se puede pensar en un proceso reversible como el límite al cual -- se tiende pero que nunca se alcanza.

c) El Equilibrio en un Sistema Cerrado Heterogéneo.

Un sistema heterogéneo cerrado está constituido por -- dos o más fases cada una de las cuales se considera como un sistema abierto dentro de dicho sistema cerrado.

Se considerarán ahora las condiciones bajo las cuales el sistema heterogéneo está en un estado de equilibrio interno con respecto a los tres procesos siguientes: transferencia de calor, desplazamiento de sus límites y transferencia de masa. El criterio de equilibrio se obtendrá en términos de las propiedades intensivas P (presión), t (temperatura) y μ_i (potencial químico).

Como se dijo anteriormente, es de esperar que en un sistema en equilibrio térmico y mecánico la temperatura y la presión deben ser uniformes a través del total de las fases. Si μ_i es el potencial intensivo que dirige la transferencia de masa, se supone que μ_i también debe tener un valor constante en todo el sistema heterogéneo en equilibrio. Los primeros trabajos realizados para demostrar esta igualdad de potencial fueron elaborados por Gibbs en 1875.

d) Uniformidad de potenciales intensivos como prueba de --

Condición de Equilibrio.

La función U (energía interna) es empleada en este caso con el propósito de mostrar que la temperatura, la presión y el potencial químico de cada especie presente debenser uniformes en un sistema cerrado heterogéneo en equilibrio interno respecto a la transferencia de calor, desplazamiento de sus límites y transferencia de masa entre fases.- Como el proceso en equilibrio es identificado con un proceso reversible, el criterio de equilibrio en un sistema cerrado es que U sea mínima y que cualquier variación de U bajo entropía y volumen constante sea cero, es decir:

$$dU_{S,V} = 0 \quad (16)$$

La expresión para la diferencial total dU puede obtenerse sumando el valor que tiene dU en cada fase.

Aplicando la ecuación (11) a un sistema multifase tenemos:

$$dU = \sum_{\alpha} T^{(\alpha)} dS^{(\alpha)} - \sum_{\alpha} P^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} \quad (17)$$

donde α es el índice de la fase y toma valores de 1 a π ,

$ds^{(1)}$, $dv^{(1)}$ y las m $dn_i^{(1)}$.

El resultado es una expresión para dU en términos de $(\pi - 1)(m+2)$ variables verdaderamente independientes. La ecuación resultante es:

$$\begin{aligned}
 du = & (T^{(2)} - T^{(1)}) ds^{(2)} - (P^{(2)} - P^{(1)}) dV^{(2)} + (\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)}) dn_1^{(2)} + \dots + (\mu_m^{(2)} - \mu_m^{(1)}) dn_m^{(2)} \\
 & + (T^{(3)} - T^{(1)}) dS^{(3)} - (P^{(3)} - P^{(1)}) dV^{(3)} + (\mu_1^{(3)} - \mu_1^{(1)}) dn_1^{(3)} + \dots + (\mu_m^{(3)} - \mu_m^{(1)}) dn_m^{(3)} \\
 & \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 & \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 & \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 & + (T^{(\pi)} - T^{(1)}) dS^{(\pi)} - (P^{(\pi)} - P^{(1)}) dV^{(\pi)} + (\mu_1^{(\pi)} - \mu_1^{(1)}) dn_1^{(\pi)} + \dots + (\mu_m^{(\pi)} - \mu_m^{(1)}) dn_m^{(\pi)}
 \end{aligned}$$

En un sistema cerrado en equilibrio dU es igual a cero, y así:

$$\frac{\delta U}{\delta S^{(2)}} = 0, \quad \frac{\delta U}{\delta V^{(2)}} = 0, \quad \frac{\delta U}{\delta n_1^{(2)}} = 0, \quad \frac{\delta U}{\delta n_2^{(2)}} = 0, \text{ etc.}$$

por lo que:

$$T^{(2)} - T^{(1)} = 0$$

$$T^{(2)} = T^{(1)}, \quad T^{(3)} = T^{(1)}, \quad \text{etc.}$$

ó:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)}, \text{ etc.} \quad (19)$$

Similarmente:

$$p^{(2)} = p^{(1)}, \quad p^{(3)} = p^{(1)}, \text{ etc.}$$

ó:

$$p^{(1)} = p^{(2)} = p^{(3)}, \text{ etc.} \quad (20)$$

y

$$\mu_1^{(2)} = \mu_1^{(1)}, \quad \mu_1^{(3)} = \mu_1^{(1)}, \quad \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)}, \text{ etc.}$$

ó:

$$\begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} \\ \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \mu_3^{(1)} = \mu_3^{(2)} = \mu_3^{(3)} \end{array} \quad (21)$$

Las ecuaciones (19, 20 y 21) nos dicen que en un sistema en estado de equilibrio interno respecto a los tres procesos mencionados (transferencia de valor y de masa y desplazamiento de las fronteras), la temperatura, la presión y el potencial químico de cada especie son uniformes en todo el sistema heterogéneo cerrado.

Aplicando la ec. (11) para un sistema de dos componen-

tes y constituido por dos fases:

$$\begin{aligned} dU^L &= T^L ds^L - P^L dv^L + \mu_1^L dn_1^L + \mu_2^L dn_2^L \\ du^V &= T^V ds^V - P^V dv^V + \mu_1^V dn_1^V + \mu_2^V dn_2^V \end{aligned}$$

los índices L y V se refieren a las fases líquida y vapor - respectivamente.

$$\begin{aligned} dU &= dU^L + dU^V = 0 & ; & & -dU^L &= +dU^V \\ dS &= dS^L + dS^V = 0 & ; & & -dS^L &= dS^V \\ dv &= dv^L + dv^V = 0 & ; & & -dv^L &= dv^V \\ 0 &= (T^L - T^V) dS^L - (P^L - P^V) dv^L + (\mu_1^L - \mu_1^V) dn_1 + \\ & & & & & (\mu_2^L - \mu_2^V) dn_2 \end{aligned}$$

como

$$\frac{\delta U}{\delta S^L} = \frac{\delta U}{\delta v^L} = 0, \quad \frac{\delta U}{\delta n_1^L} = 0, \quad = \frac{\delta U}{\delta n_2^L} = 0,$$

se concluye que:

$$\begin{aligned} T^L - T^V &= 0, & T^L &= T^V \\ P^L - P^V &= 0, & P^L &= P^V \\ \mu_1^L - \mu_1^V &= 0, & \mu_1^L &= \mu_1^V \\ \mu_2^L - \mu_2^V &= 0, & \mu_2^L &= \mu_2^V \end{aligned}$$

ésto es, para cualquier especie i en equilibrio el potencial es el mismo en todas las fases.

La termodinámica del equilibrio de fases trata de describir cuantitativamente la distribución de cada componente en todas las fases presentes en el equilibrio. La solución a este problema la obtuvo Gibbs cuando introdujo el concepto de potencial químico. El objeto de la termodinámica es relacionar el potencial químico de una sustancia con cantidades físicamente medibles como son la temperatura, la presión y la concentración.

No se puede calcular el valor absoluto del potencial químico pero sí sus cambios debidos a alteraciones de las variables independientes, temperatura, presión y composición.

Para una sustancia pura i , el potencial químico está relacionado con la temperatura y presión por la ecuación diferencial:

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad (22)$$

donde s_i es la entropía molar y v_i el volumen molar.

Integrando y resolviendo para μ_i a una temperatura-
T y a una presión P:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T^r, P^r) - \int_{T^r}^T s_i dT + \int_{P^r}^P v_i dP \quad (23)$$

donde el subíndice r indica un punto de referencia arbitra-
riamente seleccionado.

En la ec. (23), las dos integrales pueden evaluarse --
con datos térmicos y volumétricos en un rango de temperatu-
ras entre T^r y T, y un rango de presiones de P^r a P.

Sin embargo, el potencial $\mu_i(T^r, P^r)$ es desconocido -
por lo que el potencial a T y P sólo puede expresarse en re
lación al valor del estado de referencia designado por T^r y
 P^r .

La imposibilidad para calcular el valor absoluto del -
potencial químico hace necesario fijar un estado de referencia
el cual es llamado estado estándar.

El potencial químico no tiene físicamente un equivalente
directo, por lo que debe expresarse en términos de algu-
nas funciones auxiliares, como en el concepto de fugacidad,
siendo dichas funciones más fácilmente identificadas con la

realidad física.

Para simplificar ecuación de equilibrio, Lewis consideró primero al potencial químico para un gas ideal puro y generalizó el resultado obtenido del caso ideal a todos los sistemas.

De la ec. (22):

$$\left(\frac{\delta \mu_i}{\delta P} \right)_T = v_i \quad (24)$$

Sustituyendo la ecuación de los gases ideales,

$$v_i = \frac{RT}{P} \quad (25)$$

e integrando a temperatura constante:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (26)$$

La ec. (26) nos dice que para un gas ideal, a temperatura constante, el cambio en el potencial químico desde una presión P° hasta la presión P es igual al producto RT por el logaritmo de la relación de presión P/P° . Por lo tanto, a temperatura constante, el cambio de la cantidad termodinámica

mica en una función logarítmica simple de una cantidad real como lo es la presión.

La ec. (26) sólo es válida para gases puros e ideales; con objeto de generalizarla Lewis definió una función f llamada fugacidad para describir un cambio isotérmico para cualquier componente en cualquier sistema, sólido, líquido o gaseoso, ya sea formado por una mezcla o por una sola sustancia, ideal o no.

Introduciendo la fugacidad en la ec. (26) se tiene:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (27)$$

μ_i° y f_i° son arbitrarias pero no pueden ambas seleccionarse independientemente; cuando se escoge uno, el otro valor queda determinado.

Para un gas ideal puro la fugacidad es igual a la presión, y para un componente i en una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial $y_i P$. Como todos los sistemas, puros o formando mezclas, tienen un comportamiento ideal a bajas presiones, la definición de fugacidad está completa con el siguiente límite:

$$\frac{f_i}{PY_i} \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad P \rightarrow 0$$

(28)

donde y_i es la fracción mol del componente i .

Lewis llamó "actividad", representada a , a la relación f/f° , la cual indica qué tan activa es una sustancia en relación a su estado estándar ya que proporciona una medida de la diferencia entre el potencial químico de la sustancia en el estado que interesa y el estado estándar. Como la ec. (27) se obtuvo para un cambio isotérmico, la temperatura del estado estándar y el estado actual debe ser la misma.

La relación entre fugacidad y potencial químico proporciona una gran ayuda para interpretar las variables termodinámicas físicamente. Es difícil visualizar el concepto de potencial químico, pero no el de fugacidad.

La fugacidad es una "presión corregida" y para un componente en una mezcla de gases ideales es igual a la presión parcial de ese componente.

La fugacidad transforma de manera conveniente la ec. -

(21) lo cual es fundamental en el equilibrio de fases.

Aplicando la ec. (27) a las fases α y β se tiene:

$$\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\circ\alpha} = RT \ln \frac{f_i^{\alpha}}{f_i^{\circ\alpha}} \quad (29)$$

y

$$\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\circ\beta} = RT \ln \frac{f_i^{\beta}}{f_i^{\circ\beta}} \quad (30)$$

Sustituyendo las ecuaciones (29) y (30) en la relación de equilibrio, ec. (21), se tiene:

$$\mu_i^{\circ\alpha} + RT \ln \frac{f_i^{\alpha}}{f_i^{\circ\alpha}} = \mu_i^{\circ\beta} + RT \ln \frac{f_i^{\beta}}{f_i^{\circ\beta}} \quad (31)$$

A partir de la ec. (31) se considerarán dos casos:

Primero.- Se supone que el estado estándar para las dos fases es el mismo, es decir:

$$\mu_i^{\circ\alpha} = \mu_i^{\circ\beta} \quad (32)$$

y en este caso

$$f_i^{\circ\alpha} = f_i^{\circ\beta} \quad (33)$$

Sustituyendo las ecuaciones (32) y (33) en la ec. (31) se obtiene una nueva forma de la ecuación fundamental del equilibrio de fases:

$$RT \ln \frac{f_i^{\alpha}}{f_i^{\circ\alpha}} = RT \ln \frac{f_i^{\beta}}{f_i^{\circ\beta}}$$

$$\ln f_i^{\alpha} - \ln f_i^{\circ\alpha} = \ln f_i^{\beta} - \ln f_i^{\circ\beta}$$

$$\ln f_i^{\alpha} = \ln f_i^{\beta}$$

y se llega a:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \quad (34)$$

Por otra parte, se supone que los estados estándar de cada fase están a la misma temperatura pero no a la misma presión ni tienen igual composición. En tal caso se usa -- una relación exacta entre los dos estados estándar; de la ec. (27):

$$\mu_i^{\circ\alpha} - \mu_i^{\circ\beta} = RT \ln \frac{f_i^{\circ\alpha}}{f_i^{\circ\beta}} \quad (35)$$

Sustituyendo esta ecuación en la ec. (31) obtenemos la ec.-

(34). Así, arreglando la ec. (31):

$$\mu_i^{\circ\alpha} - \mu_i^{\circ\beta} = RT \ln \frac{f_i^{\beta}}{f_i^{\circ\beta}} - RT \ln \frac{f_i^{\alpha}}{f_i^{\circ\alpha}}$$

Igualando las ec. (31) y (35):

$$RT \ln \frac{f_i^{\circ\alpha}}{f_i^{\circ\beta}} = RT \ln \frac{f_i^{\beta}}{f_i^{\circ\beta}} - RT \ln \frac{f_i^{\alpha}}{f_i^{\circ\alpha}}$$

$$\ln \frac{f_i^{\beta}}{f_i^{\circ\beta}} - \ln \frac{f_i^{\alpha}}{f_i^{\circ\alpha}} - \ln \frac{f_i^{\circ\alpha}}{f_i^{\circ\beta}} = 0$$

$$\ln \left[\frac{f_i^{\beta}}{f_i^{\circ\beta}} \times \frac{f_i^{\circ\alpha}}{f_i^{\alpha}} \times \frac{f_i^{\circ\beta}}{f_i^{\circ\alpha}} \right] = 0$$

$$\ln \left(\frac{f_i^{\beta}}{f_i^{\alpha}} \right) = 0 \quad ; \quad \frac{f_i^{\beta}}{f_i^{\alpha}} = 1$$

de donde:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \tag{34}$$

La ec. (34) permite reemplazar, sin perder generalidad, la ecuación de equilibrio en términos de potencial químico por una ecuación que indica que la fugacidad de cualquier especie química debe ser igual en todas las fases para un

sistema en equilibrio. La condición de que las actividades sean iguales se cumple sólo para el caso especial donde los estados estándar en todas las fases son iguales:

La ec. (34) es equivalente a la ecuación (21) y desde un punto de vista estrictamente termodinámico no hay preferencia de una sobre otra. Sin embargo, desde un punto de vista de aplicación de la termodinámica a problemas físicos, es más conveniente una ecuación que iguale fugacidades que una que iguale potenciales.

Así pues, la ec. (34) es una relación fundamental en el criterio de equilibrio, semejante a la ecuación que iguala potenciales químicos.

e) Cálculo de Propiedades Termodinámicas a partir de datos Volumétricos.

Las propiedades termodinámicas de una sustancia, pura o formada por mezcla, pueden calcularse a partir de datos - térmicos y volumétricos. Para una fase dada (sólida, líquida o gaseosa), las mediciones térmicas (capacidades caloríficas) dan la información sobre cómo dichas propiedades varían con la temperatura, mientras que las medidas volumétricas indican cómo dichas propiedades varían con la presión o densidad. Siempre que ocurre un cambio de fase (por ejemplo, fusión o vaporización) son requeridos datos térmicos y volumétricos para caracterizar este cambio.

A menudo se expresan ciertas funciones termodinámicas de una sustancia en relación a las que tendría la misma sustancia como gas ideal a iguales condiciones de temperatura y composición y a una presión o densidad determinada.

La fugacidad es una función de este tipo porque su valor numérico siempre es relativo al de un gas ideal a fugacidad unidad, es decir, la fugacidad en el estado estándar f_i^0 en la ec. (27) es generalmente un valor fijo igual a 1-atm.

La fugacidad es una función termodinámica de interés primordial porque está directamente relacionada al potencial químico que a su vez tiene igual relación con la energía libre de Gibbs, obteniéndose ésta, por definición, de la entalpia y de la entropía. Por lo tanto, el cálculo de fugacidad a partir de datos volumétricos debe basarse en cómo la entalpia y la entropía, a temperatura y composición constantes, están relacionadas con la presión. Esto se logra mediante las ecuaciones de Maxwell y se obtienen relaciones exactas para las funciones termodinámicas U , H , S , A y G , de las cuales se deriva el potencial químico y finalmente la fugacidad.

Si se considera una mezcla de composición constante deben especificarse dos variables adicionales que comunmente son la temperatura y la presión. Sin embargo, los datos volumétricos son generalmente expresados por una ecuación de estado la cual tiene como variables independientes a la temperatura y al volumen por lo que es conveniente tener las relaciones termodinámicas en función de esas variables.

Presión y Temperatura como variables independientes.

A temperatura y composición constantes se puede usar -

una de las relaciones de Maxwell para conocer el efecto de la presión en la entalpia y entropia.

$$\left(\frac{\delta S}{\delta P} \right)_{P, nT} = - \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_{P, nT} \quad (36)$$

$$dS = - \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_{P, nT} dP \quad (37)$$

la ec. (4) dice:

$$dH = VdP + TdS$$

sustituyendo dS en la ec. (4) se tiene:

$$dH = VdP - T \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_{P, nT} dP$$

$$dH = \left[V - T \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_{P, nT} \right] dP \quad (38)$$

Las relaciones (37 y (38) son básicas para derivar las ecuaciones deseadas.

En las relaciones que se obtendrán el significado de las variables es el siguiente:

h_i^0 = entalpia molar del componente i puro como gas ideal a la temperatura T,

s_i° = entropía molar del componente i puro como gas ideal a la temperatura T y 1 atm.

$$\mu_i^\circ = h_i^\circ - Ts_i^\circ \quad \text{y } f_i^\circ = 1 \text{ atm.}$$

n_i = número de moles del componente i

n_t = número de moles totales

Y_i = fracción mol de $i = n_i / n_t$

La presión P está en atmósferas.

Todas las propiedades extensivas representadas por letras mayúscular (V, U, H, S, A y G) indican la propiedad total para n_t moles y por lo tanto no están en base molar. - Las propiedades extensivas en base molar se denotan por letras minúsculas (v, u, h, s, a y g).

$$U = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_{P, nT} \right] dP - PV + \sum_i n_i h_i^\circ \quad (39)$$

$$H = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_{P, nT} \right] dP + \sum_i n_i h_i^\circ \quad (40)$$

$$S = \int_0^P \left[\frac{nrR}{P} - \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_{P, nT} \right] dP - R \sum_i n_i \ln Y_i P + \sum_i n_i s_i^\circ \quad (41)$$

$$A = \int_0^P \left[V - \frac{nrR}{P} \right] dP + RT \sum_i n_i \ln Y_i P - PV + \sum_i n_i \left(h_i^\circ - Ts_i^\circ \right) \quad (42)$$

$$G = \int_0^P \left[V - \frac{nrR}{P} \right] dP + RT \sum_i n_i \ln Y_i P + \sum_i n_i \left(h_i^\circ - Ts_i^\circ \right) \quad (43)$$

$$\mu_i = \int_0^P \left[\bar{V} - \frac{RT}{P} \right] dP + RT \ln Y_i P + h_i^\circ - Ts_i^\circ \quad (44)$$

y finalmente:

$$RT \ln \frac{f_i}{Y_i P} = \int_0^P \left[\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (45)$$

donde \bar{v}_i es el volumen molar parcial de i y

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\delta V}{\delta n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

Coefficiente de Fugacidad.

La relación adimensional $f_i/Y_i P$ es denominada "coeficiente de fugacidad y se denota por ϕ_i ; así, por definición:

$$\phi_i = \frac{f_i}{Y_i P} \quad (46)$$

Sustituyendo esta ecuación en la (45):

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right] dP$$

$$\phi_i = \exp P \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (47)$$

Cuando se tiene el caso de un componente puro:

$$\bar{v}_i = v_i \quad (48)$$

y la ec. (45) queda:

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right)_{i \text{ puro}} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[v_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (48)$$

donde v_i es el volumen molar de i puro. La ec. (47) frecuentemente es expresada incluyendo el factor de compresibilidad z :

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right)_{i \text{ puro}} = \int_0^P \frac{(Z_i - 1)}{P} dP \quad (49)$$

donde

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (50)$$

e) Temperatura y Volumen como Variables Independientes.

Las propiedades volumétricas de los fluidos son más común y simplemente expresadas por las ecuaciones de estado en las cuales se encuentra explícita la presión, por esto es -- más conveniente calcular las propiedades termodinámicas en función de la temperatura y el volumen como variables independientes.

A temperatura y composición constantes se pueden emple

ar las relaciones de Maxwell para dar el efecto del volumen en la energía y entropía.

$$\left(\frac{\delta S}{\delta V}\right)_{T, nT} = \left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_{V, nT} \quad (51)$$

$$dS = \left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_{V, nT} dV \quad (52)$$

la ec. (2) nos dice:

$$dU = TdS - PdV$$

sustituyendo dS de la ec. (52) en la ec. (2) se llega a:

$$dU = T \left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_{V, nT} dV - PdV$$

$$dU = \left[T \left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_{V, nT} - P \right] dV \quad (53)$$

Las ecuaciones (52) y (53) son la base para la derivación de las funciones en términos de temperatura y volumen, las cuales se expresan enseguida.

Las unidades de V/n_1RT son atmósferas⁻¹.

Las variables indican los mismos que para las ecs. - - (39) a (47) y

$$U_i^\circ = h_{i1}^\circ - RT$$

μ_i° = energía molar de i puro como un gas ideal a la temperatura T .

$$U = \int_V^\infty \left[P - \left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_{V, nT} \right] dV + \sum_i n_i u_i^\circ \quad (54)$$

$$H = \int_V^\infty \left[P - T \left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_{V, nT} \right] dV + PV + \sum_i n_i U_i^\circ \quad (55)$$

$$S = \int_V^\infty \left[\frac{n_T R}{V} - \left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_{V, nT} \right] dV + R \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i S_i^\circ \quad (56)$$

$$A = \int_V^\infty \left[-\frac{n_T R}{V} + P \right] dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i \left(U_i^\circ - T S_i^\circ \right) \quad (57)$$

$$G = \int_V^\infty \left[-\frac{n_T R}{V} + P \right] dV + PV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i \left(U_i^\circ - T S_i^\circ \right) \quad (58)$$

$$\mu_i = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\delta P}{\delta n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \frac{V}{n_i RT} + RT + U_i^\circ - T S_i^\circ \quad (59)$$

$$RT \ln f_i = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\delta P}{\delta n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \frac{V}{n_i RT} \quad (60)$$

La ec. (60) puede escribirse en su forma más usual:

$$RT \ln \frac{f_i}{Y_i P} = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\delta P}{\delta n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (61)$$

y por último, como $\phi_i = f_i/Y_i P$ se tiene:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z$$

ó

$$\phi_i = \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(-\frac{P}{n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \right.$$

(62)

La ec. (62) da la fugacidad del componente i en términos de la temperatura y el volumen como variables independientes y es similar a la ec. (47) teniendo ésta la fugacidad - en función de la temperatura y la presión.

Para un componente puro la ec. (62) es:

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right)_{i \text{ PURO}} = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\frac{P}{n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z + RT (Z-1) \quad (63)$$

Las ecuaciones (39) a la (47) permiten calcular todas las propiedades termodinámicas para cualquier sustancia relativas al estado ideal a 1 atm y a la misma temperatura y composición, siempre que se tenga información del comportamiento volumétrico en la forma:

$$V = f(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (64)$$

Con objeto de evaluar las integrales en las ecs. (39)- a (47), la información volumétrica requerida debe estar dis

ponible no solamente a la presión P donde se desean las propiedades termodinámicas, sino para todo el rango de presión de 0 a P .

En las ecs. (54) a (62) la cantidad V que aparece en el producto PV es el volumen total a la presión P del sistema y a la temperatura y composición del mismo. Este volumen V se calcula mediante una ecuación de estado del tipo de la ec. (64).

El problema para el cálculo del coeficiente de fugacidad ϕ no está propiamente en la ec. (47), sino en la ec. (64), la cual indica que el volumen es una función de la temperatura, de la presión y del número de moles de cada especie presente.

Desafortunadamente no hay una ecuación de estado general aplicable a un gran número de sustancias puras y a mezclas en amplio rango de condiciones incluyendo el estado líquido (fase condensada). Hay algunas ecuaciones de estado válidas sólo para un número limitado de sustancias, sin embargo, estas ecuaciones tienen casi siempre a la presión explícita y no al volumen. Por ésto es necesario expresar --

las funciones termodinámicas en términos del volumen y de la temperatura, más que de la presión y temperatura.

Las ecs. (54) a la (62) permiten calcular las propiedades termodinámicas relativas a las propiedades de un gas -- ideal a 1 atm y a la misma temperatura y composición, siempre que se tenga la información del comportamiento volumétrico en la forma:

$$P = f(T, V, n_1, n_2, \dots) \quad (65)$$

En la mayoría de las ecuaciones de estado aparece la P explícita en la forma de la ec. (65), y por ésto, para problemas de equilibrio de fases se utiliza la ec. (62) por -- ser más apropiada que la ec. (47).

Para aplicar la ec. (62) al cálculo de la fugacidad de un componente en una mezcla, los datos volumétricos deben -- estar disponibles preferentemente en la forma de una ecuación de estado a la temperatura en consideración y como una función de la composición y densidad, desde densidad igual a 0 hasta la densidad que interesa, la cual corresponde al límite inferior de V en la integral. La densidad molar de la mezcla n_t/V , correspondiente al límite inferior de la in

tegral debe encontrarse a partir de la misma ecuación de estado, porque las condiciones especificadas son usualmente -- la composición, temperatura y la presión, y no precisamente dicha densidad. Este cálculo es tedioso porque se tiene -- que hacer por tanteos, es decir, por métodos de prueba y -- error. Sin embargo, sin considerar el número de componen-- tes en la mezcla, el cálculo sólo necesita efectuarse una -- vez para cualquier temperatura, presión y composición, ya -- que la cantidad V en la ec. (62) es para toda la mezcla y -- se usa en el cálculo de las fugacidades para todos los com-- ponentes. Sólo si cambian la temperatura, presión o la com-- posición, debe repetirse el tanteo. Este tipo de cálculos -- normalmente son muy largos y complicados pero se facilitan -- en gran forma usando las computadoras para su realización; -- así pues, gracias a las modernas computadoras electrónicas -- se puede superar esta dificultad.

La mayor desventaja de esta clase de cálculos no es -- computacional, sino es el hecho de que no se tiene una ecua-- ción de estado que pueda aplicarse satisfactoriamente a mez-- clas en un rango amplio de densidades, desde 0 hasta la den-- sidad del líquido. Es esta deficiencia la que sugiere que -- los cálculos de equilibrio de fases basados solamente en da

tos volumétricos resultan dudosos frecuentemente.

Para determinar los datos volumétricos con el grado -- de exactitud necesario se requiere realizar un buen trabajo experimental, y resulta más económico medir el equilibrio de fases directamente que hacer las medidas volumétricas. Para aquellas mezclas donde los componentes son similares físicamente, por ejemplo, mezclas de hidrocarburos parafínicos, una ecuación de estado es un medio apropiado para calcular el equilibrio líquido vapor porque pueden hacerse diversas simplificaciones concernientes al efecto de la composición en el comportamiento volumétrico; pero aún en esta situación relativamente simple hay mucha ambigüedad cuando se intentan predecir propiedades de una mezcla al utilizar las constantes, determinadas a partir de los componentes puros, en la ecuación de estado para las mezclas. La esencia de la dificultad se presenta cuando se mezclan los métodos, es decir, en cómo se van a combinar las constantes determinadas de los componentes puros para obtener las correspondientes para las mezclas. Se ha visto que pueden obtenerse buenos resultados sólo cuando la combinación de los métodos se hizo considerando la naturaleza de los componentes, la tempe-

ratura y la densidad.

En suma, la ecuación de estado empírica como medio para determinar el equilibrio de fases no es muy prometedora porque generalmente no se tiene un conocimiento exacto de las propiedades volumétricas de la mezcla a densidades altas. La ec. (62) para el cálculo de las fugacidades es práctica para mezclas en estado de vapor pero no para mezclas condensadas. La exactitud en el cálculo de la fugacidad con la ec. (62) depende directamente de la validez de la ecuación de estado utilizada en dicho cálculo.

Para determinar los valores de las constantes en una ecuación de estado apropiada debe tenerse una gran cantidad de datos experimentales y alguna base teórica para predecir las propiedades volumétricas y en un caso típico es poca la información que se tiene al respecto. Existen datos reales para las sustancias más comunes pero éstas constituyen sólo una pequeña fracción de su total. Los datos volumétricos reales son escasos aún para mezclas binarias y son raros para las que contienen más de dos componentes. Considerando a mezclas ternarias (o de más componentes), cuyo número es prácticamente infinito, es claro que nunca se tendrán sufi-

Solución Ideal.

Se ha mostrado repetidamente que una descripción cuantitativa de un hecho natural puede lograrse, la mayoría de las veces, idealizando ese fenómeno, es decir, estableciendo un modelo físico o matemático simplificado el cual describa el comportamiento esencial sin considerar detalles. El fenómeno se relaciona con el modelo idealizado mediante varios -- términos de corrección que lo interpretan físicamente y en algunas ocasiones pueden describir cuantitativamente los detalles que no fueron considerados en el proceso de idealización.

Una solución ideal líquida es aquella en donde a presión y temperatura constantes la fugacidad de cada componente es proporcional a alguna medida de su concentración que usualmente es la fracción mol. Esto es, a temperatura y presión constantes, para cualquier componente i en una solución ideal se cumple que:

$$f_i^L = R_i x_i \quad (66)$$

donde el índice L se refiere a la fase líquida y R_i es una constante de proporcionalidad dependiente de la temperatura

y la presión pero no de la composición. Si la ec. (66) es válida para el rango total de composiciones (desde $x_i = 0$ hasta $x_i = 1$) la solución es ideal en el sentido de la ley de Rault. Para una solución tal, a $x_i = 1$ se tiene que la constante de proporcionalidad R_i es igual a la fugacidad del líquido puro i a la temperatura de la solución. La fugacidad en el estado estándar de un líquido puro i a la -- temperatura del sistema, generalmente es tomada como la presión de saturación P_i^S del componente i puro. En este caso, si las fugacidades se hacen iguales a las presiones parciales se obtiene la relación conocida como ley de Rault:

$$P_i = P_i^S x_i$$

6

$$P_{y_i} = P_i^S x_i$$

Funciones Exceso.

Estas funciones son propiedades termodinámicas de solu ciones las cuales están en exceso respecto a aquellas que -- tendría una solución ideal a las mismas condiciones de temperatura, presión y composición. En una solución ideal todas las funciones exceso son igual a cero. La energía de --

Gibbs en exceso, por ejemplo, está definida por:

$$G^E = G(\text{sol. real a } T, P \text{ y } x) - G(\text{sol. ideal a las mismas } T, P \text{ y } x) \quad (67)$$

Relaciones similares a la ec. (67) son válidas para el volumen V^E , la entropía S^E , la entalpía H^E , energía interna U^E y la energía de Helmholtz A^E , todas en exceso. Las relaciones entre las funciones exceso son exactamente las mismas que las relaciones entre las funciones totales:

$$H^E = U^E - PV^E$$

$$G^E = H^E - TS^E$$

$$A^E = U^E - TS^E$$

También, las derivadas parciales de las funciones extensivas en exceso son análogas a las de las funciones totales.

$$\left(\frac{\delta G^E}{\delta T} \right)_{P, X} = -S^E$$

$$\left(\frac{\delta G^E / \delta T}{\delta T} \right)_{P, X} = -\frac{H^E}{T^2}$$

$$\left(\frac{\delta G^E}{\delta P} \right)_{T, X} = V^E$$

Las funciones exceso pueden ser positivas o negativas,

cuando la energía de Gibbs en exceso de una solución es mayor que cero se dice que la solución presenta una desviación positiva de la idealidad, mientras que si es menor que cero la desviación de la idealidad es negativa.

Las funciones parciales en exceso son definidas de una forma completamente análoga a la utilizada para las propiedades termodinámicas molares parciales. Si M es una propiedad termodinámica extensiva, entonces \bar{m}_i , la molar parcial de M respecto al componente i está definida por:

$$\bar{m}_i = \left(\frac{\delta M}{\delta n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

donde n_i es el número de moles de i y el subíndice j indica que el número de moles de todos los componentes, exceptuando a i , se mantiene constante.

Similarmente:

$$m_i^E = \left(\frac{\delta M^E}{\delta n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

Por el teorema de Euler:

$$M = \sum_i n_i m_i$$

y se tiene que:

$$M^E = \sum_i n_i \bar{m}_i^E \quad (68)$$

Para la termodinámica del equilibrio de fases la propiedad parcial en exceso más usada es la energía de Gibbs, la cual está relacionada directamente con el coeficiente de actividad y se definirá enseguida.

g) Actividad y Coeficiente de Actividad.

La actividad "a" del componente i a temperatura, composición y presión determinadas, está definida como la relación de la fugacidad de i en esas condiciones, a la fugacidad de i en el estado estándar, el cual tiene la misma temperatura de la mezcla y una presión y composición fijadas arbitrariamente. Esto es:

$$a_i(T, P, X) = \frac{f_i(T, P, X)}{f_i(T, P^\circ, X^\circ)}, \quad a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (69)$$

donde p° y x° son, respectivamente, la presión y la composición especificadas.

El coeficiente de actividad γ_i es la relación de la ac

tividad a alguna medida conveniente de la concentración de i , la cual es usualmente la fracción mol x_i .

$$\gamma_i^1 = \frac{a_i}{x_i} \quad (70)$$

Sustituyendo a_i de la ec. (69) en la ec. (70) se tiene:

$$\gamma_i^1 = \frac{f_i}{f_i^0 x_i} \quad (71)$$

La relación entre la energía parcial de Gibbs en exceso y el coeficiente de actividad se obtiene recordando la definición de fugacidad. A temperatura y presión constantes, para un componente i en solución:

$$\bar{g}_i(\text{real}) - \bar{g}_i(\text{ideal}) = RT \ln f_i(\text{real}) - f_i(\text{ideal}) \quad (72)$$

Si se introduce la función parcial en exceso g_i^E diferenciando la ec. (67) se tiene:

$$\bar{g}_i^E = \bar{g}_i(\text{real}) - \bar{g}_i(\text{ideal}) \quad (73)$$

sustituyendo la ec. (73) en la ec. (72):

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{f_i(\text{real})}{f_i(\text{ideal})} \quad (74)$$

de la ec. (71) se obtiene:

$$f_i = \gamma_i f_i^{\circ} x_i$$

y como

$$f_{i(\text{ideal})} = x_i f_i^{\circ}$$

se ve que para una solución ideal el coeficiente de actividad γ_i es igual a 1.

Sustituyendo f_i y $f_{i(\text{ideal})}$ en la ec. (74):

$$-g_i^E = RT \ln \frac{\gamma_i f_i x_i}{f_i^{\circ} x_i}$$

y así:

$$-g_i^E = RT \ln \gamma_i \tag{75}$$

Si se sustituye la ec. (68) en la ec. (75) se obtiene por último:

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \tag{76}$$

donde g^E es la energía molar de Gibbs en exceso.

Como se ha visto, la ecuación básica del equilibrio en

tre dos fases α y β , que se encuentran en contacto y a la misma temperatura, es igualdad de fugacidades, ec. (34); así, para cualquier componente i en equilibrio se cumple:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta$$

si α denota la fase vapor V y β la fase líquida L:

$$f_i^V = f_i^L \quad (77)$$

Recordando la definición del coeficiente de fugacidad

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

se tiene que:

$$f_i^V = \phi_i Y_i P \quad (78)$$

y de la ec. (71):

$$f_i^L = \gamma_i^L x_i f_i^0 \quad (79)$$

Iguando las fugacidades:

$$\phi_i Y_i P = \gamma_i^L x_i f_i^0 \quad (80)$$

donde f_i^0 es la fugacidad del componente i en el estado estándar.

La fugacidad del componente i en la fase vapor está en función del coeficiente de fugacidad ϕ_i , de la presión P y de la fracción mol y_i ; la fugacidad de i en la fase líquida es una función del coeficiente de actividad γ_i , de la fugacidad en el estado estándar f_i^0 y de la fracción mol x_i .

Así la ec. (80) proporciona la igualdad de fugacidades como criterio de equilibrio en términos del coeficiente de fugacidad para el componente en el estado de vapor y el coeficiente de actividad del componente en el estado líquido.

Constante de Equilibrio.

La constante de equilibrio K_i del componente i , el cual se encuentra distribuido en las fases líquida y vapor, se define como:

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} \quad (81)$$

donde y_i = fracción mol del componente i en la fase vapor,

VII - CALCOLO DE LA CONSTANTE DE
EQUILIBRIO FISICO

y x_i = fracción mol del componente i en la fase líquida.

Introduciendo a K en la ec. (80) se tiene, por último, a la relación de equilibrio como una función de las cantidades termodinámicas: ϕ_i , γ_i , f_i° y P

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

(82)

III.1.a) METODO DE K.C. CHAO Y J.D. SEADER.

Por este método se obtiene una correlación general del equilibrio líquido-vapor para mezclas de hidrocarburos.

La relación de equilibrio, K , se calcula mediante una combinación de tres factores:

$$K = \frac{U^{\circ} \gamma^i}{\phi}$$

U es una propiedad del componente líquido puro. Los parámetros necesarios en esta ecuación se determinan especialmente para los componentes muy ligeros. El coeficiente de fugacidad ϕ en la fase vapor se calcula con la ecuación de estado de Redlich y Kwong. La correlación se presenta en forma de un conjunto de ecuaciones las cuales son especialmente adecuadas para resolverse con una computadora digital.

La correlación se aplica a diversos tipos de hidrocarburos incluyendo parafinas, olefinas, aromáticos y naftenos; también a hidrógeno y mezclas de hidrocarburos. Ha sido probada con una gran serie de datos de mezclas de esos componentes, que se tomaron de la literatura.

Debido a la creciente importancia en la industria, de mezclas formadas por parafinas, olefinas, aromáticos, naftenos y gases inertes, Chao y Seader desarrollaron una correlación generalizada la cual puede aplicarse a todos los componentes de estas mezclas.

Descripción de la Correlación.

La relación de equilibrio K_i del componente i en una mezcla, es calculada mediante la ecuación (83) que es la combinación de tres cantidades termodinámicas rigurosamente definidas:

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} = U_i^{\circ} \frac{\gamma_i}{\phi_i} \quad (83)$$

donde

$$U_i^{\circ} = \frac{f_i^{\circ}}{P}$$

La cantidad U° es una propiedad del componente puro y puede correlacionarse con los principios de los estados correspondientes. El coeficiente de actividad γ usualmente se expresa en términos de la ec. de van Laar o de una --

ecuación del tipo de la Margules. La ecuación de Hildebrand, que pertenece al tipo de val Laar, se usa en este caso. La ecuación de estado utilizada para ϕ es la de Redlich y -- Kwong, ya que produce resultados satisfactorios en un amplio rango de condiciones.

Coeficiente de Fugacidad para el Componente Líquido Pu ro.

Esta cantidad es una propiedad termodinámica bien definida bajo condiciones donde el componente puro exista en estado líquido, por lo que puede calcularse mediante correlaciones generalizadas que estén en términos de la presión y la temperatura reducida. En condiciones donde el componen-te no exista como líquido puro, la cantidad \mathcal{U}°_1 se vuelve hipotética y tienen que usarse correlaciones diferentes.

La extensión del coeficiente de fugacidad del líquido- se relaciona con los trabajos de Pitzer acerca de la modificación del principio de los estados correspondie... Se - seleccionó esta forma porque presenta una ecuación algebraíca simple. Así, \mathcal{U}° está dado por:

$$\log \mathcal{U}^{\circ} = \log \mathcal{U}^{(0)} + w \log \mathcal{U}^{(1)} \quad (84)$$

$\nu^{(0)}$ = coeficiente de fugacidad del fluido simple en el -- estado líquido.

$\nu^{(1)}$ = factor de corrección del coeficiente de fugacidad.

w = factor acéntrico.

El primer término del lado derecho ($\nu^{(0)}$), da el -- coeficiente de fugacidad del fluido simple caracterizado por un valor 0 del factor acéntrico. El segundo término es un -- factor de corrección, de acuerdo a las desviaciones de los -- fluidos reales de los fluidos simples.

Las dos cantidades $\nu^{(0)}$ y $\nu^{(1)}$ son dependientes sólo de la presión y de la temperatura reducidas. $\nu^{(0)}$ está -- dado por:

$$\begin{aligned} \log \nu^{(0)} = & A_0 + A_1 / T_r + A_2 T_r + A_3 T_r^2 + A_4 T_r^3 \\ & + (A_5 + A_6 T_r + A_7 T_r^2) P_r + (A_8 + A_9 T_r) P_r^2 \\ & - \log P_r \end{aligned}$$

(85)

la cantidad $\nu^{(1)}$ está definida por:

$$\begin{aligned} \log \nu^{(1)} = & -4.23893 + 8.65808 T_r - 1.22060/T_r \\ & -3.1524 T_r^2 -0.025 (P_r-0.5) \end{aligned} \quad (86)$$

donde $Tr = \text{temperatura reducida} = T/T_c$ y

$Pr = \text{presión reducida} = P/P_c$.

Los coeficientes en la ec. (85) aparecen en la tabla 1.

Para metano e hidrógeno, la temperatura usual de interés está muy arriba de sus puntos críticos, correspondiendo a valores excepcionalmente altos de temperatura reducida. Bajo estas condiciones se puede aplicar la ec. (85) con los coeficientes especiales que aparecen en la tabla 1. El valor de w para estos dos componentes se toma como cero.

| | FLUIDOS SIMPLES | METANO | HIDROGENO |
|-------|-----------------|-----------|------------|
| A_0 | 5.75748 | 2.43840 | 1.96718 |
| A_1 | - 3.01761 | - 2.24550 | 1.02972 |
| A_2 | - 4.98500 | - 0.34084 | - 0.054009 |
| A_3 | 2.02299 | 0.00212 | 0.0005288 |
| A_4 | 0 | - 0.00223 | 0 |
| A_5 | 0.08427 | 0.10486 | 0.008585 |
| A_6 | 0.26667 | - 0.03691 | 0 |
| A_7 | - 0.31138 | 0 | 0 |
| A_8 | - 0.02655 | 0 | 0 |
| A_9 | 0.02883 | 0 | 0 |

TABLA 1

En general, con el objeto de determinar el coeficiente de fugacidad U^0 , deben conocerse tres constantes para cada componente: presión crítica, P_c ; temperatura crítica, T_c ; y el factor acéntrico, w .

Coefficiente de Actividad en una Solución Líquida.

En esta correlación las soluciones líquidas de hidrocarburos se consideran como soluciones regulares, las cuales se caracterizan porque su exceso de entropía es igual a cero. - Cualquier comportamiento no ideal se debe solamente al calor de solución.

La siguiente ecuación, propuesta por Hildebrand, se usa en este trabajo:

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i (\delta_i - \bar{\delta})^2}{RT} \quad (87)$$

La ec. (87) requiere dos constantes para cada componente: el parámetro de solubilidad δ_i y el volumen molar líquido V_i .

La cantidad $\bar{\delta}$ es un valor promedio del parámetro de solubilidad de la solución:

$$\bar{\delta} = \frac{\sum x_i V_i \delta_i}{\sum x_i V_i} \quad (88)$$

x_i = fracción mol de i en la fase líquida.

Los valores de δ_i y V_i fueron determinados con datos experimentales del equilibrio. El desarrollo de las relaciones

nes para estas cantidades se hace posteriormente.

Coeficiente de fugacidad en una Mezcla en Estado de Vapor.

La ecuación de estado utilizada para el cálculo del -- coeficiente de fugacidad en mezclas en estado de vapor es -- la ecuación de Redlich y Kwong, la cual requiere dos cons-- tantes para cada componente y están directamente relaciona-- das con la presión crítica. La ecuación es la siguiente:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A^2}{B} \cdot \frac{h}{1+h}$$

(89)

Y

$$h = \frac{BP}{Z}$$

z = factor de compresibilidad.

$$A = \sum_i Y_i A_i$$

$$A_i = \left(0.4278 \frac{T_{c_i}^{2.5}}{P_{c_i} T_{c_i}^{2.5}} \right)^{0.5}$$

$$B = \sum_i Y_i B_i$$

$$B_i = 0.0867 \frac{T_{c_i}}{P_{c_i}^{0.5}}$$

h : es un factor de densidad.

y_i : fracción mol de i en la fase vapor.

El coeficiente de fugacidad ϕ se deriva en términos del factor de compresibilidad:

$$\ln \phi_i = (Z - 1) \frac{B_i}{B} - \ln(Z - BP) - \frac{A^2}{B} \left[2 \frac{A_i}{A} - \frac{B_i}{B} \right] \cdot \ln \left(1 + \frac{BP}{Z} \right) \quad (90)$$

No puede esperarse gran exactitud de una ecuación de estado que tenga dos constantes, y la ec. de Redlich y Kwong no es la excepción. Sin embargo, el coeficiente de fugacidad calculado a partir de esa ecuación está de acuerdo con el calculado con la ecuación de Benedict-Webb y Rubin, en condiciones especificadas en la siguiente sección. Esto se debe a que la ec. de Redlich y Kwong se usa aquí sólo para calcular las propiedades de la fase vapor.

El coeficiente de fugacidad calculado con esta ecuación tiende a ser menos confiable cuando la presión se incrementa y se acerca a la presión crítica de la mezcla.

Restricciones.

La correlación ha sido probada con una gran cantidad de

datos experimentales recopilados. Los resultados muestran que la correlación no es válida fuera del rango de condiciones especificado enseguida. El promedio de desviación dentro de este rango se presenta en la tabla 2.

a) Para hidrocarburos (excepto metano):

Temperatura reducida: 0.5 a 1.3, basada en la temperatura crítica del componente puro.

Presión: hasta 2000 lb/in^2 abs., pero que no exceda -- 0.8 de la presión crítica del sistema, aproximadamente.

b) para gases ligeros: - hidrógeno y metano.

Temperatura: desde -100°F hasta aproximadamente 0.93 - de la temperatura pseudoreducida de la mezcla líquida en -- equilibrio, pero que no exceda 500°F . La temperatura pseudoreducida se basa en el promedio molar de la temperatura crítica de los componentes.

Presión hasta 8000 lb/in^2 abs.

Concentración: hasta aproximadamente 20% en mol de -- otros gases disueltos en el líquido.

Comparación de la correlación con los datos experimentales y con la ec. de BWR.

| COMPONENTE | % ABSOLUTO DE DESVIACION CORRELACION CHAO Y SEADER | ECUACION BWR |
|------------|--|-----------------|
| Parafines: | | |
| Metano | 8.9 | 5.2 |
| Etano | 9.2 | 10.2 |
| Propano | 6.8 | 7.5 |
| i-Butano | 5.4 | 4.8 |
| n-Butano | 7.1 | 7.2 |
| i-Pentano | 3.4 | 3.8 |
| n-Pentano | 9.6 | 8.8 |
| n-Hexano | 8.3 | 5.3 |
| n-Heptano | 8.3 | 11.3 |
| Olefinas: | | |
| Etileno | 10.8 | 11.0 |
| Propileno | 5.3 | 3.4 |
| i-Butileno | 3.8 | 3.8 |
| TOTAL | 7.9 | 7.7 |

TABLA 2

Significado relativo de U_i^0 , γ_i y ϕ_i .

Para aplicar la correlación es conveniente entender el significado relativo de estos tres factores, bajo diversas condiciones.

El coeficiente de fugacidad del líquido puro U^0 refleja los efectos de la presión, de la temperatura y del t_i

po de componente. Toma el valor de K ideal, es decir, su valor es idéntico al de K , cuando la mezcla en estado de vapor es ideal, y la solución líquida también es ideal.

El coeficiente de fugacidad en la mezcla ϕ_i tiene -- siempre un valor cercano a la unidad a presiones suficientemente bajas. Cuando la presión se incrementa, decrece marcadamente para componentes pesados, sin embargo, para gases ligeros, cambia sólo ligeramente.

El coeficiente de actividad γ_i para la solución líquida, tiende a la unidad para compuestos que están presentes en una concentración elevada.

El valor de K del propano en un sistema hidrógeno-propano es típico de un componente pesado. Como la solución líquida consiste casi totalmente de propano, su coeficiente de actividad es cercano a la unidad. Entonces, K es aproximadamente igual a V^o / ϕ .

El efecto del coeficiente de actividad sobre el valor de K para componentes ligeros es ejemplificado en el caso del metano. La tabla 3 muestra valores de K calculados y valores experimentales para metano en varias mezclas bina--

rias a una temperatura y presión determinadas. La gran diferencia entre los dos valores se debe, principalmente, a las variaciones en los coeficientes de actividad.

TABLA 3

Valores de K para metano en varios disolventes a 150°F y 800 lb/in² abs.

| DISOLVENTE | K EXPERIMENTAL | K CORRELACION | % DESVIACION |
|------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| n-Butano | 3.53 | 3.69 | 4.5 |
| n-Pentano | 4.00 | 3.98 | - 0.5 |
| n-Heptano | 4.59 | 4.41 | - 3.9 |
| n-Decano | 4.79 | 4.87 | 0.9 |
| Benceno | 8.30 | 8.15 | - 1.8 |
| Tolueno | 7.20 | 7.23 | 0.3 |
| Ciclopentano | 5.85 | 5.25 | -10.3 |
| Ciclohexano | 6.53 | 5.49 | -15.8 |
| Metilciclohexano | 5.75 | 4.91 | -14.6 |

Desarrollo de las correlaciones.

Desarrollo empírico de las ecuaciones de Hildebrand.

Las constantes requeridas en la ecuación de Hildebrand están definidas en término de las propiedades del componente puro. El parámetro de solubilidad está definido como la raíz cuadrada de una densidad de energía:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_v}{V} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(91)

E_v : energía de vaporización.

V : volumen molar del líquido.

Prausnitz, Edmister y Chao demostraron la aplicabilidad de esta ecuación en soluciones de hidrocarburos. El parámetro de solubilidad y el volumen molar son funciones de la temperatura. En el trabajo de Chao y Seader se encontró -- que no es apreciable la pérdida de exactitud si las cantidades δ y V son consideradas como constantes características de un componente. Además, esta simplificación asegura que el exceso de energía libre sea independiente de la temperatura, como se requiere para eliminar el exceso de entropía en una solución regular.

Así, cuando se asume una solución regular, es posible evaluar las propiedades V y δ de todos los componentes a una temperatura de referencia, la cual se tomó como 25°C.

Esta consideración no puede aplicarse para determinar las constantes δ y V para gases ligeros, como metano, propano y etileno. Para estas sustancias, la temperatura de 25°C es superior a la temperatura crítica o está muy cercana a ella.

Las constantes para los componentes ligeros fueron tratadas como parámetros empíricos determinados de los datos experimentales. La forma usada en este método difiere principalmente en que V es tomado como volumen molar parcial; sólo δ fue determinada de los datos.

Para metano, etano y etileno los volúmenes parciales fueron tomados de las recopilaciones de Hildebrand y Scott. El valor para el hidrógeno se tomó de los trabajos de - - - Lachowicz. La ligera variación del volumen parcial con el disolvente, composición y presión fue despreciada debido a la falta de datos; en lugar de esto, se usa un valor representativo.

El parámetro de solubilidad para componentes ligeros fue determinado para mejorar el valor de K en mezclas de hidrocarburos de diversos tipos y bajo un amplio rango de condiciones de temperatura y presión. El procedimiento fue el siguiente:

Rearreglando la ecuación (83) se tiene:

$$v_i^o = K_i \frac{\phi_i}{\delta_i}$$

(83-a)

Sacando logaritmos a la ec. (83-a) y combinando con la ec. (87):

$$\ln U_{ijk}^{\circ} = \ln \phi_{ijk} + \ln K_{ijk} - \frac{V_i U_{jk}^2 (\delta_i - \delta_j)^2}{RT_k}$$

donde

$$U_i = \frac{X_i V_i}{\sum_j X_j V_j} = \text{fracción del volumen del componente } i \text{ en la solución líquida} \quad (92)$$

La expresión para el coeficiente de actividad se ha reducido a una forma más adecuada para mezclas binarias.

δ_i denota al parámetro de solubilidad del componente ligero (soluta) que se está determinando, y δ_j el valor para el disolvente que ha sido calculado de acuerdo a la ec. (91). Todas las cantidades de la ec. (10), excepto U_{ijk}° y δ_i , pueden calcularse de datos experimentales del equilibrio líquido-vapor.

Como U_{ijk}° depende sólo de la temperatura y de la presión, todas las U_i° a las mismas condiciones, deberían ser iguales, si las relaciones teóricas son exactas y los datos experimentales precisos. Así se seleccionó el valor de δ_i . Matemáticamente éste puede considerarse como un problema de mínimos cuadrados. Esto significa que la canti

dad siguiente es minimizada:

$$S = \sum_k \sum_j (\ln v_{ijk}^{\circ} - \bar{v}_{ik}^{\circ})^2 \quad (93)$$

donde

$$\bar{v}_{ik}^{\circ} = \frac{1}{n_k} \sum_j \ln v_{ijk}^{\circ}$$

Sustituyendo la ecuación (92) en la ec. (93) y determinando el valor de δ_i correspondiente al mínimo valor de S,

cuando $\frac{\delta \delta}{\delta \delta_i} = 0$:

$$\frac{\delta \delta}{\delta \delta_i} = -4 \sum_k \sum_j \left[\frac{v_i v_{ik}^2 (\delta_i - \delta_j)}{RT_k} - \frac{1}{n_k} \sum_j \left\{ \frac{v_i v_{jk} (\delta_i - \delta_j)}{RT_k} \right\} \right]$$

$$\left[\ln \phi_{ijk} + \ln K_{ijk} - \frac{v_i v_{jk}^2 (\delta_i - \delta_j)^2}{RT_k} \right]$$

$$- \frac{1}{n_k} \sum \left\{ \ln \phi_{ijk} + \ln K_{ijk} - \frac{v_i v_{jk}^2 (\delta_i - \delta_j)}{RT_k} \right\} = 0$$

(94)

Esta es una ecuación en δ_i . Cada vez que se resuelve esta ecuación se obtiene el parámetro de solubilidad que

caracteriza mejor el comportamiento de solubilidad de un componente ligero en particular, bajo todas las condiciones investigadas.

Se recopiló una gran colección de datos experimentales para la determinación del parámetro de solubilidad del hi--drógeno, metano y etano, de acuerdo a este procedimiento.

El parámetro de solubilidad determinado para etano fue ligeramente ajustado para que quedara dentro de la curva para parafinas normales. Esta curva fue usada entonces para determinar el valor para el propano. Los volúmenes molares se hicieron uniformes de la misma manera.

La falta de datos del etileno en disolventes de varios tipos, hace imposible determinar sus parámetros de solubilidad con este procedimiento. El valor para las olefinas li-geras fue obtenido por extrapolación siguiendo la tendencia de las parafinas, por lo que estos valores están sujetos a incertidumbre.

La exactitud de la ecuación de Hildebrand no es sufi--ciente para diferenciar entre el comportamiento de isómeros homólogos en solución. El parámetro de solubilidad de para

finas isómeras es considerado igual al de la parafina normal, y los isómeros de olefinas iguales a los de 1-olefinas.

Extensión de la Correlación generalizada para U° .

Los datos de la literatura sobre equilibrio vapor-líquido en mezclas de hidrocarburos, fueron procesados para determinar los valores de U° de acuerdo a la ec. (83-a).

Los valores obtenidos son consistentes con las correlaciones generalizadas, tales como la de Curl y Pitzer, en las condiciones donde se aplica dicha correlación.

Estuvieron disponibles extensos datos de parafinas normales, incluyendo etano, propano, n-butano, n-heptano y n-decano. Estos componentes forman un rango considerable de valores del factor acéntrico. Los valores de U° determinados para estos componentes fueron usados para ampliar la correlación de Curl y Pitzer para U° .

El ajuste de los valores de $U^{(1)}$ con una función aproximada, fue simplificado por la observación que $U^{(1)}$ es solo débilmente dependiente de la presión. Curl y Pitzer tabularon valores de $\log U^{(1)}$ y, dentro de un rango desde ± 0.02 de 5.0 y hasta ± 0.05 de 9.0 de la presión reducida,

ajustaron con un coeficiente lineal de presión, el cual es independiente de la presión, ésto es:

$$\log U^{(1)}_{Pr = 0.6} - 0.025 (Pr - 0.6) \quad (95)$$

El mismo término dependiente de la presión fue entonces aplicado, a otras temperaturas de las de los valores tabulados por Pitzer.

Los valores de $U^{(1)}$ a presión reducida igual a 0.6, fueron correlacionados con una función de la temperatura -- por la ec. (86). Los valores tabulados a temperaturas reducidas de 0.8 a 1.0 se incluyeron en la correlación. La combinación de esta función de la temperatura con el término de la presión dado en la ec. (95) produce la expresión completa de la ec. (86).

Por cada valor de U^0 obtenido a partir de los datos experimentales, se calculó con la ec. (84), un valor correspondiente de $U^{(0)}$; el valor de $U^{(1)}$ necesario está dado por la ec. (86) a la Tr y Pr especificadas. Los valores de $U^{(0)}$ obtenidos así, se correlacionaron con la función -- que da la ec. (85).

Para determinar los mejores valores de los coeficientes de la ec. (85), se empleó un procedimiento que depende del criterio de mínimos cuadrados. El cálculo usa los valores de $U^{(0)}$ tabulados por Curl y Pitzer a Tr de 0.8 hasta 0.95.

Los valores de $U^{(0)}$ obtenidos experimentalmente se usaron a temperaturas arriba y abajo de ese rango. Esto se hizo para etano, propano, n-heptano y n-decano.

El desarrollo de la correlación para metano e hidrógeno fue relativamente simple. Los datos experimentales fueron procesados de acuerdo a la ec. (83-a), para producir valores de U^0 . Estas funciones se correlacionaron, entonces, con la función dada por la ec. (85).

Factor Acéntrico.

El factor acéntrico da una medida de la desviación del comportamiento de las sustancias respecto al de un fluido ideal simple. w es una constante para cada componente y, de acuerdo a Pitzer, está definido como:

$$w = -(1.000 + \log Pr^0) Tr = 0.7 \quad (96)$$

donde P_r^0 es la presión de vapor reducida.

El factor acéntrico utilizado en estos cálculos no fue derivado de la definición original; sino que fue determinado como un parámetro del mejor ajuste de la curva de presión de vapor por la correlación de K desarrollada. Las diferencias entre los valores de esta tabla y los obtenidos de la definición original son generalmente mínimas.

Los valores del factor acéntrico w se obtuvieron tratando los datos de presión de vapor de acuerdo a la ec.(83) como K y δ^1 son iguales a 1, se sigue que:

$$v^0 = \phi \quad (97)$$

Sacando logaritmos a ambos lados y sustituyendo la ec. (84) se tiene:

$$\log v^{(0)} + w \log v^{(1)} = \log \phi \quad (98)$$

La desviación de la igualdad es minimizada para cada

$$\omega = \frac{\sum_k \log v_k^{(1)} [\log \phi_k - \log v_k^{(0)}]}{\sum_k [\log v_k^{(1)}]^2} \quad (99)$$

donde k indica el número de datos.

El factor acéntrico determinado de esta manera mejora en cerca de 1% la exactitud en el ajuste de los datos de presión de vapor. La desviación promedio después del ajuste fue de 4.1% para 37 hidrocarburos probados.

Pruebas de la Correlación.

La correlación para obtener el valor de K presentada fue probada por Chao y Seader mediante la recopilación sistemática de datos de los valores experimentales de K que aparecen en la literatura. Se incluyeron mezclas de varios tipos, que cubren un amplio rango de condiciones. Algunas variaciones en los resultados de la correlación se deben a las condiciones, a la naturaleza de las mezclas y a la fuente de los datos.

La mayoría de los datos de la literatura reportan mezclas binarias a presiones elevadas; para recopilarlos se hizo una selección por lo que fueron tomados cuatro puntos a través de cada curva isotérmica a intervalos iguales en el logaritmo de la presión, comenzando desde las más bajas presiones hasta una presión que no excediera de 0.8 de la presión crítica de la mezcla. Los puntos seleccionados adecua

damente definieron los valores para las curvas de K.

La gran cantidad de datos experimentales que aparecen en la literatura, sobre mezclas binarias a presión atmosférica o menor, sirvieron para evaluar los coeficientes de actividad de mezclas líquidas de hidrocarburos de varios tipos. Se seleccionaron tres puntos para cada sistema a presión constante. Dos de esos puntos fueron cercanos a 0.1 de fracción mol, el tercer punto fue en la concentración -- equimolar o cercano a ella. Los tres puntos definen adecuadamente el coeficiente de actividad como función de la composición.

Para datos de mezclas de multicomponentes no se hizo una selección muy rigurosa porque los datos disponibles no definían completamente el comportamiento del sistema en el rango de condiciones investigada.

Mezclas de Parafinas Ligeras y/u Olefinas.

Las mezclas de este tipo han sido el centro de interés en los estudios de equilibrio vapor-líquido en mezclas de hidrocarburos. Los datos experimentales y las correlaciones son abundantes. En adición a la correlación presentada,

Chao y Seader compararon con los resultados de cálculos hechos en base a la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubbin (BWR), en la creencia de que esta ecuación es la más exacta de las correlaciones disponibles en la literatura. Esta -- comparación es presentada en la tabla 3 y está limitada a -- mezclas constituidas solamente de las doce parafinas y olefinas ligeras a las cuales se refieren los trabajos de Benedict. Estas incluyen parafinas desde metano hasta n-heptano y olefinas desde etileno a isobutileno.

En general, ambas correlaciones dan resultados exactos para componentes de peso molecular medio.

La restricción en la correlación para metano, en el -- sentido de que no exceda de 0.93 de la temperatura pseudoreducida de la mezcla líquida, excluye un gran número de datos de metano en hidrocarburos muy ligeros, tales como etano y propano. Aparentemente la ecuación utilizada para calcular el coeficiente de actividad del líquido no es adecuada bajo estas condiciones.

Otros Sistemas.

La correlación ajusta datos de hidrógeno con un prome-

dio de exactitud cercano a 10%. Son excepciones notables -- las mezclas de hidrógeno y etileno a bajas temperaturas, -- donde la desviación promedio es de 30%, aproximadamente. Este error puede reducirse substancialmente ajustando de manera apropiada el parámetro de solubilidad del etileno. Para hidrógeno en disolventes aromáticos, la desviación de 30% -- fue observada en tolueno a bajas temperaturas.

La desviación con los datos del metano es aproximadamente 10%, sin embargo, el metano en disolventes nafténicos produce desviaciones mayores.

El comportamiento de mezclas de hidrocarburos ligeros, incluyendo benceno y hexano, con hidrógeno a presión elevada, generalmente está bien representado por la correlación de Chao y Seader. El decano muestra gran desviación a elevadas presiones. No pudo ser probada en mezclas de hidrógeno y naftenos a altas presiones por la escasés de datos experimentales.

La correlación ajusta bien datos de mezclas de compuestos aromáticos a elevadas presiones, la única excepción, -- aparentemente, es el m-xileno en sus mezclas con benceno.-

Para aromáticos en mezclas con parafinas, también a elevadas presiones, se obtiene un buen ajuste en algunos casos, como en el caso del sistema benceno-etano, pero hay grandes desviaciones, relativamente, en otros casos, como benceno en metano, y tolueno en metano, propano y hexano.

La mayoría de los datos disponibles sobre mezclas de naftenos están a presiones atmosféricas, o inferiores. Estos datos muestran una desviación con la correlación, de 5%. Los datos de naftenos a presiones elevadas están disponibles en sus mezclas con parafinas ligeras. La correlación causa una desviación de 10%.

III.1.b) METODO DE H.G. GRAYSON Y C.W. STREED.

Cálculo del equilibrio líquido-vapor de sistemas hidrógeno-hidrocarburos a altas temperaturas y presiones.

El constante crecimiento del hidrocracking comercial - ha creado la necesidad de tener datos del equilibrio líquido-vapor de sistemas hidrógeno-hidrocarburos, en los cuales el rango del punto de ebullición comprenda desde el de metano hasta 1000°F. Los sistemas hidrocracking se encuentran casi siempre a presiones arriba de 1000 psi, y a temperaturas superiores a 600°F.

Para ampliar el rango de temperatura de la correlación de Chao y Seader en el cálculo de la constante de equilibrio K , se usaron datos experimentales de sistemas hidrógeno-hidrocarburos a altas presiones y temperaturas. Los resultados experimentales cubrieron un rango de temperatura - hasta 900°F y presión hasta 3000 psia. En el trabajo presentado por Grayson y Streed se desarrollan nuevas ecuaciones para calcular el coeficiente de fugacidad de la fase líquida, hasta 800°F, para hidrógeno, metano e hidrocarburos más pesados.

Los datos que forman la base del trabajo de Grayson y Streed fueron obtenidos en el laboratorio de investigación y desarrollo de Socony Mobil Oil Company. Ese objetivo fue proporcionar datos seguros y veraces para la ingeniería y también desarrollar estudios para procesos de hidrocracking. Para los casos considerados en este estudio, la información se trató en forma conveniente mediante cálculos por computadora electrónica.

Los datos de Socony se correlacionaron con el trabajo de Chao y Seader, el cual se basa en la relación de equilibrio K , calculada a partir de funciones termodinámicas generalizadas. Esta se aplica a una amplia variedad de hidrocarburos y no hidrocarburos, y a mezclas de hidrocarburos que contienen hidrógeno.

Los datos de Socony fueron utilizados para ampliar la correlación de Chao y Seader a una temperatura superior a 500°F , que es el límite de la correlación original.

Rango de los Estudios Experimentales.

El rango de las variables, el cual aparece en la tabla 4, es lo suficientemente amplio para cubrir la mayoría de -

las situaciones previsibles en el diseño de unidades para - hidrocracking comercial.

Datos Típicos.

Los valores de la constante de equilibrio K, usados para ampliar la correlación de Chao y Seader fueron tomados de las curvas suavizadas que resultaron de graficar los datos experimentales. Fué necesario el ajuste para eliminar los datos que se dispararon, los cuales son particularmente notables para hidrocarburos ligeros cuando están presentes en bajas concentraciones, ésto se presenta cuando la conversión es baja o la relación de hidrógeno a hidrocarburos es alta. La causa de la desviación se ha atribuido a la falta de exactitud al analizar pequeñas cantidades de hidrocarburos.

La figura 1 muestra una gráfica típica. Las curvas -- fueron dibujadas a partir de datos obtenidos a una presión de 1500 lb y en un rango de temperatura de 100° a 900°F. -- Las curvas están punteadas de 850° a 900°F porque la exactitud de los datos es incierta en este rango de temperatura.

Correlación de los Datos.



QUIMICA

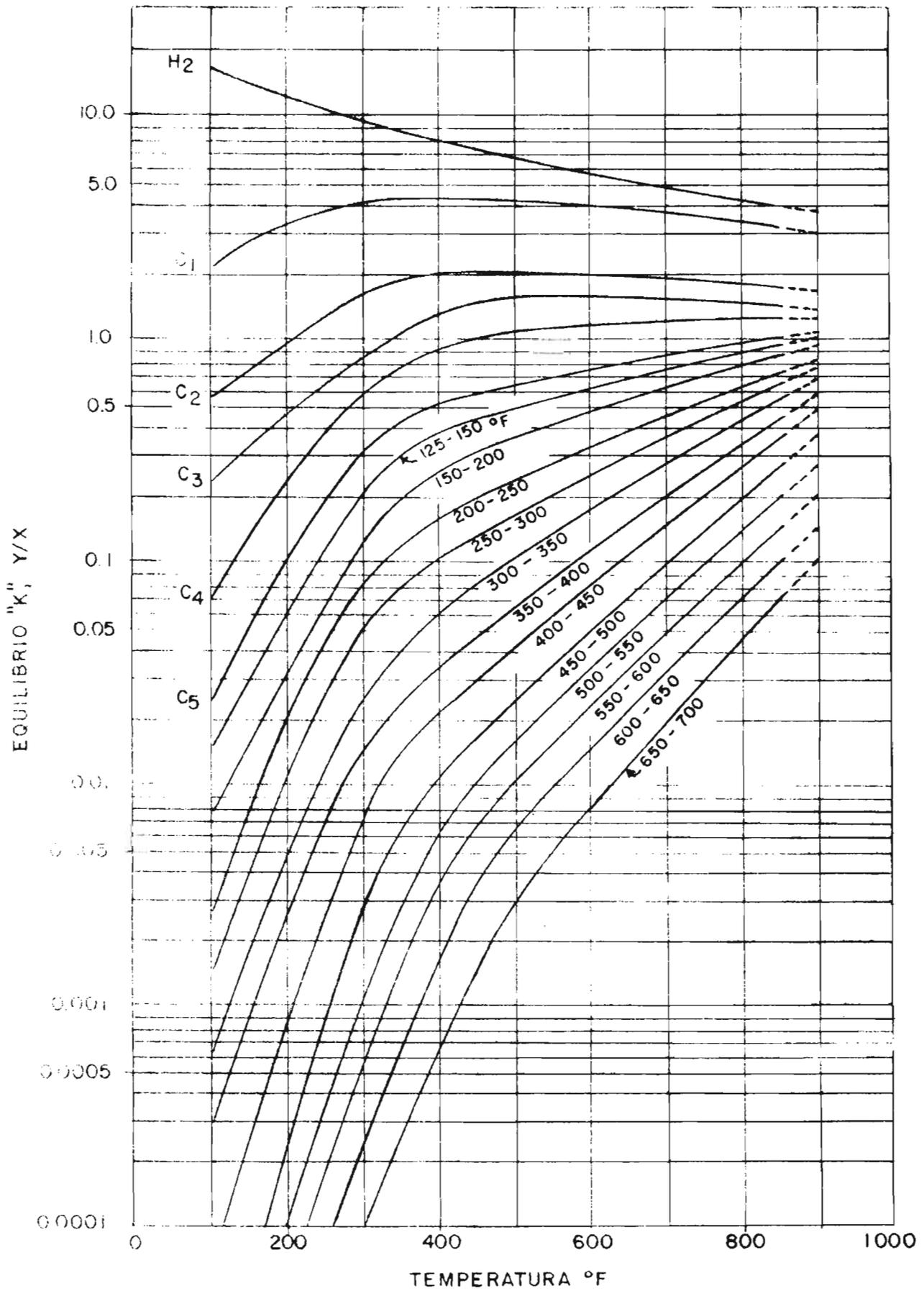


FIGURA N° 1

Bases.

Como se indicó antes, los datos de Socony se usaron para ampliar la correlación de Chao y Seader la cual, tiene como límite máximo de temperatura 500°F para sistemas con hidrógeno, y es apreciablemente más bajo que el límite de los datos de Socony, 900°F. Este método correlaciona datos de mezclas hidrógeno-hidrocarburos a presiones hasta de 8000 psi por lo que es razonable aplicarlo a los nuevos datos a altas temperaturas.

En la correlación de Chao y Seader, los valores de K se calculan mediante una combinación de tres factores:

$$K = \frac{Y}{X} = \frac{U^{\circ} \gamma}{\phi}$$

U° es el coeficiente de fugacidad de un componente en la fase líquida. γ es el coeficiente de actividad de ese componente en la mezcla líquida y ϕ es el coeficiente de fugacidad del componente en la mezcla vapor.

U° es una propiedad termodinámica bien definida en condiciones donde el componente existe como líquido. En condiciones donde el componente no puede existir como líquido puro, pero está disuelto en la fase líquida del sistema-

ν° se vuelve hipotético. La región hipotética existe -- cuando la temperatura del sistema se encuentra arriba de la temperatura crítica del componente, o cuando la presión del sistema es inferior a la presión de vapor del componente. -- Una correlación para calcular el coeficiente de fugacidad -- en la región hipotética fue desarrollada por Chao y Seader, a partir de datos experimentales del equilibrio líquido-vapor obtenidos a presiones moderadas.

Los límites superiores en la correlación de Chao y Seader para el coeficiente de fugacidad del líquido, ν° son:

1. hidrógeno y metano: 500°F.
2. otros hidrocarburos: temperatura reducida (T/T_c) -- de 1.3 (equivalente, por ejemplo, a 225°F para etano y 370°F para n-octano).

La mayor parte del trabajo de Grayson y Streed involucra una extensión en la correlación para el coeficiente de fugacidad del líquido a 900°F. Las relaciones para los coeficientes de actividad del líquido, γ^l , y de fugacidad -- del vapor, ϕ , no se discuten en el trabajo de Grayson. -- Los coeficientes de actividad del líquido fueron calculados

de la ecuación de Hildebrand (87), suponiendo soluciones líquidas regulares. Como se indicó oportunamente, una solución regular líquida es aquella en la cual la no idealidad se debe enteramente al calor de mezcla. Las propiedades de soluciones de fluidos no polares, como los hidrocarburos, están representadas, aproximadamente por ecuaciones para soluciones regulares. El coeficiente de fugacidad se calculó a partir de la ecuación de estado de Redlich y Kwong.

Cálculo de los coeficientes de fugacidad para líquido.

La determinación de los coeficientes de fugacidad para líquidos involucra la ec. (83) en la forma de la ec. (83-a):

$$V^o = \frac{K \phi}{\delta^1}$$

Los valores usados en la ec. (83-a) fueron los de K -- ajustados, y los de ϕ y δ^1 se calcularon de las ecuaciones de Redlich y Kwong e Hildebrand, respectivamente.

Con objeto de calcular el coeficiente de fugacidad -- (ec. 83-a) fue necesario estimar las siguientes propiedades para las mezclas experimentales, las cuales estaban constituidas por fracciones del petróleo:

- a) Temperatura crítica, T_{c_i} ; $^{\circ}R$,
- b) Presión crítica; P_{c_i} ; psia,
- c) Peso molecular, MW ,
- d) Densidad relativa; 60/60,
- e) Calor latente, ΔH ; cal/g-mol,
- f) Volumen molar líquido , $25^{\circ}C$, V ; ml/g-mol,
- g) Parámetro de solubilidad, δ ; $(\text{cal/ml})^{1/2}$,
- h) Factor acéntrico, w .

Los puntos de la a) a la f) se estimaron a partir de las correlaciones disponibles. El parámetro de solubilidad,

δ , usado en el cálculo del coeficiente de actividad de un componente en la solución líquida fue estimado de la ec. (100):

$$\delta = \left(\frac{\Delta H - RT}{V} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(100)

La ec. (100) se utilizó solamente para fracciones de petróleo, porque los valores de δ para 45 componentes puros los proporcionó el trabajo de Chao y Seader, lo mismo que los valores del factor acéntrico, w .

El valor de w para cada fracción fue calculado de la -

ecuación de Edmister:

$$w = \frac{3}{7} \left[\frac{\log \frac{P_c}{14.7}}{\frac{T_c}{T_b} - 1.0} \right] - 1 \quad (101)$$

T_b = punto normal de ebullición ($^{\circ}R$)

El factor acéntrico es una medida de la desviación de las sustancias "reales" respecto a un fluido simple idealizado.

Para calcular el coeficiente de fugacidad del líquido, U^0 , se hizo, con computadora, una corrida de un flash -- con cada una de las corrientes experimentales, usando valores ajustados de K para cada condición de temperatura y presión, para las cuales se deseaba el valor del coeficiente de fugacidad. Las composiciones del vapor y líquido determinadas mediante el cálculo del flash, se utilizaron para obtener los valores de ϕ y γ para cada componente en la mezcla; ϕ depende de la composición del vapor y γ depende de la del líquido.

Los valores del coeficiente de fugacidad del líquido se calcularon, entonces, usando la ec. (83-a), para compo--

nentes puros y para fracciones, a temperaturas desde 100° - hasta 900°F y presión de 1500 a 3000 psia.

Correlación para el Coeficiente de fugacidad del líquido.

General.-

La correlación de Chao y Seader para \mathcal{U}° fue desarrollada de acuerdo a los trabajos de Curl y Pitzer, modificando la forma del principio de los estados correspondientes.- La ecuación es:

$$\log \mathcal{U}^{\circ} = \log \mathcal{U}^{(0)} + w \log \mathcal{U}^{(1)} \quad (102)$$

El primer término en el lado derecho representa el coeficiente de fugacidad de un fluido simple. El segundo término es una corrección por la desviación de las propiedades de un fluido real respecto a las de un fluido simple.

La cantidad $\mathcal{U}^{(0)}$ depende sólo de la temperatura y presión reducidas, y está dada, según Chao y Seader, por la siguiente función:

$$\begin{aligned} \log \mathcal{U}^{(0)} = & A_0 + A_1/T_r + A_2 T_r + A_3 T_r^2 + A_4 T_r^3 + \\ & (A_5 + A_6 T_r + A_7 T_r^2) P_r + (A_8 + A_9 T_r) P_r^2 \\ & - \log P_r \end{aligned} \quad (103)$$

RANGO DE LAS VARIABLES ESTUDIADAS.

| | |
|--|------------------|
| PRESION, PSIA | 500 - 3000 |
| TEMPERATURA, °F | 100, y 600 - 900 |
| RELACION MOLAR H ₂ /HIDROCARBUROS | 4.6 - 5.5 |

Tabla 4

COEFICIENTES PARA LA ECUACION 103

| | <u>FLUIDOS SIMPLES</u> | <u>METANO</u> | <u>HIDROGENO</u> |
|----------------|------------------------|---------------|------------------|
| A ₀ | 2.05135 | 1.36822 | 1.50709 |
| A ₁ | - 2.10899 | - 1.54831 | 2.74283 |
| A ₂ | 0. | 0. | - 0. |
| A ₃ | - 0.19396 | 0.02889 | 0.00011 |
| A ₄ | 0.02282 | - 0.01076 | 0. |
| A ₅ | 0.08852 | 0.10486 | 0.000585 |
| A ₆ | 0. | - 0.02529 | 0. |
| A ₇ | - 0.00872 | 0. | 0. |
| A ₈ | - 0.00353 | 0. | 0. |
| A ₉ | 0.00203 | 0. | 0. |

TABLA 5

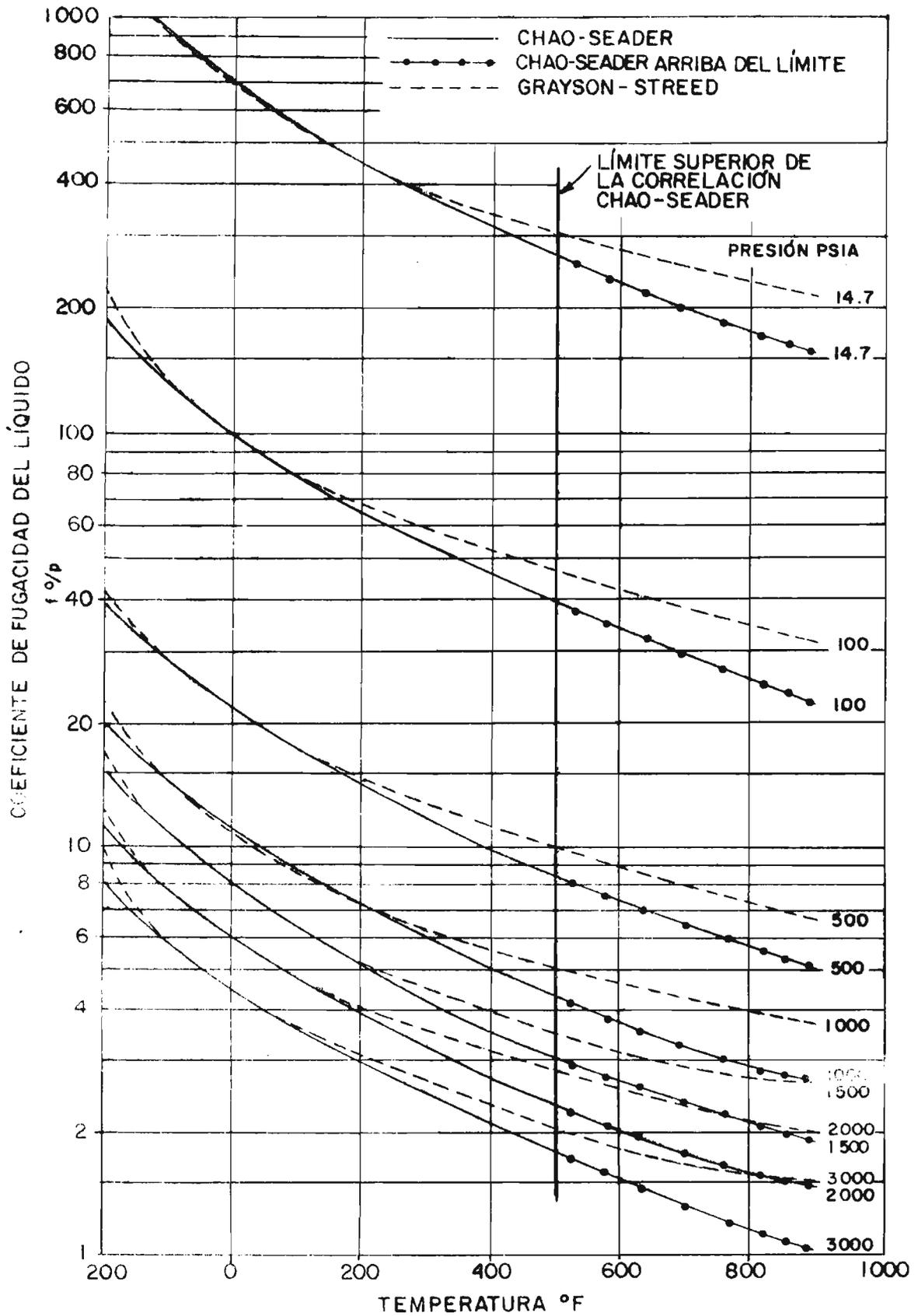


FIGURA N° 2

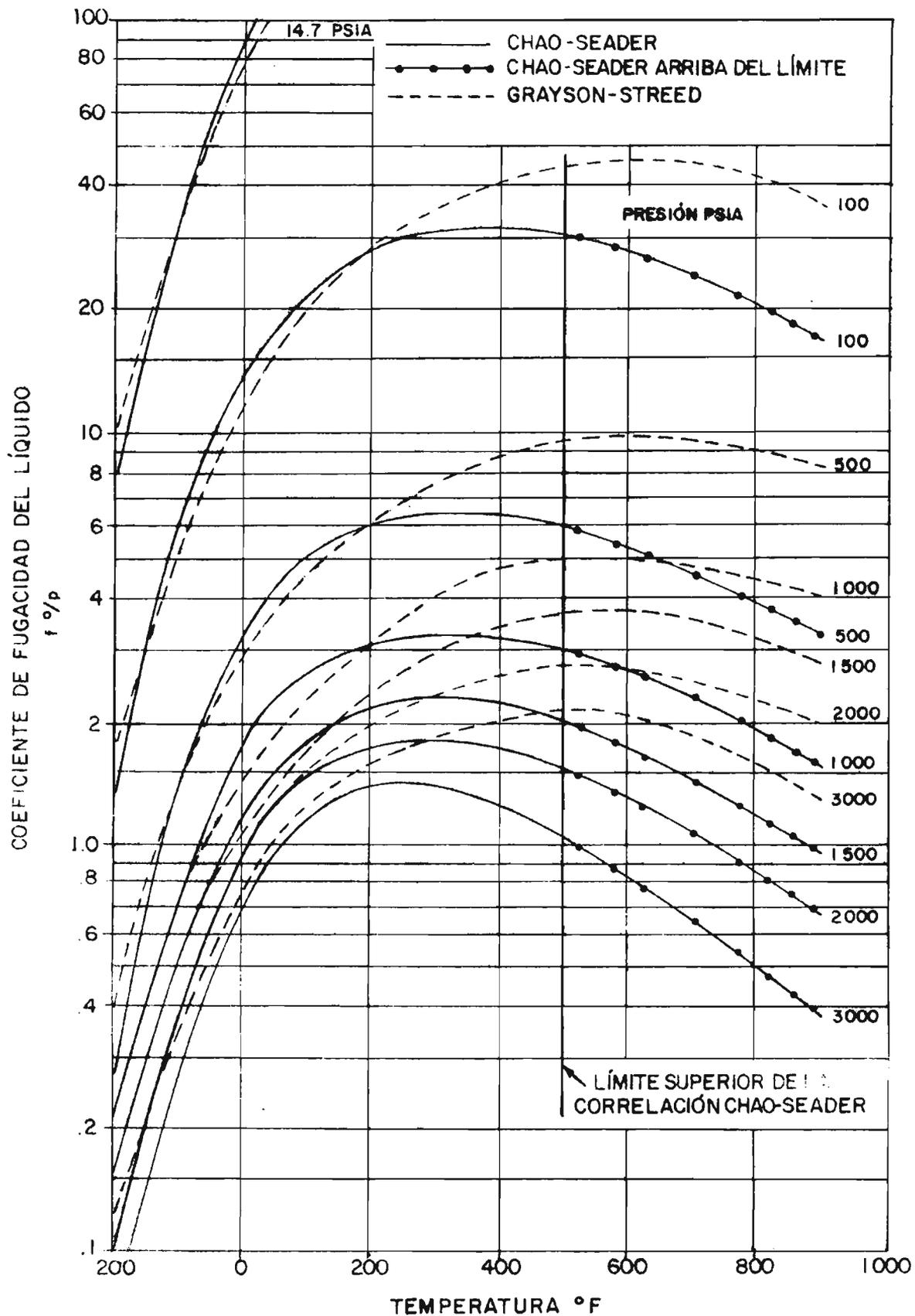


FIGURA N° 3

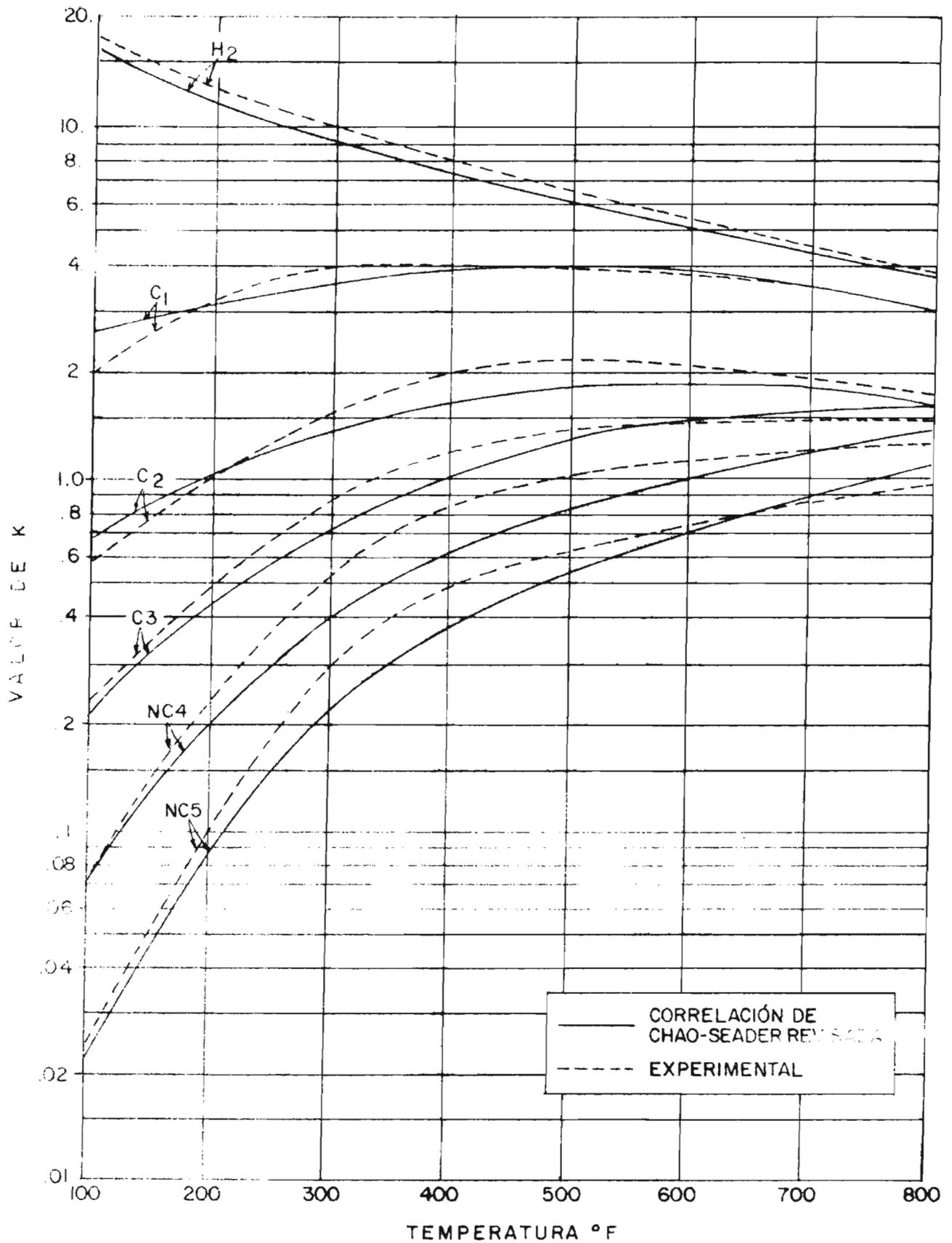


FIGURA N° 4

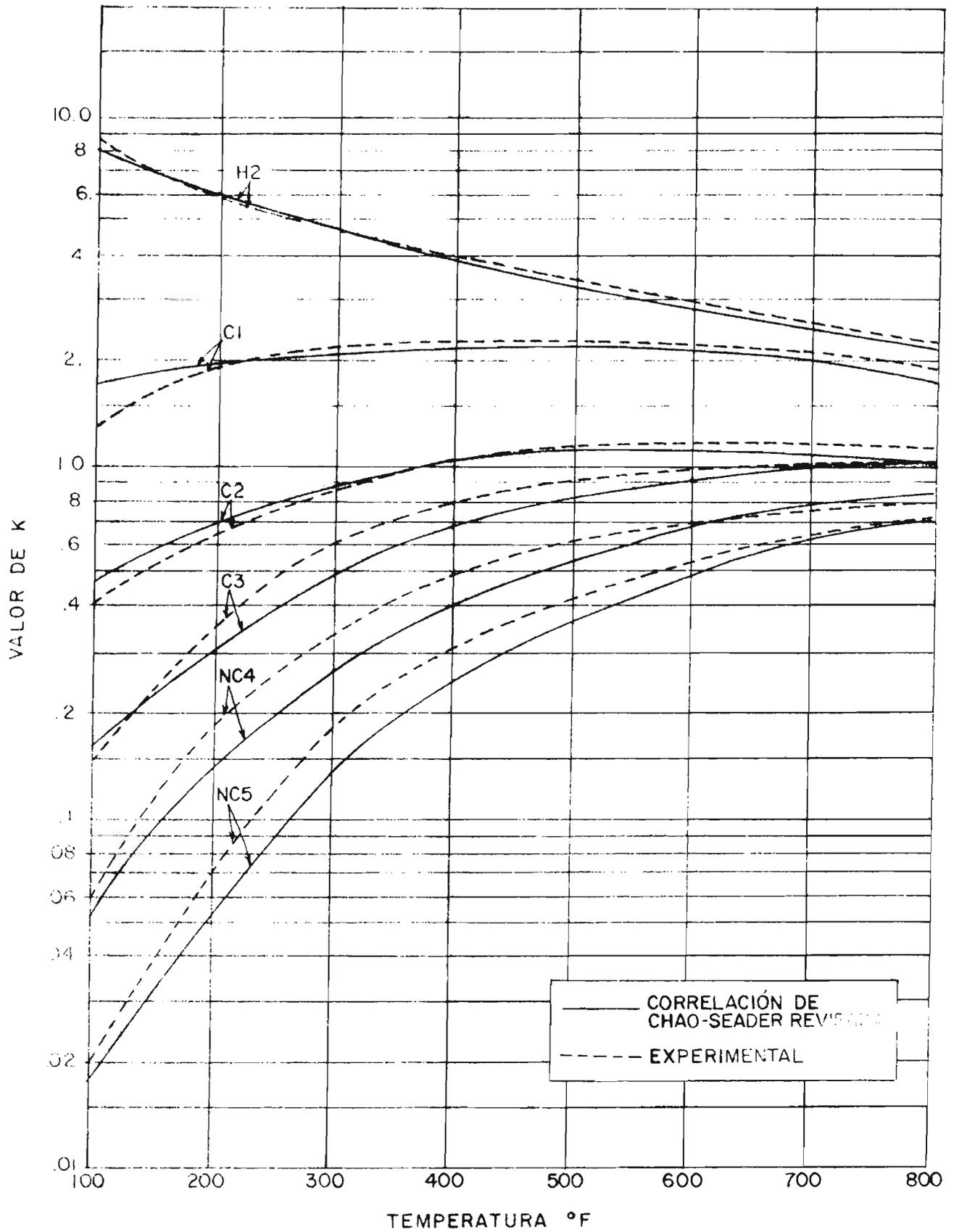


FIGURA N° 5

Los nuevos coeficientes para la ec. (103) fueron determinados por Grayson y Streed al ajustar los datos experimentales de Socony tomados a altas temperaturas, así como los de Chao y Seader a temperaturas bajas. Los métodos empleados para ésto se discuten en las secciones siguientes.

El hidrógeno y el metano requieren coeficientes especiales en la ec. (103) porque las temperaturas típicas aplicadas son muy superiores a los puntos críticos de estos dos componentes. El valor del factor acéntrico w , para estos dos compuestos, es tomado como cero en la ec. (102).

La cantidad $U^{(1)}$ también depende sólo de la temperatura y presión reducidas, y la ecuación obtenida para esta cantidad por Chao y Seader es:

$$\log U^{(1)} = - 4.23893 + 8.65808 Tr - 1.22060/Tr - 3.15224Tr^3 - 0.025 (Pr-0.6) \quad (104)$$

Fue necesario modificar los límites de esta ecuación con objeto de ajustar los datos tomados a altas temperaturas.

Se consideró a $Tr = 1.0$ para valores mayores de tempe-

ratura reducida.

Hidrógeno y Metano.

Utilizando las mismas variables de la ec. (103), Grayson y Streed calcularon nuevos coeficientes para el hidrógeno y el metano, mediante una técnica de regresión lineal. - Los nuevos coeficientes se presentan en la Tabla 5.

Los datos de entrada para el programa de regresión lineal incluyen valores del coeficiente de fugacidad del líquido, $\psi^{(o)}$, desarrollados de la ec. (83-a) para altas temperaturas, y valores derivados de la correlación de Chao y Seader para datos a bajas temperaturas.

La figura (2) presenta una comparación de la ecuación de Chao y Seader que calcula el coeficiente de fugacidad para hidrógeno, con la correlación de Grayson y Streed, en un rango de -200 a 900°F. La fig. (3) es una representación similar para el metano.

La fig. (2) indica que la ecuación original de Chao y Seader daría resultados válidos para el hidrógeno si se extrapolara arriba de 500°F, la fig. (3) muestra que la mis-

ma ecuación daría muy pobres resultados para metano, si se extrapola a más de 500°F, especialmente en la región de alta presión.

Etano y Componentes más Pesados.

La ecuación (102) fue resuelta para el coeficiente de fugacidad de fluidos simples, $\mathcal{U}^{(0)}$, usando los valores de \mathcal{U}° calculados de la ec. (83-a) y los de $\mathcal{U}^{(1)}$ calculados de la ec. (104):

$$\log \mathcal{U}^{(0)} = \log \mathcal{U}^{\circ} - w \log \mathcal{U}^{(1)} \quad (102-a)$$

Se utilizó una rutina de regresión para calcular los nuevos coeficientes de la ec. (103). Los datos de entrada fueron los valores de la fugacidad del líquido tomadas de tres fuentes: (1) los desarrollados para datos a altas temperaturas, (2) datos originales de Curl y Pitzer para temperaturas reducidas entre 0.8 y 1.0, y (3) valores de Chao y Seader para bajas temperaturas, a temperaturas reducidas entre 0.5 y 0.8. La inclusión de los datos de los puntos (2) y (3) hizo posible calcular un nuevo conjunto de coeficientes para la ec. (103), la que reproduce la ec. original de Chao y Seader para temperaturas hasta $T_r = 1.0$, y al mis

mo tiempo, representan razonablemente los datos a altas temperaturas. La desviación promedio de la correlación modificada para el coeficiente de fugacidad del líquido es de 7%. La tabla 5 presenta los coeficientes de fugacidad del líquido para fluidos simples.

Comparación de los valores calculados para la relación de equilibrio K , con los datos experimentales.

La relación modificada de K engloba la correlación discutida en la sección anterior, más los métodos para calcular el coeficiente de actividad del líquido y la fugacidad del vapor, presentados por Chao y Seader. La ecuación fue probada con los datos de equilibrio tomados a altas presiones y temperaturas.

La comparación entre los valores experimentales y los calculados se presente en la fig. 4. a 1500 psia, y en la = fig. 5 a 3000 psia.

La correlación presenta desviaciones a temperaturas superiores a 800°F, donde las curvas se translapan. Esta es el área donde los valores de K experimentales están sujetos a grandes incertidumbres. Por esta razón, la correlación -

para K ampliada por Grayson y Streed no debe usarse arriba de 800°F.

Limitaciones.

La correlación modificada para K puede aplicarse a sistemas hidrógeno-hidrocarburos hasta una temperatura igual a 800°F, y hasta presiones de 3000 psia. La correlación también puede aplicarse a temperaturas más bajas que el límite inferior de la ecuación original de Chao y Seader, esto es, $T_r = 0.5$ para hidrocarburos excepto metano y abajo de -100°F para hidrógeno y metano.

Conclusiones.

Grayson y Streed usaron datos experimentales de equilibrio tomados a altas presiones y temperaturas para sistemas de hidrocracking, con objeto de ampliar el rango de la correlación para K propuesta por Chao y Seader hasta 800°F de temperaturas y presiones y sistemas de hidrocarburos, los cuales describen la mayoría de los procesos donde intervienen estos componentes.

III.2.- METODO DE BYUNG IK LEE Y WAYNE C. EDMISTER.

La relación de equilibrio líquido-vapor, K , para hidrocarburos puede también calcularse mediante las ecuaciones propuestas por Lee y Edmister las cuales se presentan a continuación. En este método los coeficientes ψ_i , γ_i y ϕ_i se desarrollan nuevamente y sus funciones se generalizan.

El coeficiente de fugacidad de la fase vapor ϕ_i fue formulado mediante una nueva ecuación de estado. El coeficiente de actividad de la fase líquida γ_i se calcula por una ecuación que contiene tres coeficientes de interacción generalizados para cada conjunto binario de la mezcla. Estos coeficientes se desarrollaron a partir de datos experimentales de equilibrio. Para predecir el coeficiente de fugacidad del líquido ψ_i se emplean dos ecuaciones, una para el estado líquido real y otra para el estado líquido hipotético, esta última también se desarrolló en base a los datos experimentales de equilibrio.

El valor de la constante de equilibrio K , calculado mediante las nuevas ecuaciones propuestas por Lee y Edmister

ter dió una desviación promedio absoluta de 5.25% respecto a los datos experimentales en un total de 3504 puntos de - 19 mezclas de hidrocarburos binarias y ternarias; estos da tos fueron seleccionados para cubrir un rango de temperatu ra reducida mayor que 0.5 y presiones hast 0.9 de la pre-- sión crítica verdadera de la mezcla. La inclusión de sis- temas hidrocarburos - no hidrocarburos dió una desviación- promedio absoluta de 6.33% para 4290 valores de la relación K de 23 componentes.

La distribución de equilibrio $K_i = Y_i/X_i$ para com- ponentes de mezclas en las que coexisten en equilibrio las fases líquida y vapor, es una función compleja de la compo sición y de las condiciones de la mezcla. Los métodos ana líticos para predecir el valor de la constante K están basa dos en la igualdad de fugacidades como condición de equili brio y, en general, se han utilizado dos vías para prede-- cir el equilibrio, siempre basándose en esa condición.

En un método se usa una ecuación de estado, que descri be el comportamiento PVT, para calcular las fugacidades de los componentes en ambas fases. En el otro, el valor de K se obtiene combinando los coeficientes de actividad, γ_i ,

y de fugacidad ν_i para la fase líquida y el de fugacidad pa ra la fase vapor ϕ_i , el cual se calcula a partir de una ecuación de estado.

Los trabajos de Benedict siguieron el primer método, mientras que los de Chao y Seader son ejemplo del segundo.

Modelo Matemático.

La igualdad de fugacidades como criterio de equilibrio puede escribirse en función de los coeficientes de actividad y fugacidad como:

$$\phi_i p y_i = \gamma_i \nu_i p x_i \quad (105)$$

El término del lado izquierdo de la ecuación anterior corresponde a la fugacidad del componente i en la fase vapor, mientras que el término del lado derecho corresponde a la fugacidad del mismo componente en la fase líquida. Re- arreglando la ec. (105) y recordando que $K_i = y_i/x_i$, se ob- tiene:

$$K_i = \frac{\gamma_i \nu_i}{\phi_i} \quad (106)$$

La ecuación 106 fue propuesta en 1960 por Prausnitz, -

Edmister y Chao, como una relación termodinámica rigurosa para predecir valores de K para hidrocarburos, Chao y Seader utilizaron la ec. (106) como base para su relación generalizada y es el modelo para el presente método de predicción de valores de la constante de equilibrio K.

Como en el caso de Chao y Seader, en el trabajo de Edmister se desarrollaron expresiones analíticas para los tres términos del lado derecho de la ec. (106). Estas expresiones semiteóricas se basaron en una ecuación de estado para la fase vapor y en una gran cantidad de datos experimentales de equilibrio los cuales se usaron para determinar las constantes en las expresiones teóricas y empíricas derivadas para el coeficiente de actividad y para la fugacidad del líquido. El coeficiente de fugacidad de la fase vapor ϕ se formula en base a una nueva ecuación de estado de tres parámetros propuesta por Lee y Edmister, la cual mejora a la ecuación de Redlich-Kwong que fue la que utilizaron Chao y Seader.

Coeficiente de Fugacidad de la Fase Vapor.

Este coeficiente ϕ se calcula por una expresión que-

fue derivada de la ecuación de estado de tres parámetros -- propuesta por Lee-Edmister. Las relaciones para las constantes se desarrollaron aplicando dicha ecuación a datos experimentales de equilibrio líquido-vapor.

Las expresiones resultantes son:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT(V-B)} + \frac{a}{RT(V-B)(V+b)} \quad (107)$$

donde:

$$a = a_1 - a_2 T + a_3 \sqrt{T} + a_4 / T^5 \quad (108)$$

$$c = c_1 T^{-0.5} + c_2 T^{-2} \quad (109)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (110)$$

$$b_i = 0.0982 R T_{ci} / P_{ci}$$

$$a_1 = \left[\sum_i y_i a_{1i} \right]^2 \quad (111)$$

$$a_{1i} = (0.25913 - 0.031314 \omega_i) R^2 T_{ci} / P_{ci}$$

$$a_2 = \left[\sum_i y_i A_{2i} \right]^2 \quad (112)$$

$$a_{2i} = (0.0249 + 0.15369 \omega_i) R^2 T_{ci} / P_{ci}$$

$$a_3 = \sum_i \sum_j y_i y_j \alpha_{ij} \sqrt{a_{3i} a_{3j}} \quad (113)$$

$$a_{3i} = (0.2015 + 0.21642 \omega_i) R^2 T_{ci}^3 / P_{ci}$$

$$a_4 = \sum_i \sum_j Y_i Y_j \beta_{ij} \sqrt{a_{4i} a_{4j}} \quad (114)$$

$$a_{4i} = (0.042 \omega_i) R^2 T_{ci}^7 / P_{ci}$$

$$c_1 = \left[\sum_i Y_i c_{1i}^{1/3} \right]^3 \quad (115)$$

$$c_2 = \sum_i \sum_j \sum_k Y_i Y_j Y_k \theta_{ijk} (c_{2i} c_{2j} c_{2k})^{1/3} \quad (116)$$

$$c_{2i} = (0.018126 + 0.091944 \omega_i) R^3 T_{ci}^5 / P_{ci}^2$$

Para los coeficientes de interacción binaria se cumple que $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ y $\beta_{ij} = \beta_{ji}$, también $\alpha_{ii} = 1$ y $\beta_{ii} = 1$. Similarmente, para los coeficientes ternarios se cumple que $\theta_{ijk} = \theta_{ikj} = \theta_{jki} = \theta_{kij} = \theta_{kji}$; también $\theta_{iii} = 1.0$, etc.

Todos los coeficientes de interacción fueron determinados por análisis de regresión utilizando los datos experimentales de equilibrio con el modelo matemático que se propuso basado en la igualdad de fugacidades. El procedimiento utilizado se describe más adelante. Estos coeficientes de interacción son función de las temperaturas críticas de-

los componentes:

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{2 \sqrt{T_{ci} T_{cj}}}{T_{ci} + T_{cj}} \right)^{m_1} \quad (117)$$

$$\beta_{ij} = \left(\frac{2 \sqrt{T_{ci} T_{cj}}}{T_{ci} + T_{cj}} \right)^{m_2} \quad (118)$$

$$\theta_{ijk} = \left(\frac{3 \sqrt{T_{ci} T_{cj} T_{ck}}}{T_{ci} + T_{cj} + T_{ck}} \right)^{m_3} \quad (119)$$

Los términos que se encuentran entre paréntesis en las ecuaciones (117, 118 y 119) son las relaciones de la media-geométrica a la media aritmética de las temperaturas críticas de los componentes. Los exponentes m_1 , m_2 y m_3 se encuentran por los procedimientos de regresión utilizados al derivar las expresiones para la fase líquida.

La expresión para el coeficiente de fugacidad de la fase vapor en función de la ecuación de estado de Lee y Edmister y de las constantes ya definidas es:

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = & \left(\frac{A_i' - a B_i'}{RTb} - 1 \right) \ln \left(1 - \frac{b}{v} \right) - \\ & \left(\frac{O_i S C_i' - C B_i}{RTb^2} \right) \ln \left(1 - \frac{b^2}{v^2} \right) + \\ & B_i' (Z - 1) - \ln Z \end{aligned} \quad (120)$$

donde

$$B_i' = \frac{b_i}{b}$$

$$A_i' = 2 \left[(a_1 a_{1i})^{1/2} - (a_2 a_{2i})^{1/2} T + a_{3i}^{1/2} \left[\sum_j^n \gamma_j \alpha_{ij} a_{3j}^{1/2} \right] / T \right. \\ \left. + a_{4i}^{1/2} \left[\sum_j^n \gamma_j \beta_{ij} a_{4j}^{1/2} \right] / T^5 \right]$$

(121)

$$C_i' = 3 \left[C_{1i}^{2/3} C_{1i}^{1/3} / T^{0.5} + C_{2i}^{1/3} \left\{ \sum_j^n \sum_k^n \gamma_j \gamma_k \theta_{ijk} \right. \right. \\ \left. \left. (C_{2j} C_{2k})^{1/3} \right\} / T^2 \right]$$

(122)

La solución de la ecuación (120) para $\ln \phi_i$ requiere que se resuelva primero la ec. (107) para el factor de compresibilidad .

Coeficiente de Fugacidad para la Fase Líquida.

La fugacidad de un componente en una mezcla en su estado líquido puro es el estado de referencia para el coeficiente de actividad en el método propuesto para predecir los valores de la relación de equilibrio K . El estado líquido se

rá real si la temperatura es inferior a la temperatura crítica del componente. A temperaturas superiores y a presiones más bajas de la presión de vapor, el estado líquido será hipotético. La temperatura de una mezcla en la que se encuentran en equilibrio las fases líquida y vapor será inferior a la temperatura crítica para los componentes menos volátiles, pero puede ser superior a la crítica para los más volátiles. Algunos componentes pueden ser solventes en una mezcla y solutos en otra.

Se han derivado expresiones empíricas para el coeficiente de fugacidad de líquidos reales e hipotéticos. La ecuación de F/P (\mathcal{V}) para el estado real es una relación generalizada para hidrocarburos líquidos puros.

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{V} = & A_1 + A_2 / T_r + A_3 \ln T_r + A_4 T_r^2 \\ & + A_5 T_r^6 + (A_6 / T_r + A_7 \ln T_r + A_8 T_r^2) P_r \\ & + A_9 T_r^3 P_r^2 - \ln P_r + \omega \left[(1 - T_r) (A_{10} + A_{11} / T_r) \right. \\ & \left. + A_{12} P_r / T_r + A_{13} T_r^3 P_r^2 \right] \end{aligned}$$

donde:

$$\begin{array}{ll}
 A_1 = 6.32873 & A_2 = 8.45167 \\
 A_3 = 6.90287 & A_4 = 1.87895 \\
 A_5 = 0.33448 & A_6 = 0.018706 \\
 A_7 = 0.286517 & A_8 = 0.18940 \\
 A_9 = 0.002584 & A_{10} = 8.7015 \\
 A_{11} = 11.201 & A_{12} = 0.05044 \\
 A_{13} = 0.002255 & \\
 \omega = \text{Factor acéntrico.} &
 \end{array}$$

La ec. (123) puede ser utilizada para hidrocarburos -- (excluyendo metano), a temperatura reducida entre 0.4 y 1.0, y hasta presión reducida igual a 10, incluyendo presiones inferiores a la presión de vapor. La ec. (123) no debe usarse a T_r mayor que 1.0; para esta condición se recomienda otra ecuación para calcular el valor de ω .

Una ecuación similar a la (123), que utiliza cinco de las mismas constantes y ocho diferentes, ha sido derivada para líquidos hipotéticos (ésto es, para componentes cuya temperatura reducida sea mayor que la unidad). Esta expresión fue derivada de los valores experimentales de K , median

te un procedimiento de proceso de datos que incluye la derivación del coeficiente de actividad de la fase líquida. La descripción del procedimiento se hará después. La expresión resultante para líquidos hipotéticos, Tr mayor que 1.0, es:

$$\begin{aligned} \ln U = & B_1 + B_2 / Tr + B_3 \ln Tr + B_4 Tr^2 + \\ & B_5 Tr^3 + (B_6 / Tr + B_7 \ln Tr + \\ & B_8 Tr^2) Pr + A_9 Tr Pr^2 - \ln Pr \\ & + \omega \left[(1-Tr) (A_{10} + A_{11} / Tr) + A_{12} Pr / Tr \right. \\ & \left. + A_{13} Tr Pr^2 \right] \end{aligned}$$

(124)

En la tabla 6 aparecen seis grupos de constantes, de B_1 a B_8 . Las constantes de A_9 a A_{13} son las mismas que las utilizadas en la ec. (123). Por ésto se ve que la ec. (124) es sólo parcialmente generalizada.

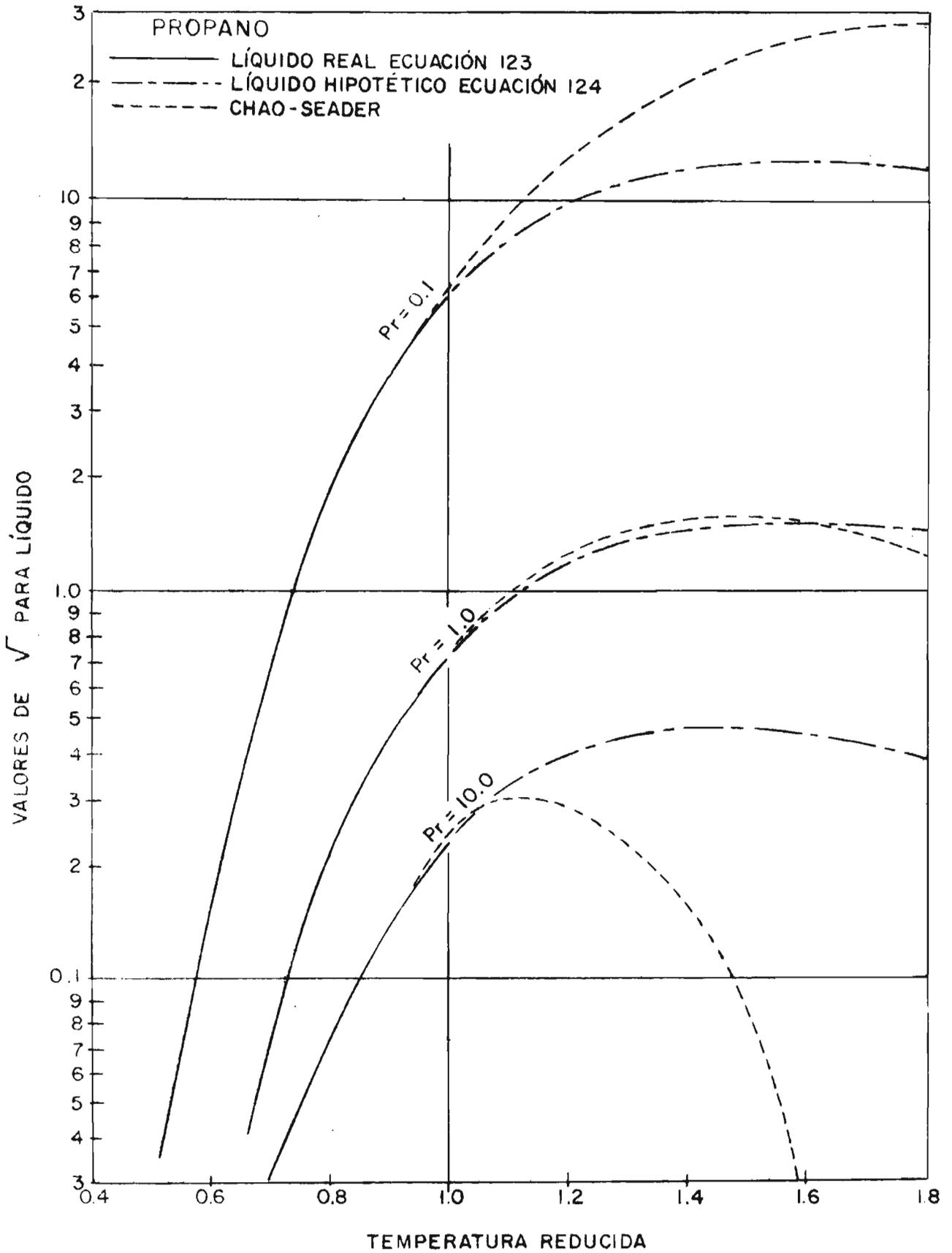


FIGURA N° 6

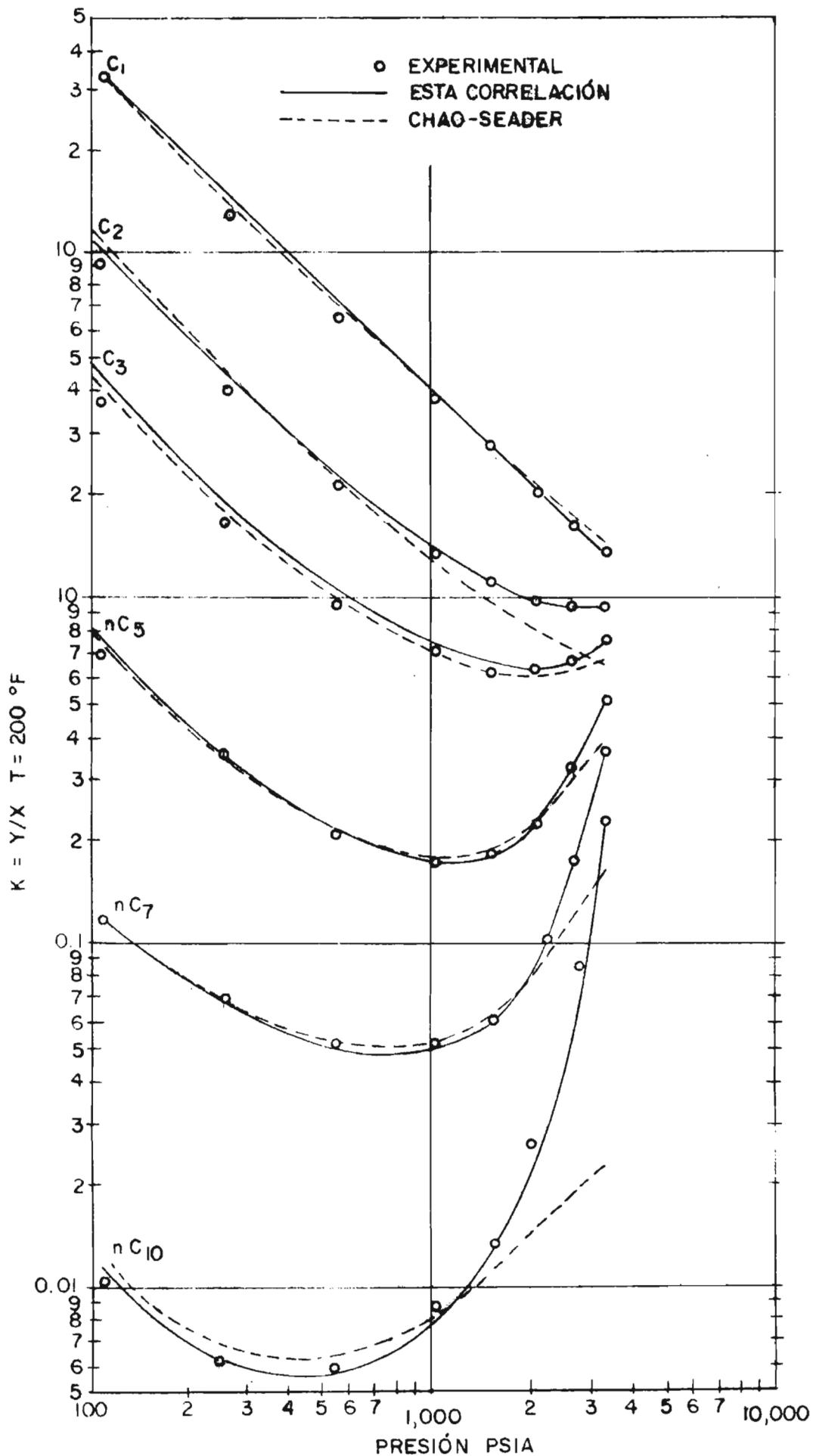


FIGURA N° 7

| | HIDROGENO | NITROGENO | BIOXIDO DE CARBONO |
|----------------|-----------|-----------|--------------------|
| B ₁ | 1.45610 | 9.82866 | 23.2166 |
| B ₂ | 8.68977 | -11.2767 | -24.6427 |
| B ₃ | 0.60461 | - 3.65750 | -25.5662 |
| B ₄ | -0.00375 | 0.18236 | 00.27361 |
| B ₅ | 0.0 | 0.0 | 1.10841 |
| B ₆ | 0.09453 | -0.13227 | 1.15963 |
| B ₇ | 0.00491 | 0.0 | 7.81163 |
| B ₈ | 0.0 | - 0.00715 | - 1.69703 |

| | H ₂ S | METANO | ETENO E HIDROCARBUROS MAS ALTOS |
|----------------|------------------|----------|---------------------------------|
| B ₁ | 14.5790 | 4.48018 | 7.83420 |
| B ₂ | -18.6046 | -3.64274 | -9.54010 |
| B ₃ | -22.7804 | 2.24320 | -7.92000 |
| B ₄ | 3.77412 | -1.40489 | 1.43018 |
| B ₅ | -0.17797 | 0.31421 | -0.30278 |
| B ₆ | - 0.08928 | -0.06910 | 0.22371 |
| B ₇ | 0.39462 | 0.95059 | 0.36252 |
| B ₈ | 0.01698 | -0.12945 | -0.05302 |

TABLA 6

Constantes para la ec. (124): coeficiente de fugacidad de líquidos hipotéticos.

Las ecuaciones (123) y (124) dan exactamente los mismos resultados a temperatura reducida igual a 1.0 para todos los valores de presión reducida. Hay una ligera discontinuidad matemática a $Tr = 1.0$ pero no fue considerada.

En la figura (6) se muestra una gráfica de los valores de $U = f/P$ para propano, calculados con las ecuacio-

nes (123) y (124), contra T_r (temperatura reducida) a diversos valores de presión reducida. La ec. (123) se usó hasta $T_r = 1.0$; y la ec. (124) para $T_r > 1.0$; las dos curvas coinciden a $T_r = 1.0$. También se grafican valores de \checkmark calculados con la ecuación de Chao y Seader. Como se ve, hay una gran diferencia entre los valores de \checkmark obtenidos por las dos ecuaciones a $T_r > 1.0$. Esto es porque el coeficiente de fugacidad del líquido hipotético depende de los valores experimentales del equilibrio, del coeficiente de fugacidad del componente en la fase vapor ϕ_i , y del coeficiente de actividad γ_i , los cuales son calculados mediante ecuaciones diferentes, por la de Chao-Seader y por la de Lee-Edmister.

Los valores del factor acéntrico, que se usan en las ecuaciones (123) y (124), y también para evaluar las constantes de la ex. (120), fueron tomados de recopilaciones previas.

Coefficiente de Actividad en la Solución Líquida.

Las soluciones líquidas de hidrocarburos fueron consideradas regulares (exceso de entalpia positiva y exceso de en

tropia igual a cero).

Lee y Edmister propusieron la siguiente expresión para la energía libre de Gibbs en exceso, de una mezcla:

$$\frac{G^E}{RT} = -\frac{1}{2} \left[\left\{ \sum_i^n X_i V_i^L \right\} \left\{ \sum_j^h \sum_k^n \Phi_j \Phi_k B_{jk}^* \right\} + \sum_j^n \sum_k^n X_j X_k C_{jk}^* + \sum_j^n \sum_k^n \Phi_j \Phi_k D_{jk}^* \right]$$

$$\Phi_i = \text{frac. de vol. líq.}$$

(125)

No es posible hacer una justificación teórica de este modelo empírico. Para los sistemas considerados en el trabajo, este modelo ajusta los coeficientes de actividad calculados de los datos experimentales de equilibrio, y de las ecuaciones de ϕ_i y ν_i , más simplemente e igual de bien que los modelos teóricos.

De la ec. (125) y de la relación

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i$$

se obtiene la siguiente expresión para el coeficiente de actividad:

$$\ln \gamma_i = V_i^L \left[\sum_j^n \Phi_j B_{ij}^* - \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_k^n \Phi_j \Phi_k B_{jk}^* \right] \\ + \left[\sum_j^n X_j C_{ij}^* - \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_k^n X_j X_k C_{jk}^* \right] + \\ \left[\frac{\Phi_i}{X_i} \sum_j^n D_{ij}^* - \left(\frac{\Phi_i}{X_i} - \frac{1}{2} \right) \sum_j^n \sum_k^n \Phi_j \Phi_k D_{jk}^* \right]$$

(126)

La ec. (126) da el coeficiente de actividad para el componente i como una función de tres parámetros binarios B_{ij}^* , C_{ij}^* y D_{ij}^* , de la fracción mol del líquido, la fracción de volumen líquido y del volumen molar del componente i puro.

El parámetro binario B_{ij}^* es una función del parámetro de solubilidad δ :

$$B_{ij}^* = \frac{1}{RT} \left[(\delta_i - \delta_j)^2 + 2 l_{ij} \delta_i \delta_j \right]$$

(127)

El coeficiente de interacción l_{ij} puede evaluarse pa-

ra cada par de componentes cuando hay suficientes datos según Prausnitz; pero se requiere un método más general para predecir l_{ij} . Se hicieron generalizaciones para proponer a l_{ij} como una función del parámetro de solubilidad y de la temperatura reducida.

$$l_{ij} = \left[q_1 + q_2 (Tr_i - Tr_j) \right]^{1/2} \left[\frac{(\delta_i^{1/2} - \delta_j^{1/2})^2}{(\delta_i \delta_j)^{1/2}} \right]$$

(128)

El primer término del lado derecho de la ec. (126) representa efectos térmicos, mientras que los otros reflejan las diferencias en el tamaño. Las constantes de interacción para estos términos se expresan en función del volumen molar del líquido puro:

$$C_{ij}^* = q_3 \left[\left(\frac{V_i^L}{V_j^L} \right)^{1/4} - \left(\frac{V_j^L}{V_i^L} \right)^{1/4} \right]^2$$

(129)

$$D_{ij}^* = q_4 \left[\left(\frac{V_i^L}{V_j^L} \right)^{1/4} - \left(\frac{V_j^L}{V_i^L} \right)^{1/4} \right]^4$$

(130)

Las constantes q_1 , q_2 , q_3 y q_4 fueron determinadas por un análisis de regresión, usando los valores experimentales de la relación de equilibrio K , y el coeficiente de fugacidad calculado para varias mezclas binarias.

Procedimiento de Correlación.

El modelo matemático para predecir valores de la constante de equilibrio líquido-vapor K , se presentó anteriormente. Una parte de las ecuaciones y muchas de las constantes de este modelo se derivaron procesando los datos y las composiciones en el equilibrio para mezclas binarias de hidrocarburos y gases asociados. Los datos fueron seleccionados para cubrir un amplio rango de condiciones, eliminando los puntos que tenían presión más alta que 0.9 de la presión crítica verdadera de la mezcla. La mayoría de los datos cayeron en un rango de temperatura reducida del componente puro de 0.5 a 2.0, excepto para los gases más ligeros (hidrógeno y nitrógeno). Se excluyeron los puntos cuya concentración fue menor que 1% mol.

Los objetivos del procesamiento de datos fueron:

- 1) Obtener una expresión para el coeficiente de fugacidad -

hipotético de la fase líquida (ec. 124);

- 2) determinar las constantes de interacción (q_1 a q_4) para predecir los coeficientes de actividad; y
- 3) calcular las relaciones de interacción para la fase vapor (ecs. 117, 118 y 119) y poder predecir los coeficientes de fugacidad de los componentes en la fase vapor.

Las ecuaciones se encontraron mediante procedimientos iterativos. Los pasos fueron los siguientes:

- 1) Los valores del coeficiente de actividad γ^i para el disolvente de las mezclas binarias de hidrocarburos se calcularon en base a los datos de las composiciones $x - y$, y con la ec. (106) en su forma:

$$\gamma_i^i = \frac{\phi_i^i Y_i}{U_i X_i}$$

(131)

Para este cálculo, los coeficientes de interacción -- (ecs. 117, 118 y 119) fueron considerados igual a 1.

- 2) La ec. (126) fue ajustada para los valores de γ^i obtenidos en (1) para el disolvente, obteniéndose los primeros valores de q_1 , q_2 , q_3 y q_4 .

3) Utilizando estos valores de q_1 a q_4 y mediante la ec. (126) se calculó el coeficiente de actividad del soluto, es decir, del componente más ligero del sistema binario.

4) Los primeros valores para los coeficientes de fugacidad de líquidos puros hipotéticos se calcularon, para los solutos, mediante los datos de equilibrio (x-y), y la ec. (106), en la forma:

$$U_i = \frac{\phi_i Y_i}{\gamma_i X_i}$$

(132)

Los parámetros de las ecs. (117, 118 y 119) también -- fueron considerados igual a 1. Estos cálculos se hicieron para cada soluto en diversos disolventes, de acuerdo a los datos experimentales disponibles. Una condición para este modelo es que los valores de U_i para cada soluto sean independientes del disolvente y de la composición de la mezcla binaria de la cual se derivó el valor de γ_i . En otras palabras, U_i es una propiedad del componente puro, tanto para el estado líquido real como para el hipotético.

5) Los valores de U_i calculados en (4) fueron ajustados

tados por la ec. (124) para obtener ocho nuevas constantes empíricas, B_1, \dots, B_8 . En esta etapa se usaron las cinco constantes previamente obtenidas por la expresión de U_i para el estado real, ec. (123). Para metano, H_2 , N_2 , CO_2 y H_2S , estas constantes se determinaron separadamente. Los valores de estas constantes aparecen en la tabla (6).

6) Los coeficientes de interacción α_{ij} , β_{ij} y θ_{ijk} , los cuales se requieren en las ecs. (113, 114 y 116) para mejorar el promedio de exactitud de los valores de la constante de equilibrio K calculados para los componentes pesados, se encontraron por un análisis de regresión similar. Estos coeficientes afectan considerablemente los valores del coeficiente de fugacidad ϕ_i de los disolventes.

7) Utilizando los valores de α_{ij} , β_{ij} y θ_{ijk} obtenidos en el paso previo, se repitieron los seis pasos (del 1 al 6), obteniéndose nuevos valores de las constantes para optimizar la constante de equilibrio K , hasta que no fue posible mejorarla más. Los exponentes de las ecs. (107, 108 y 109) se consideraron enteros.

Durante estos cálculos iterativos los parámetros de so

lubilidad (δ) y los volúmenes molares líquidos (v^L) se obtuvieron empíricamente para los solutos más ligeros, tales como el metano, etileno, etano y gases no hidrocarburos. Los valores de v^L y δ para metano, etileno y etano se ajustaron para que pudieran ser graficados contra número de átomos de carbono con los valores para los hidrocarburos más pesados y obtener curvas suaves; δ y v^L para otros componentes se tomaron de la tabulación de Chao y Seader. Se consideró que son independientes de la temperatura.

Evaluación de la Correlación.

Para la derivación de las ecuaciones anteriores, Lee y Edmister seleccionaron datos experimentales para sistemas binarios de hidrocarburos y no hidrocarburos. Se limitaron los datos de entrada de los programas de regresión a menos de 400 conjuntos de valores x-y, con objeto de lograr la convergencia en poco tiempo. Sin embargo, se incluyeron muchos más puntos en la comparación de los valores de K calculados para 23 sustancias dió una desviación promedio total de 6.33% con la correlación de Lee-Edmister, contra 17.75% de la versión de Chao y Seader.

Otra comparación de estos dos métodos con datos observa

dos se muestra en la figura (6), en la cual se grafican los valores calculados de K a 200°F , junto con los observados.- Se aprecia que los resultados obtenidos por Lee y Edmister-están de acuerdo, para los componentes pesados, con los valores experimentales más que los obtenidos por Chao y Seader.

Todos los valores de K que aparecen en la tabla (7) se calcularon con los coeficientes de interacción obtenidos -- usando los exponentes de la tabla (8) y las constantes de la tabla (9). Los valores indicados como generales se usan para todos los componentes excepto para los tipos especificados en cada columna. La prioridad en las tablas (8) y (9) es de izquierda a derecha. Por ejemplo, si en la ec. (128- el sistema ij consiste de un aromático y una cicloparafina, los parámetros q_1 y q_2 de la tabla (9) se obtienen en la columna de los aromáticos.

TABLA 7

Comparación de los valores experimentales de la constante de equilibrio K, con los valores calculados.

| COMPONENTES | NUMERO DE PUNTOS | % DE DESVIACION ABSOLUTO | |
|------------------------|------------------|--------------------------|--------------|
| | | LEE-EDMISTER | CHAO-SEADER |
| Metano | 557 | 5.67 | 11.25 |
| Eteno | 92 | 4.12 | 15.54 |
| Etano | 513 | 4.32 | 9.73 |
| Propeno | 135 | 3.04 | 6.44 |
| Propano | 472 | 3.97 | 5.42 |
| Isobutano | 11 | 2.79 | 4.52 |
| I-Buteno | 24 | 1.70 | 5.21 |
| Isobutano | 23 | 8.63 | 9.59 |
| n-Butano | 587 | 4.48 | 6.44 |
| Isopentano | 19 | 5.10 | 2.67 |
| n-Pentano | 276 | 5.27 | 7.71 |
| n-Hexano | 127 | 7.58 | 21.11 |
| n-Heptano | 207 | 6.76 | 19.14 |
| n-Octano | 30 | 5.68 | 8.46 |
| n-Decano | 228 | 9.90 | 31.73 |
| Ciclopentano | 14 | 1.90 | 6.76 |
| Ciclohexano | 97 | 6.96 | 15.70 |
| Benceno | 79 | 4.23 | 9.26 |
| Tolueno | 13 | 7.46 | 13.32 |
| Hidrógeno | 237 | 8.64 | 13.75 |
| Nitrógeno | 265 | 17.53 | 115.24 |
| CO ₂ | 203 | 7.11 | 12.59 |
| H ₂ S | 81 | 7.44 | 8.81 |
| TOTAL, PROMEDIO | 4290 | 6.33 | 17.75 |

TABLA 8

Exponentes de las ecuaciones (117), (118) y (119) para las interacciones en la fase vapor.

| | HIDROGENO | NITROGENO Y METANO | GENERAL |
|-------|-----------|-----------------------|---------|
| m_1 | -1 | 0 | 2 |
| m_2 | -8 | -5 | 7 |
| m_3 | -3 | -2 | 5 |

TABLA 9

Constantes para las relaciones de interacción en la ecuación del coeficiente de actividad.

| | q_1 | q_2 | q_3 | q_4 |
|----------------|---------|----------|---------|---------|
| Ecuación | (128) | (128) | (129) | (130) |
| Hidrógeno | -2.4063 | -0.329 | -0.0746 | 4.8054 |
| Nitrógeno | 19.8416 | -19.9182 | -4.0250 | 20.6178 |
| Aromáticos | -3.2294 | 3.2943 | -3.4483 | 42.6910 |
| Cicloparafinas | -3.2294 | 5.0836 | -3.4483 | 42.6910 |
| General | -2.0000 | 8.6762 | -4.000 | -1.8000 |

Conclusiones.

El método generalizado de Lee y Edmister para predecir los valores de la relación de equilibrio K , concuerda con los valores experimentales Y_i/X_i mejor que el método de -- Chao y Seader, el cual también es generalizado. El ajuste es suficientemente bueno para hacer de las relaciones propuestas por Lee-Edmister, un modelo aceptable para los cálculos de equilibrio en etapas de separación.

La correlación propuesta para obtener la constante de equilibrio K no es recomendada fuera del rango de condiciones especificadas enseguida:

Para hidrocarburos:

Temperatura, de 0.5 de la temperatura reducida del -- componente en consideración hasta 500°F .

Presión, hasta 0.9 de la presión crítica verdadera de la mezcla.

Para gases ligeros:

Temperatura, límite inferior -200°F ; presiones hasta $10,000 \text{ lb/in}^2$.

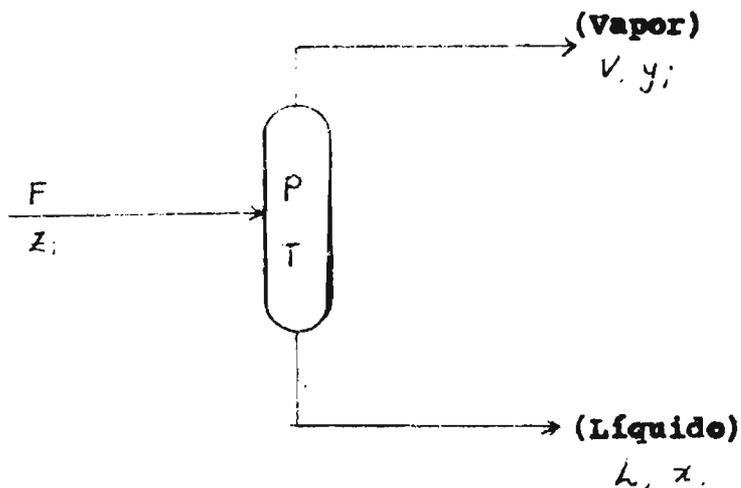
Concentración, hasta 20% mol de gases en el líquido.

RESULTADOS.

La obtención de los diferentes valores del equilibrio vapor-líquido de mezclas de hidrocarburos, así como las composiciones y valores correspondientes a ambas fases, se logró mediante la ejecución de un programa de cálculo de un flash isotérmico en una computadora CDC-6400.

El programa requiere como datos: la alimentación (F), la composición de la alimentación (), la presión (P) y la temperatura T , obteniéndose como resultados: la relación de vaporización (vapor (V) y líquido (L)), así como las composiciones de cada fase.

FLASH ISOTERMICO



La constante de equilibrio K se obtuvo mediante los métodos de Lee-Edmister y de Chao-Seader con las modificaciones de Grayson-Streed. Ambos métodos se implementaron en el programa de cálculo de flash isotérmico modificando sólo las rutinas necesarias para obtener el valor de K , siendo éstas: el cálculo del coeficiente de fugacidad para cada componente en la fase vapor ϕ_i , la resolución de la ecuación de estado para el factor de compresibilidad Z , la obtención del coeficiente de fugacidad en la fase líquida ϕ_i^L y la rutina de cálculo del coeficiente de actividad γ_i .

El equilibrio líquido-vapor se calculó para diversos tipos de mezclas a diferentes temperaturas y presiones, utilizando los métodos de Chao-Seader con las modificaciones hechas por Grayson-Streed y el de Lee-Edmister, así, para cada mezcla definida, se obtuvieron los valores de la constante K , consecuencia de cada uno de los métodos.

Los resultados se reportan en las tablas y gráficas -- que se anexan a continuación.

En las gráficas aparecen los dos valores de K calculados para cada componente.

Se presentan tres tipos de gráfica para cada mezcla:

- 1) Constante K contra presión (temperatura constante).
- 2) Valor de K contra temperatura (presión constante).
- 3) Por ciento de vaporización contra temperatura (presión - constante).

El rango de presión seleccionado fué de 100 a 700 PSIA y el de temperatura hasta 500°F.

DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA

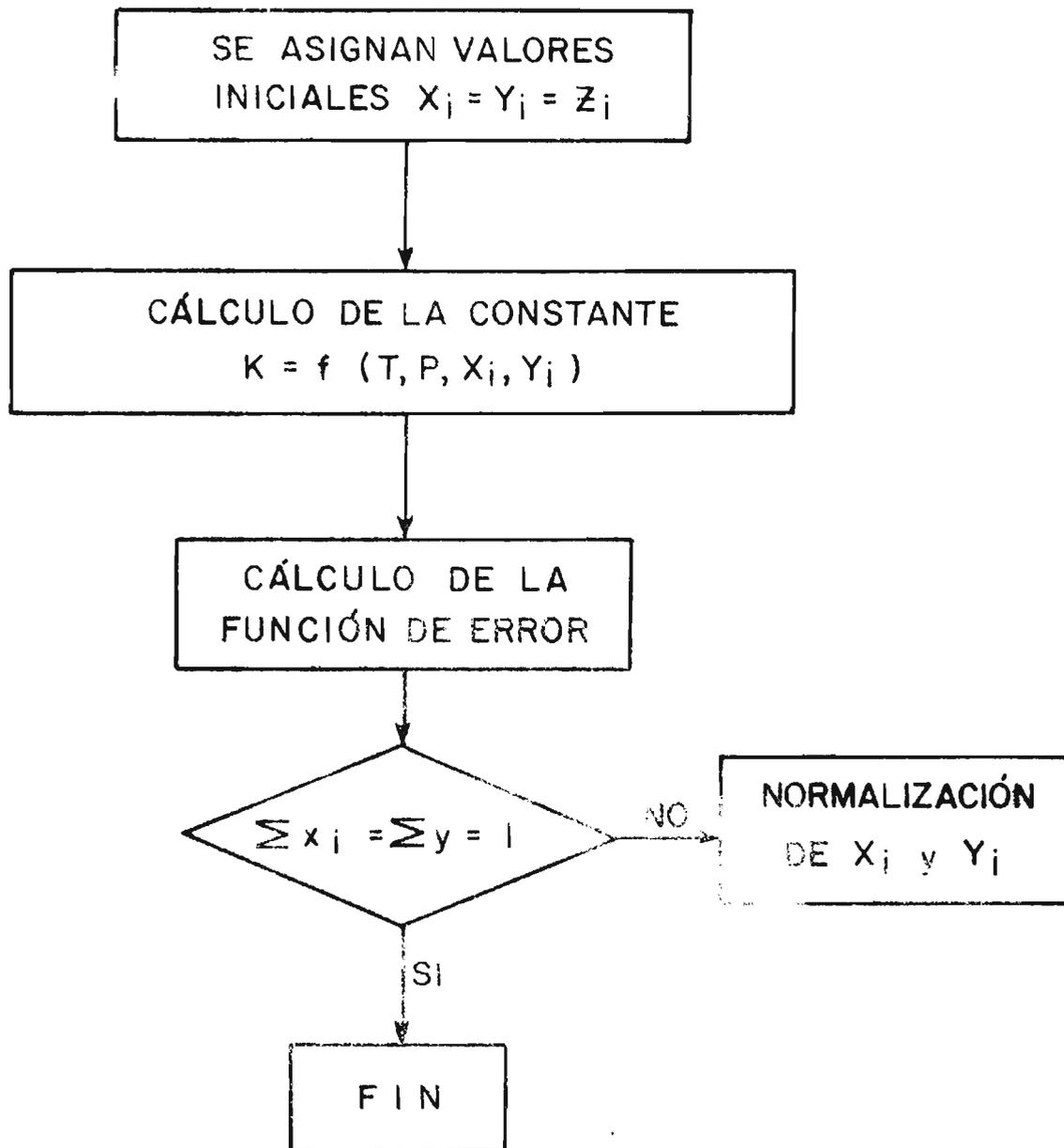
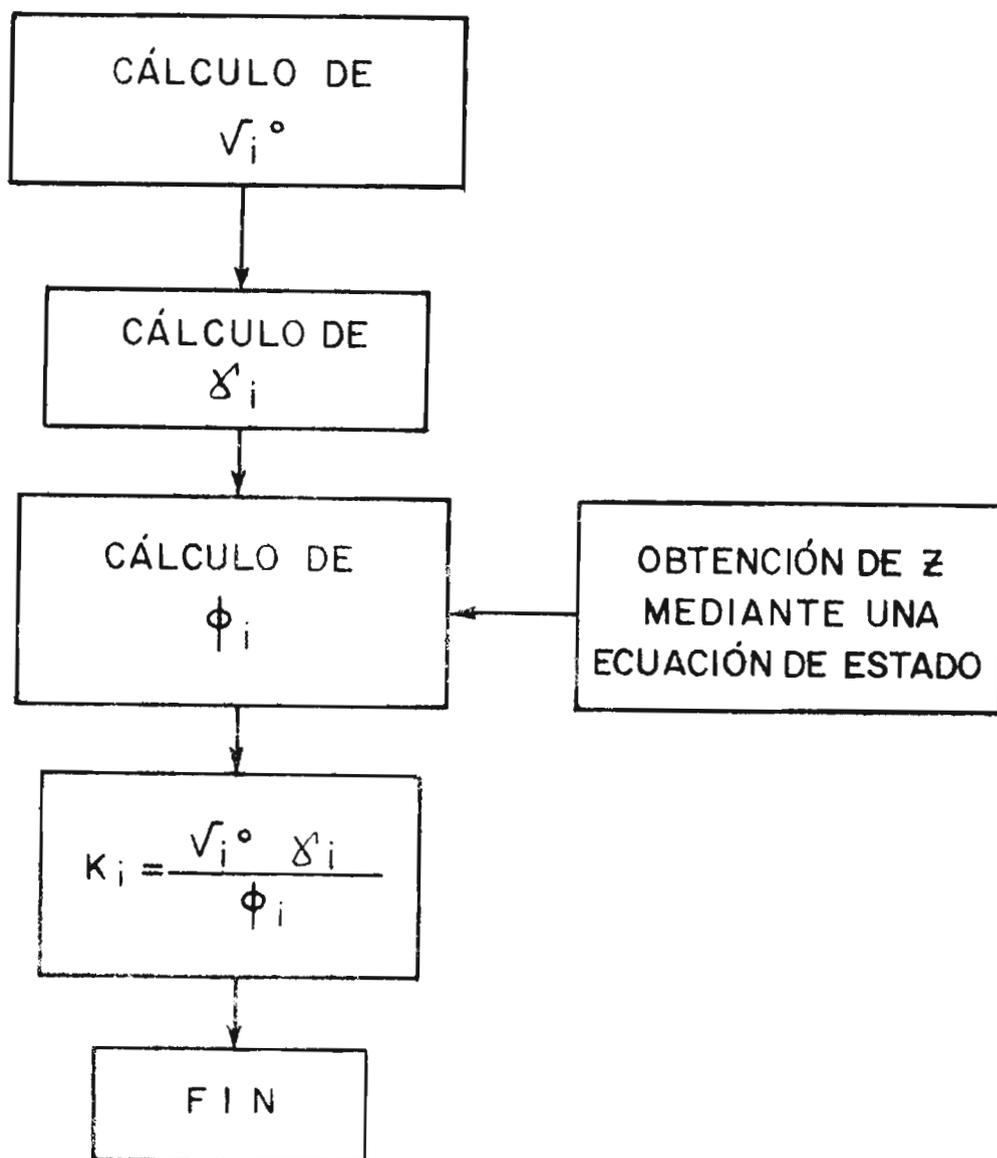


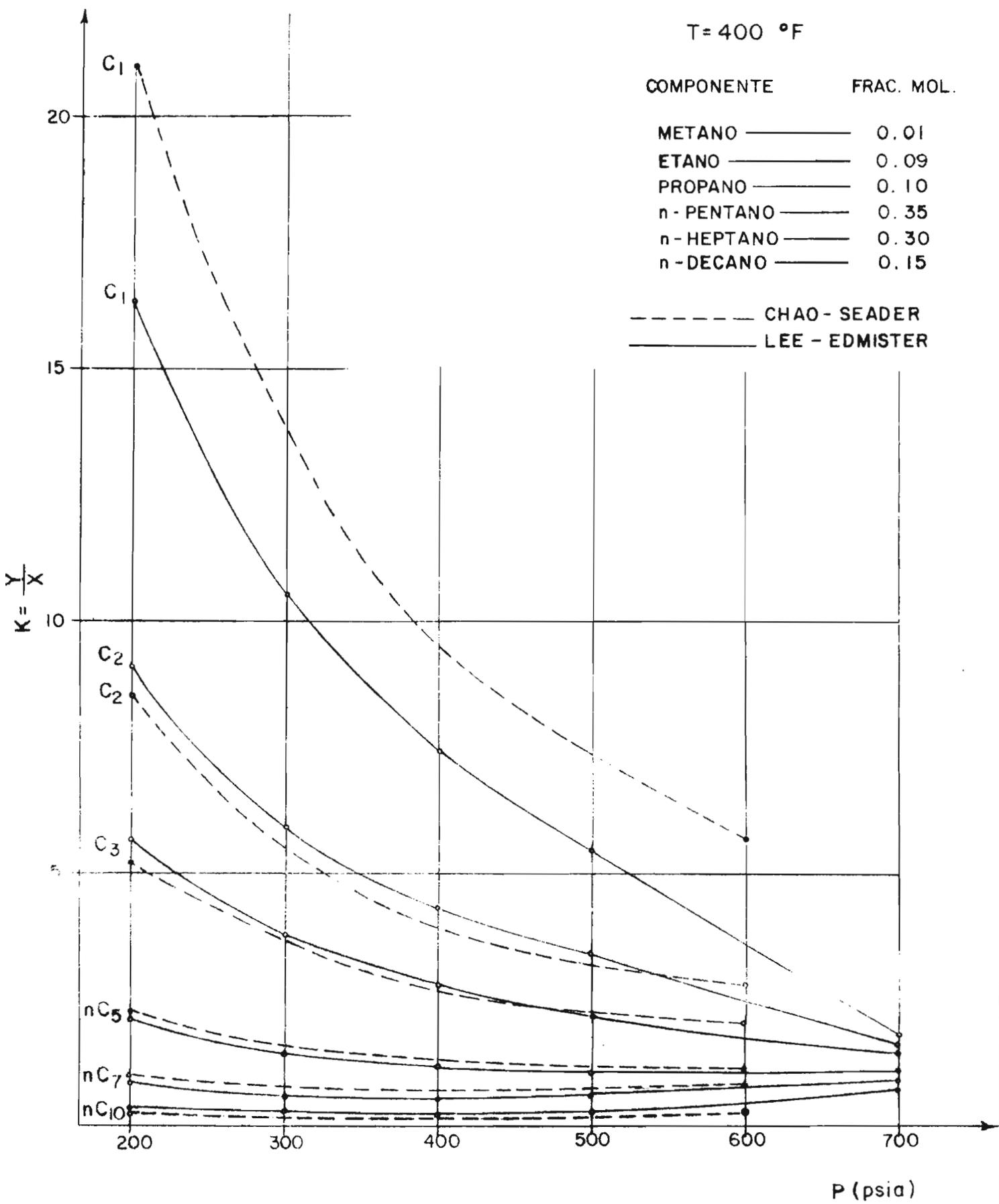
DIAGRAMA DE BLOQUES PARA EL CÁLCULO DE LA CONSTANTE K.



T = 400 °F

| COMPONENTE | FRAC. MOL. |
|------------|------------|
| METANO | 0.01 |
| ETANO | 0.09 |
| PROPANO | 0.10 |
| n-PENTANO | 0.35 |
| n-HEPTANO | 0.30 |
| n-DECANO | 0.15 |

--- CHAO - SEADER
 — LEE - EDMISTER



GRAFICA Nº 1

PUNTOS DE LA GRAFICA 1

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 200 PSIA

TEM. MEZCLA = 400 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 87.64

CANTIDAD DE LIQUIDO = 123.58 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 876.42 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> LB-MOL/HR | <u>LIQUIDO</u> LB-MOL/HR | <u>VAPOR</u> LB-MOL/HR |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| METANO | 10 | .0854 | 9.9146 |
| ETANO | 90 | 1.3690 | 88.6310 |
| PROPANO | 100 | 2.4344 | 97.5656 |
| N-PENTANO | 350 | 22.9803 | 327.0197 |
| N-HEPTANO | 300 | 43.0472 | 256.9528 |
| N-DECANO | 150 | 53.6658 | 96.3342 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> GLOBAL | <u>FRACCIONES MOL.</u> | | <u>K</u> CTE. EQUIL. |
|-------------------|--------------------|------------------------|-------------|----------------------------|
| | | <u>LIQ.</u> | <u>VAP.</u> | |
| METANO | .01 | .000691 | .011313 | 16.364 |
| ETANO | .09 | .011077 | .101129 | 9.129 |
| PROPANO | .10 | .019699 | .111323 | 5.651 |
| N-PENTANO | .35 | .185957 | .313132 | 2.007 |
| N-HEPTANO | .30 | .348328 | .393185 | .842 |
| N-DECANO | .15 | .434251 | .109918 | .253 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 300 PSIA

TEM. MEZCLA = 400 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 62.30

CANTIDAD DE LIQUIDO = 377.04 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 622.96 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | .5443 | 9.4557 |
| ETANO | 90 | 8.3556 | 81.6444 |
| PROPANO | 100 | 13.9438 | 86.0562 |
| N-PENTANO | 350 | 103.2298 | 246.7702 |
| N-HEPTANO | 300 | 142.3452 | 157.6548 |
| N-DECANO | 150 | 108.6254 | 41.3746 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> | | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|------------------------------------|-------------|--|
| | | <u>LIQ.</u> | <u>VAP.</u> | |
| METANO | .01 | .001444 | .015179 | 10.514 |
| ETANO | .09 | .022161 | .131060 | |
| PROPANO | .10 | .036982 | .138147 | 0.735 |
| N-PENTANO | .35 | .273787 | .396128 | 1.449 |
| N-HEPTANO | .30 | .377529 | .253075 | .670 |
| N-DECANO | .15 | .288097 | .066417 | .231 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 400 PSIA

TEM. MEZCLA = G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 41.43

CANTIDAD DE LIQUIDO = 585.65 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 414.35 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 1.5931 | 8.4069 |
| ETANO | 90 | 22.1298 | 67.8702 |
| PROPANO | 100 | 33.3738 | 66.6262 |
| N-PENTANO | 350 | 189.8563 | 160.1437 |
| N-HEPTANO | 300 | 210.0876 | 89.9124 |
| N-DECANO | 150 | 128.6102 | 21.3898 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|--|--|--|
| METANO | .01 | .002720 | .020289 | 7.459 |
| ETANO | .09 | .037787 | .163800 | 4.335 |
| PROPANO | .10 | .056986 | .160797 | 2.822 |
| N-PENTANO | .35 | .324180 | .386495 | 1.192 |
| N-HEPTANO | .30 | .358725 | .216997 | |
| N-DECANO | .15 | .219602 | .051620 | 1.255 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 500 PSIA

TEM. MEZCLA = 400 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 24.95

CANTIDAD DE LIQUIDO = 750.50 LB-MOL-HR

CANTIDAD DE VAPOR = 249.50 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 3.5229 | 6.4771 |
| ETANO | 90 | 42.3964 | 47.6036 |
| PROPANO | 100 | 56.8298 | 43.1702 |
| N-PENTANO | 350 | 258.8395 | 91.1605 |
| N-HEPTANO | 300 | 250.8419 | 49.1581 |
| N-DECANO | 150 | 138.0658 | 11.9342 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|---|--|
| METANO | .01 | .004694 | .025960 | 5.530 |
| ETANO | .09 | .056491 | .190793 | 3.377 |
| PROPANO | .10 | .075723 | .173024 | 2.285 |
| N-PENTANO | .35 | .344891 | .365368 | 1.059 |
| N-HEPTANO | .30 | .334235 | .197024 | |
| N-DECANO | .15 | .183966 | .047832 | .260 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 600 PSIA
 TAM. MEZCLA = 400 G. FAR
 PORCENTAJE DE VAPOR = 56.17
 CANTIDAD DE LIQUIDO = 438.33 LB-MOL/HR
 CANTIDAD DE VAPOR = 561.67 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL-HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 2.9448 | 7.0552 |
| ETANO | 90 | 28.7205 | 61.2795 |
| PROPANO | 100 | 35.2887 | 64.7113 |
| N-PENTANO | 350 | 151.0845 | 198.9155 |
| N-HEPTANO | 300 | 142.9005 | 157.0995 |
| N-DECANO | 150 | 77.3895 | 72.6105 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRAC. TONNES</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|--|--|--|
| METANO | .01 | .006718 | .012561 | 1.870 |
| ETANO | .09 | .065523 | .109102 | 1.665 |
| PROPANO | .10 | .080507 | .115212 | 1.431 |
| N-PENTANO | .35 | .344683 | .354149 | 1.027 |
| N-HEPTANO | .30 | .326012 | .279700 | |
| N-DECANO | .15 | .176556 | .129218 | 1.732 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 700 PSIA
 TEM. MEZCLA = 400 G. FAR
 PORCENTAJE DE VAPOR = 31.27
 CANTIDAD DE LIQUIDO = 687.32 LB-MOL/HR
 CANTIDAD DE VAPOR = 312.68 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL-HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 5.5612 | 4.4388 |
| ETANO | 90 | 52.0710 | 37.9290 |
| PROPANO | 100 | 61.3582 | 38.6418 |
| N-PENTANO | 350 | 239.9030 | 110.0970 |
| N-HEPTANO | 300 | 216.1356 | 83.8644 |
| N-DECANO | 150 | 112.2886 | 37.7114 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|--|--|
| METANO | .01 | .008091 | .014196 | 1.754 |
| ETANO | .09 | .075760 | .121302 | 1.601 |
| PROPANO | .10 | .089272 | .123582 | 1.384 |
| N-PENTANO | .35 | .349042 | .352105 | 1.009 |
| N-HEPTANO | .30 | .314462 | .268210 | |
| N-DECANO | .15 | .163372 | .120606 | 1.38 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 157.0767 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 842.9233 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 400 G. FAR

PRESION = 200 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 84.292

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 0.088 | 9.912 |
| ETANO | 90 | 1.916 | 88.084 |
| PROPANO | 100 | 3.445 | 96.554 |
| N-PENTANO | 350 | 29.520 | 320.480 |
| N-HEPTANO | 300 | 53.764 | 246.236 |
| N-DECANO | 150 | 68.344 | 81.656 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z | Y | Y | K |
|-------------------|-----|---------|---------|--------|
| METANO | .01 | .000559 | .011789 | 21.031 |
| ETANO | .09 | .012111 | .104498 | 8.567 |
| PROPANO | .10 | .021933 | .114548 | 5.222 |
| N-PENTANO | .35 | .187931 | .380201 | 2.023 |
| N-HEPTANO | .30 | .342280 | .292121 | 0.853 |
| N-DECANO | .15 | .435100 | .096872 | 0.223 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 396.1420 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 603.8580 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 400 G. FAR

PRESION = 300 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 60.386

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 0.470 | 9.53 |
| ETANO | 90 | 9.342 | 80.658 |
| PROPANO | 100 | 15.484 | 84.516 |
| N-PENDANO | 350 | 106.928 | 243.072 |
| N-HEPTANO | 300 | 148.010 | 151.99 |
| N-DECANO | 150 | 115.908 | 34.092 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z | X | Y | K |
|-------------------|-----|---------|---------|--------|
| METANO | .01 | .001186 | .015782 | 13.309 |
| ETANO | .09 | .023581 | .133571 | 5.664 |
| PROPANO | .10 | .039087 | .139960 | 3.581 |
| N-PENTANO | .35 | .269924 | .402531 | 1.491 |
| N-HEPTANO | .30 | .373629 | .251698 | 0.674 |
| N-DECANO | .15 | .292592 | .056457 | 0.193 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = ,592.0644 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 407.9356 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 400 G. FAR

PRESION = 400 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 40.794

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 1.319 | 8.681 |
| ETANO | 90 | 22.916 | 67.084 |
| PROPANO | 100 | 34.264 | 65.736 |
| N-PENTANO | 350 | 188.469 | 161.531 |
| N-HEPTANO | 300 | 212.274 | 87.726 |
| N-DECANO | 150 | 132.820 | 17.180 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>K</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| METANO | .01 | .002228 | .021279 | 9.549 |
| ETANO | .09 | .038706 | .164446 | 4.248 |
| PROPANO | .10 | .057873 | .161142 | 2.784 |
| N-PENTANO | .35 | .318325 | .395972 | 1.244 |
| N-HEPTANO | .30 | .358532 | .215048 | 0.598 |
| N-DECANO | .15 | .224335 | .042113 | 0.187 |

METODO: CHAO-SEADER

PRESION = 500 PSIA

TEMPERATURA = 400 G. FAR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> |
|-------------------|---------------------|
| METANO | 10 |
| ETANO | 90 |
| PROPANO | 100 |
| N-PENTANO | 350 |
| N-HEPTANO | 300 |
| N-DECANO | 150 |

NO SE LLEGO A LA CONVERGENCIA EN EL CALCULO DEL EQUILIBRIO.

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 870.6903 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 129.3097 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 400 G. FAR

PRESION = 600 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 12.931

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 5.417 | 4.583 |
| ETANO | 90 | 63.417 | 26.583 |
| PROPANO | 100 | 77.116 | 22.884 |
| N-PENTANO | 350 | 303.016 | 46.984 |
| N-HEPTANO | 300 | 276.279 | 23.721 |
| N-DECANO | 150 | 145.285 | 4.715 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z | X | Y | K |
|-------------------|-----|---------|---------|-------|
| METANO | .01 | .006222 | .035438 | 5.695 |
| ETANO | .09 | .072911 | .204962 | 2.810 |
| PROPANO | .10 | .088569 | .176972 | 1.998 |
| N-PENTANO | .35 | .348111 | .362720 | 1.042 |
| N-HEPTANO | .30 | .317310 | .183448 | 0.578 |
| N-DECANO | .15 | .166862 | .036459 | 0.218 |

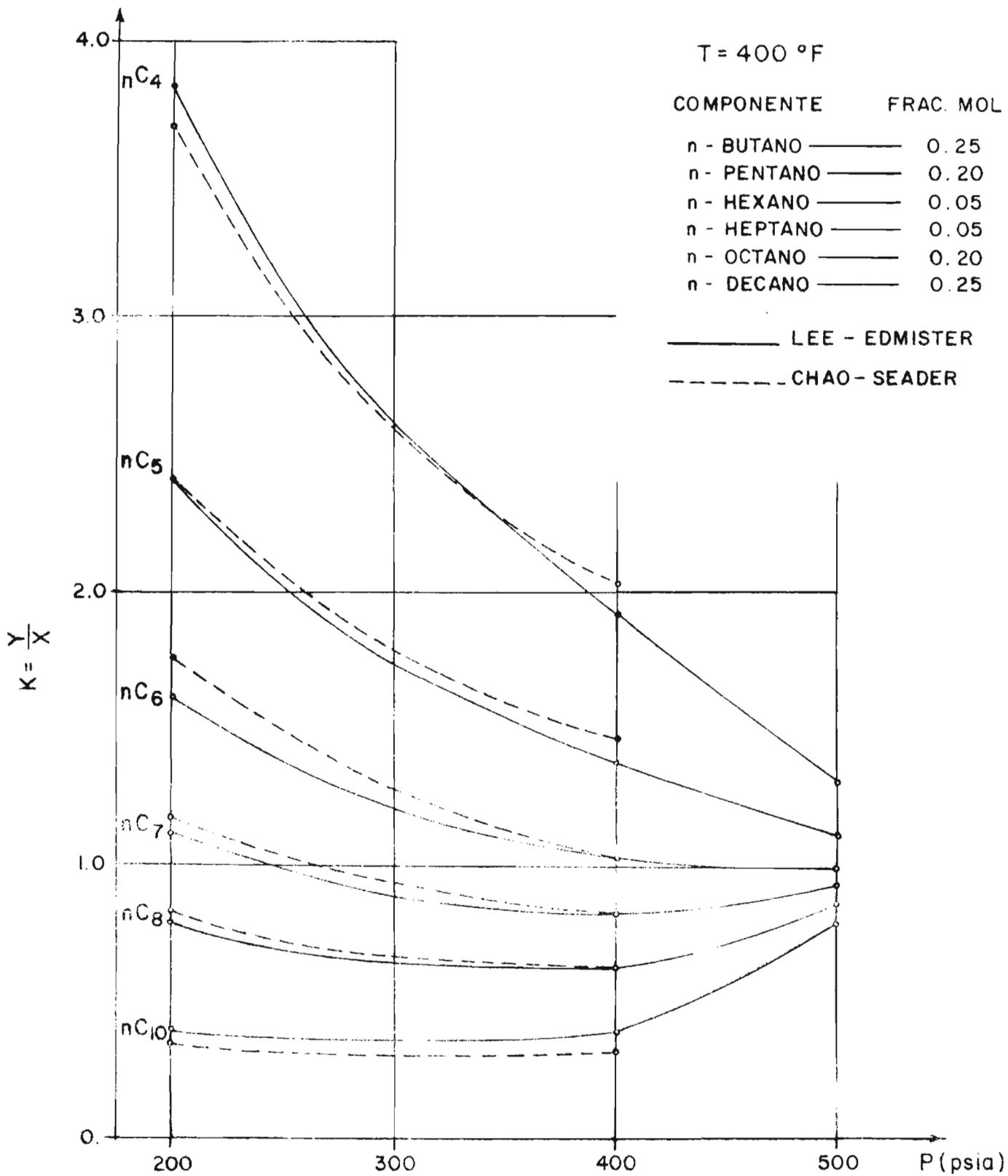
METODO: CHAO-SEADER

PRESION = 700 PSIA

TEMPERATURA = 400 G. FAR.

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> |
|-------------------|---------------------|
| METANO | 10 |
| ETANO | 90 |
| PROPANO | 100 |
| N-PENTANO | 350 |
| N-HEPTANO | 300 |
| N-DECANO | 150 |

NO SE LLEGO A LA CONVERGENCIA EN EL CALCULO
DEL EQUILIBRIO.



GRAFICA N° 2

PUNTOS DE LA GRAFICA 2

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 200 PSIA

TEM. MEZCLA = 450 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 86.93

CANTIDAD DE LIQUIDO = 130.73 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 869.27 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR .</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 9.4168 | 240.5832 |
| N-PENTANO | 200 | 11.6843 | 188.3157 |
| N-HEXANO | 50 | 4.2587 | 45.7413 |
| N-HEPTANO | 50 | 5.8532 | 44.1468 |
| N-OCTANO | 200 | 31.7185 | 168.2815 |
| N-DECANO | 250 | 67.7950 | 182.2050 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|--|--|--|
| N-BUTANO | .25 | .072034 | .276764 | 3.842 |
| N-PENTANO | .20 | .089379 | .216636 | 2.424 |
| N-HEXANO | .05 | .032577 | .052620 | 1.615 |
| N-HEPTANO | .05 | .044774 | .050786 | 1.134 |
| N-OCTANO | .20 | .242632 | .193589 | |
| N-DECANO | .25 | .518601 | .209606 | .404 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 300 PSIA

TEM. MEZCLA = 450 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 53.19

CANTIDAD DE LIQUIDO = 468.12 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 531.88 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL-HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 63.3853 | 186.6147 |
| N-PENTANO | 200 | 67.6979 | 132.3021 |
| N-HEXANO | 50 | 21.0666 | 28.9334 |
| N-HEPTANO | 50 | 24.8382 | 25.1618 |
| N-OCTANO | 200 | 114.4555 | 85.5445 |
| N-DECANO | 250 | 176.6760 | 73.3240 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z G <u>GLOBAL</u> | X FRACCIONES MOL. <u>LIQ.</u> | Y <u>VAP.</u> | K <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|-------------------------|-------------------------------------|------------------|-----------------------------------|
| N-BUTANO | .25 | .135404 | .350859 | 2.591 |
| N-ETANO | .20 | .144616 | .248744 | 1.720 |
| N-HEXANO | .05 | .045003 | .054398 | 1.209 |
| N-HEPTANO | .05 | .053059 | .047307 | .892 |
| N-OCTANO | .20 | .244500 | .160834 | .658 |
| N-DECANO | .25 | .377416 | .137858 | .365 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 400 PSIA

TEM. MEZCLA = 450 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 23.14

CANTIDAD DE LIQUIDO = 768.64 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 231.36 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 157.4796 | 92.5204 |
| N-PENTANO | 200 | 141.3165 | 58.6835 |
| N-HEXANO | 50 | 38.1355 | 11.8645 |
| N-HEPTANO | 50 | 40.2064 | 9.7936 |
| N-OCTANO | 200 | 167.9918 | 32.0082 |
| N-DECANO | 250 | 223.5065 | 26.4935 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|--|--|--|
| N-BUTANO | .25 | .204882 | .399891 | 1.952 |
| N-PENTANO | .20 | .183854 | .253641 | 1.380 |
| N-HEXANO | .05 | .049615 | .051281 | 1.034 |
| N-HEPTANO | .05 | .052309 | .042330 | .809 |
| N-OCTANO | .20 | .218558 | .138346 | |
| N-DECANO | .25 | .290783 | .114510 | .394 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 500 PSIA

TEM. MEZCLA = 450 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 28.34

CANTIDAD DE LIQUIDO = 716.62 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 283.38 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 165.1183 | 84.8817 |
| N-PENTANO | 200 | 139.0461 | 60.9539 |
| N-HEXANO | 50 | 35.9075 | 14.0925 |
| N-HEPTANO | 50 | 36.6096 | 13.3904 |
| N-OCTANO | 200 | 148.9815 | 51.0185 |
| N-DECANO | 250 | 190.9582 | 59.0418 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>MEZCLACIONES MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|-------------------------|--|
| N-BUTANO | .25 | .230412 | .299534 | 1.300 |
| N-ETANO | .20 | .194030 | .215097 | 1.109 |
| N-HEXANO | .05 | .050107 | .049730 | .992 |
| N-HEPTANO | .05 | .051086 | .047253 | .925 |
| N-OCTANO | .20 | .207894 | .180037 | |
| N-DECANO | .25 | .266470 | .208349 | .782 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 168.2698 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 831.7302 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 450.00 G. FAR

PRESION = 200 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 83.173

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 12.97 | 237.03 |
| N-PENTANO | 200 | 15.287 | 184.713 |
| N-HEXANO | 50 | 5.30 | 44.7 |
| N-HEPTANO | 50 | 7.270 | 42.73 |
| N-OCTANO | 200 | 39.852 | 160.148 |
| N-DECANO | 250 | 87.588 | 162.412 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z | X | Y | K |
|-------------------|-----|---------|---------|-------|
| N-BUTANO | .25 | .077075 | .084985 | 3.697 |
| N-PENTANO | .20 | .090848 | .022083 | 2.444 |
| N-HEXANO | .05 | .031501 | .053743 | 1.706 |
| N-HEPTANO | .05 | .043220 | .051372 | 1.189 |
| N-OCTANO | .20 | .236832 | .192548 | 0.813 |
| N-DECANO | .25 | .520524 | .195269 | 0.375 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 168.2698 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 831.7302 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 450 G. FAR

PRESION = 200 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 83.173

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> | <u>LIQUIDO</u> | <u>VAPOR</u> |
|-------------------|---------------------|------------------|------------------|
| | <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LB-MOL/HR</u> |
| N-BUTANO | 250 | 12.97 | 237.03 |
| N-PENTANO | 200 | 15.287 | 184.713 |
| N-HEXANO | 50 | 5.30 | 44.7 |
| N-HEPTANO | 50 | 7.270 | 42.73 |
| N-OCTANO | 200 | 39.852 | 160.148 |
| N-DECANO | 250 | 87.588 | 162.412 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>K</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| N-BUTANO | .25 | .077075 | .004985 | 3.697 |
| N-PENTANO | .20 | .090846 | .022083 | 2.444 |
| N-HEXANO | .05 | .031501 | .053743 | 1.706 |
| N-HEPTANO | .05 | .043220 | .051372 | 1.189 |
| N-OCTANO | .20 | .236832 | .192548 | 0.813 |
| N-DECANO | .25 | .520524 | .195269 | 0.375 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 492.7780 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 507.2220 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 450 G. FAR

PRESION = 300 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 50.722

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 68.107 | 181.893 |
| N-PENTANO | 200 | 70.598 | 129.402 |
| N-HEXANO | 50 | 21.495 | 28.505 |
| N-HEPTANO | 50 | 25.561 | 24.439 |
| N-OCTANO | 200 | 119.360 | 80.640 |
| N-DECANO | 250 | 187.657 | 62.343 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>K</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| N-BUTANO | .25 | .138211 | .358606 | 2.594 |
| N-PENTANO | .20 | .143265 | .255120 | 1.780 |
| N-HEXANO | .05 | .043621 | .056197 | 1.288 |
| N-HEPTANO | .05 | .051871 | .048182 | 0.929 |
| N-OCTANO | .20 | .242218 | .158984 | 0.656 |
| N-DECANO | .25 | .380814 | .122911 | 0 |

METODO; CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 763.8718 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 236.1282 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 450 G. FAR

PRESION = 400 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 23.613

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 153.173 | 96.827 |
| N-PENTANO | 200 | 137.675 | 62.325 |
| N-HEXANO | 50 | 37.283 | 12.717 |
| N-HEPTANO | 50 | 39.82 | 10.18 |
| N-OCTANO | 200 | 168.434 | 31.565 |
| N-DECANO | 250 | 227.687 | 22.313 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>K</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| N-BUTANO | .25 | .200522 | .10061 | 2.045 |
| N-PENTANO | .20 | .180235 | .163946 | 1.464 |
| N-HEXANO | .05 | .048808 | .053857 | 1.103 |
| N-HEPTANO | .05 | .052129 | .043112 | 0.827 |
| N-OCTANO | .20 | .220501 | .133678 | 0.606 |
| N-DECANO | .25 | .297807 | .095346 | 0.320 |

METODO: CHAO-SEADER

P = 500 PSIA

T = 450 G. FAR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|
| N-BUTANO | 250 |
| N-PENTANO | 200 |
| N-HEXANO | 50 |
| N-HEPTANO | 50 |
| N-OCTANO | 200 |
| N-DECANO | 250 |

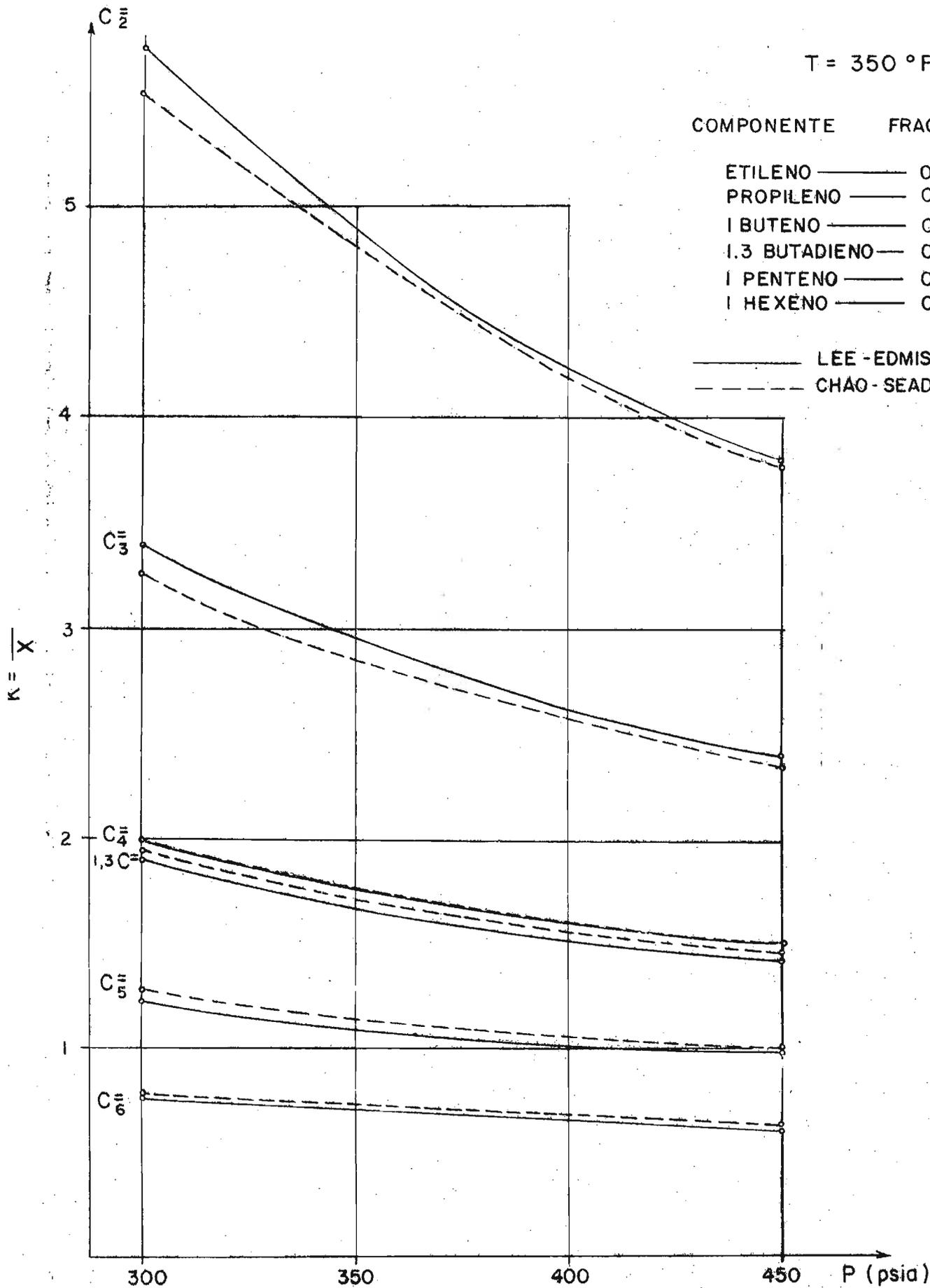
NO SE LLEGO A LA CONVERGENCIA EN EL CALCULO DEL EQUILIBRIO.

T = 350 °F

COMPONENTE FRAC. MOL.

- ETILENO ——— 0.05
- PROPILENO ——— 0.05
- I BUTENO ——— 0.05
- I.3 BUTADIENO ——— 0.05
- I PENTENO ——— 0.10
- I HEXENO ——— 0.70

————— LEE - EDMISTER
 - - - - - CHAO - SEADER



GRAFICA N° 3

PUNTOS DE LA GRAFICA 3

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 300 PSIA

TEM. MEZCLA = 350 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 58.44

CANTIDAD DE LIQUIDO = 415.60 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 584.40 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 5.5044 | 44.4956 |
| PROPILENO | 50 | 8.6385 | 41.3615 |
| 1 BUTENO | 50 | 13.1403 | 36.8597 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 13.8117 | 36.1883 |
| 1 PENTENO | 100 | 36.4868 | 63.5132 |
| 1 HEXENO | 700 | 338.0189 | 361.9811 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCION MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|--|--|
| ETILENO | .05 | .013244 | .076139 | 5.749 |
| PROPILENO | .05 | .020786 | .070776 | 3.405 |
| 1 BUTENO | .05 | .031618 | .063073 | 1.995 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .033233 | .061924 | 1.995 |
| 1 PENTENO | .10 | .087793 | .108681 | 1.238 |
| 1 HEXENO | .70 | .813326 | .619407 | .762 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 350 PSIA

TEM. MEZCLA = 350 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 29.59

CANTIDAD DE LIQUIDO + 704.12 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 295.88 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 16.3237 | 33.6763 |
| PROPILENO | 50 | 22.2641 | 27.7359 |
| 1 BUTENO | 50 | 28.6561 | 21.3439 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 29.4423 | 20.5577 |
| 1 PENTENO | 100 | 68.0069 | 31.9931 |
| 1 HEXENO | 700 | 539.4245 | 160.5755 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|--|--|--|
| ETILENO | .05 | .023183 | .113816 | 4.909 |
| PROPILENO | .05 | .031620 | .093740 | 2.965 |
| 1 BUTENO | .05 | .040698 | .072137 | 1.772 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .041814 | .069479 | 1.772 |
| 1 PENTENO | .10 | .096585 | .108128 | 2.220 |
| 1 HEXENO | .70 | .766100 | .542700 | .708 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 400 PSIA

TEM. MEZCLA = 350 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 12.68

CANTIDAD DE LIQUIDO = 873.23 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 126.77 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB/MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 30.8222 | 19.1778 |
| PROPILENO | 50 | 36.1507 | 13.8493 |
| 1 BUTENO | 50 | 40.5307 | 9.4693 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 40.9944 | 9.0056 |
| 1 PENTENO | 100 | 86.9499 | 13.0501 |
| 1 HEXENO | 700 | 637.7822 | 62.2178 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACTONES</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|--|--|
| ETILENO | .05 | .035297 | .151280 | 4.286 |
| PROPILENO | .05 | .041399 | .109247 | 2.639 |
| 1 BUTENO | .05 | .046415 | .074697 | 1.609 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .046946 | .071039 | 1.513 |
| 1 PENTENO | .10 | .099573 | .102943 | |
| 1 HEXENO | .70 | .730371 | .490793 | .672 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 450 PSIA

TEM. MEZCLA = 350 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = .67

CANTIDAD DE LIQUIDO = 993.26 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 6.74 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 48.7434 | 1.2566 |
| PROPILENO | 50 | 49.2032 | .7968 |
| 1 BUTENO | 50 | 49.5013 | .4987 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 49.5296 | .4704 |
| 1 PENTENO | 100 | 99.3461 | .6539 |
| 1 HEXENO | 700 | 696.9388 | 3.0612 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|---|--|
| ETILENO | .05 | .049074 | .186504 | 3.800 |
| PROPILENO | .05 | .049537 | .118261 | |
| 1 BUTENO | .05 | .049837 | .074018 | .485 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .049866 | .069816 | 1.400 |
| 1 PENTENO | .10 | .100020 | .097049 | .970 |
| 1 HEXENO | .70 | .701666 | .454355 | .648 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 395.2523 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 604.7477 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 350 G. FAR

PRESION = 300 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 60.475

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 5.255 | 44.745 |
| PROPILENO | 50 | 8.358 | 41.642 |
| 1 BUTENO | 50 | 12.369 | 37.631 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 12.441 | 37.559 |
| 1 PENTENO | 100 | 33.930 | 66.070 |
| 1 HEXENO | 700 | 322.898 | 377.102 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>K</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| ETILENO | .05 | .013295 | .073900 | 5.565 |
| PROPILENO | .05 | .021100 | .068859 | 3.256 |
| 1 BUTENO | .05 | .031294 | .062226 | 1.988 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .031477 | .062106 | 1.973 |
| 1 PENTENO | .10 | .085845 | .109251 | 1.273 |
| 1 HEXENO | .70 | .816943 | .623568 | 0.763 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 695.9210 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 304.0790 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 350 G. FAR

PRESION = 350 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 30.408

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 16.132 | 33.868 |
| PROPILENO | 50 | 22.200 | 27.800 |
| 1 BUTENO | 50 | 28.126 | 21.874 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 28.229 | 21.779 |
| 1 PENTENO | 100 | 66.475 | 33.525 |
| 1 HEXENO | 700 | 534.759 | 165.241 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>K</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| ETILENO | .05 | .023187 | .111379 | 4.805 |
| PROPILENO | .05 | .031901 | .091422 | 2.866 |
| 1 BUTENO | .05 | .040416 | .071934 | 1.780 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .040563 | .071598 | 1.765 |
| 1 PENTENO | .10 | .095521 | .110250 | 1.154 |
| 1 HEXENO | .70 | .768419 | .543416 | 0.707 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 868.2917 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 131.7083 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 350 G. FAR

PRESION = 400 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 13.171

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 30.446 | 19.554 |
| PROPILENO | 50 | 35.957 | 14.043 |
| 1 BUTENO | 50 | 40.106 | 9.894 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 40.177 | 9.823 |
| 1 PENTENO | 100 | 86.054 | 13.946 |
| 1 HEXENO | 700 | 635.549 | 64.451 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z | X | Y | K |
|-------------------|-----|---------|---------|-------|
| ETILENO | .05 | .035065 | .148457 | 4.234 |
| PROPILENO | .05 | .04141 | .106617 | 2.574 |
| 1 BUTENO | .05 | .046190 | .075116 | 1.626 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .046272 | .074575 | 1.612 |
| 1 PENTENO | .10 | .099107 | .105889 | 1.068 |
| 1 HEXENO | .70 | .731953 | .489346 | 0.668 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 987.9621 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 12.0379 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 350 G. FAR

PRESION = 480 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 1.204

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 47.796 | 2.204 |
| PROPILENO | 50 | 48.609 | 1.391 |
| 1 BUTENO | 50 | 49.097 | 0.903 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 49.106 | 0.894 |
| 1 PENTENO | 100 | 98.790 | 1.210 |
| 1 HEXENO | 700 | 694.564 | 5.436 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>K</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| ETILENO | .05 | .048378 | .183141 | 3.785 |
| PROPILENO | .05 | .049201 | .115544 | 2.348 |
| 1 BUTENO | .05 | .049695 | .075004 | 1.509 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .049704 | .074285 | 1.494 |
| 1 PENTENO | .10 | .099994 | .100488 | 1.005 |
| 1 HEXENO | .70 | .703027 | .451538 | 0 |

P = 200 psia

COMPONENTE FRAC. MOL.

METANO 0.01

ETANO 0.09

PROPANO 0.10

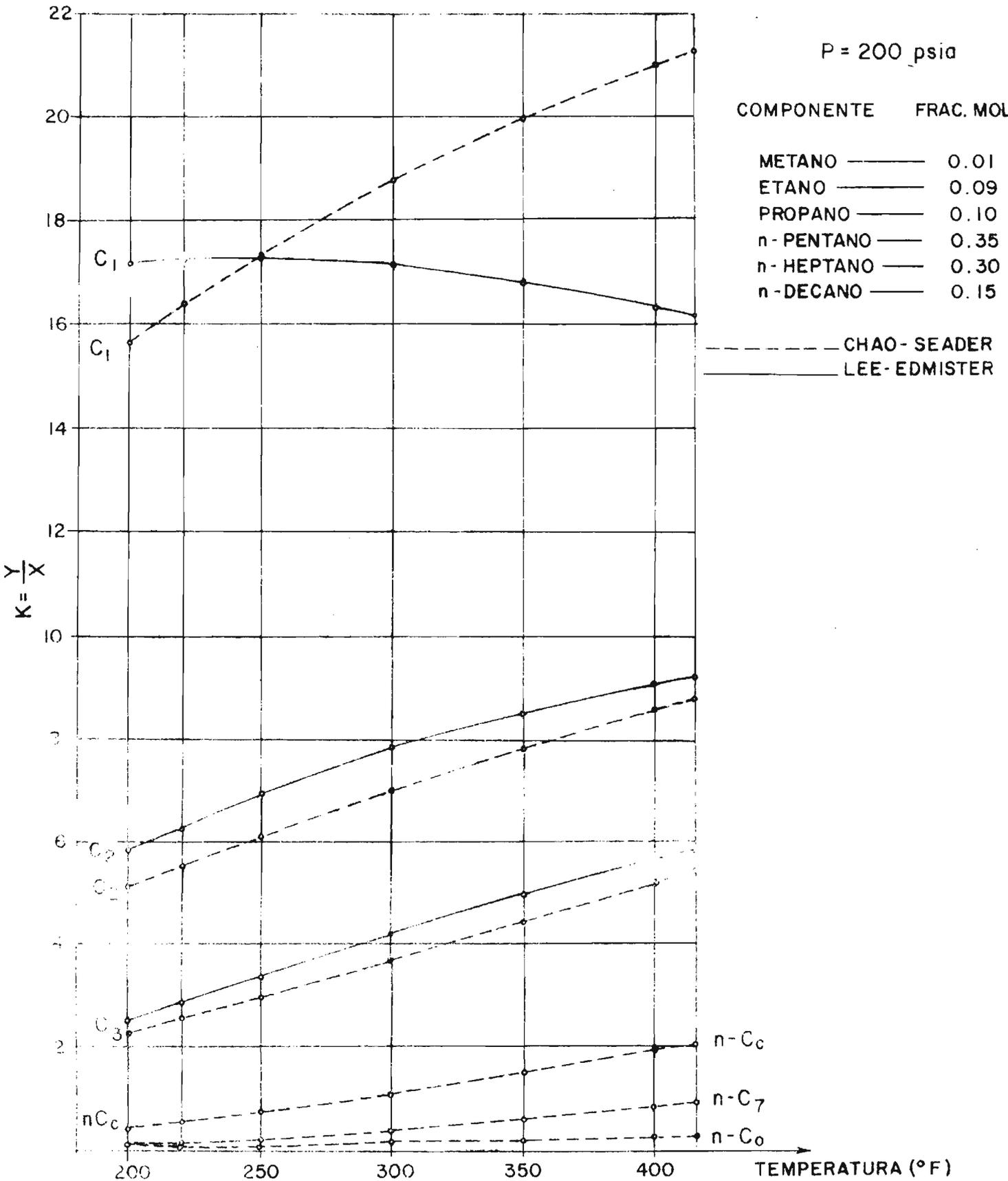
n-PENTANO 0.35

n-HEPTANO 0.30

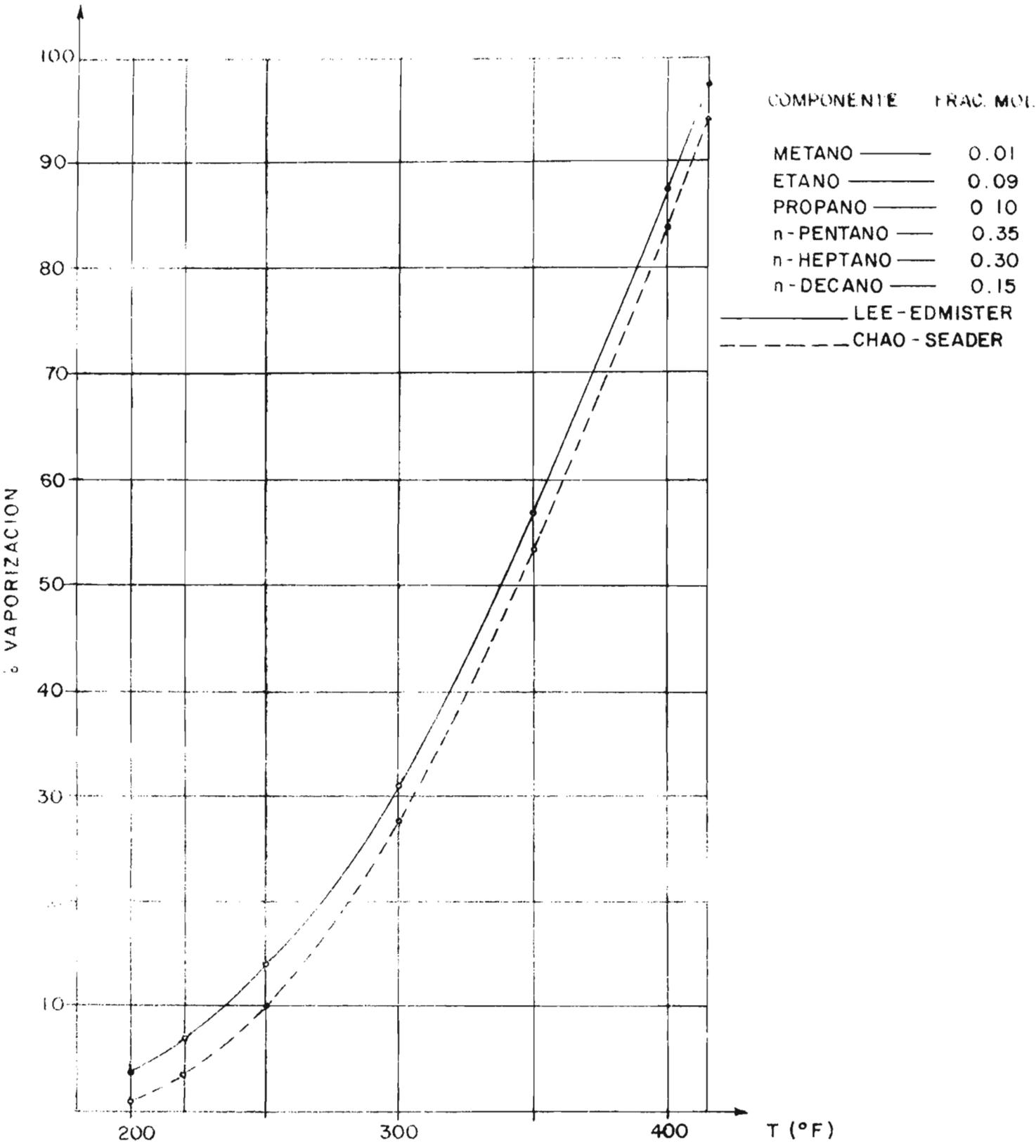
n-DECANO 0.15

----- CHAO-SEADER

———— LEE-EDMISTER



GRAFICA N° 4



GRAFICA N° 5

PUNTOS DE LAS GRAFICAS 4 y 5

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 200 PSIA

TEM. MEZCLA = 220 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 7.25

CANTIDAD DE LIQUIDO = 927.50 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 72.50 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 4.2499 | 5.7501 |
| ETANO | 90 | 60.2765 | 29.7235 |
| PROPANO | 100 | 81.5516 | 18.4484 |
| N-PENTANO | 350 | 334.8955 | 15.1045 |
| N-HEPTANO | 300 | 296.7430 | 3.2570 |
| N-DECANO | 150 | 149.7794 | .2206 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|---|--|
| METANO | .01 | .004582 | .079307 | 17.308 |
| ETANO | .09 | .064982 | .409956 | 6.308 |
| PROPANO | .10 | .087927 | .254446 | 2.894 |
| N-PENTANO | .35 | .361075 | .208327 | .577 |
| N-HEPTANO | .30 | .319940 | .044927 | |
| N-DECANO | .15 | .161488 | .003043 | .019 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 200 PSIA

TEM. MEZCLA = 250 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 14.01

CANTIDAD DE LIQUIDO = 859.88 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 140.12 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 2.6140 | 7.3860 |
| ETANO | 90 | 42.3345 | 47.6655 |
| PROPANO | 100 | 64.5441 | 35.4559 |
| N-PENTANO | 350 | 311.1088 | 38.8912 |
| N-HEPTANO | 300 | 290.0919 | 9.9081 |
| N-DECANO | 150 | 149.1819 | .8181 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>Z</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|---|--|
| METANO | .01 | .003040 | .052710 | 17.339 |
| ETANO | .09 | .049233 | .340165 | 6.909 |
| PROPANO | .10 | .075062 | .253031 | 3.371 |
| N-PENTANO | .35 | .361807 | .277547 | |
| N-HEPTANO | .30 | .337365 | .070709 | .210 |
| N-DECANO | .15 | .173493 | .005838 | .034 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 200 PSIA

TEM. MEZCLA = 300 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 31.15

CANTIDAD DE LIQUIDO = 688.50 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 311.50 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 1.1413 | 8.8587 |
| ETANO | 90 | 19.8734 | 70.1266 |
| PROPANO | 100 | 34.6925 | 65.3065 |
| N-PENTANO | 350 | 230.7389 | 119.2611 |
| N-HEPTANO | 300 | 257.0729 | 42.9271 |
| N-DECANO | 150 | 144.9776 | 5.0224 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>LIQUIDO</u> | <u>Y</u> <u>MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|----------------------------|--|--|
| METANO | .01 | .001618 | .028439 | 17.156 |
| ETANO | .09 | .0268 | .225124 | 7.799 |
| PROPANO | .10 | .0517 | .209650 | 4.161 |
| N-PENTANO | .35 | .275174 | .382858 | 1.142 |
| N-HEPTANO | .30 | .375301 | .27807 | |
| N-DECANO | .15 | .210571 | .083101 | .077 |

METODO: LEE EDMISTER

PRESION = 200 PSIA

TEM. MEZCLA = 350 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 57.23

CANTIDAD DE LIQUIDO = 427.65 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 572.35 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | .4256 | 9.5744 |
| ETANO | 90 | 7.2280 | 82.7720 |
| PROPANO | 100 | 13.1537 | 86.8463 |
| N-PENTANO | 350 | 113.0224 | 236.9776 |
| N-HEPTANO | 300 | 168.6387 | 131.3613 |
| N-DECANO | 150 | 125.1829 | 24.8171 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|---|--|
| METANO | .01 | .000995 | .016728 | 16.808 |
| ETANO | .09 | .016902 | .144618 | 8.556 |
| PROPANO | .10 | .030758 | .151737 | 4.933 |
| N-PENTANO | .35 | .264286 | .414047 | 1.587 |
| N-HEPTANO | .30 | .394337 | .229513 | .582 |
| N-DECANO | .15 | .292722 | .043360 | .148 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 200 PSIA

TEM. MEZCLA = 400 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 87.64

CANTIDAD DE LIQUIDO = 123.58 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 876.42 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | .0854 | 9.9146 |
| ETANO | 90 | 1.3690 | 88.6310 |
| PROPANO | 100 | 2.4344 | 97.5656 |
| N-PENTANO | 350 | 22.9803 | 327.0197 |
| N-HEPTANO | 300 | 43.0472 | 256.9528 |
| N-DECANO | 150 | 53.6658 | 96.3342 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|--|--|--|
| METANO | .01 | .000691 | .011313 | 16.364 |
| ETANO | .09 | .011077 | .101129 | 9.129 |
| PROPANO | .10 | .019699 | .111323 | 5.651 |
| N-PENTANO | .35 | .185952 | .373132 | 2.007 |
| N-HEPTANO | .30 | .348328 | .293185 | |
| N-DECANO | .15 | .434251 | .109918 | .253 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 200 PSIA

TEM. MEZCLA = 415 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 97.43

CANTIDAD DE LIQUIDO = 25.66 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 974.34 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | .0162 | 9.9838 |
| ETANO | 90 | .2556 | 89.7444 |
| PROPANO | 100 | .4488 | 99.5512 |
| N-PENTANO | 350 | 4.2500 | 345.7500 |
| N-HEPTANO | 300 | 8.2858 | 291.7142 |
| N-DECANO | 150 | 12.4029 | 137.5971 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|---|--|
| METANO | .01 | .000632 | .010247 | 16.221 |
| ETANO | .09 | .009961 | .092108 | 9.247 |
| PROPANO | .10 | .017491 | .102173 | 5.841 |
| N-PENTANO | .35 | .165632 | .354855 | 2.142 |
| N-HEPTANO | .30 | .322915 | .299397 | |
| N-DECANO | .15 | .483368 | .141221 | .292 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 992.5412 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 7.4588 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 200 G. FAR

PRESION = 200 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = .746

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 8.940 | 1.060 |
| ETANO | 90 | 86.671 | 3.329 |
| PROPANO | 100 | 98.300 | 1.700 |
| N-PENTANO | 350 | 348.851 | 1.149 |
| N-HEPTANO | 300 | 299.791 | 0.209 |
| N-DECANO | 150 | 149.987 | 0.013 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z | X | Y | K |
|-------------------|-----|---------|---------|--------|
| METANO | .01 | .004007 | .142102 | 15.776 |
| ETANO | .09 | .087511 | .446240 | 5.110 |
| PROPANO | .10 | .099038 | .228069 | 2.302 |
| N-PENTANO | .35 | .351473 | .153942 | 0.438 |
| N-HEPTANO | .30 | .302044 | .028048 | 0.093 |
| N-DECANO | .15 | .151115 | .001600 | 0.011 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 959.2728 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 40.7272 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 220 G. FAR

PRESION = 200 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 4.073

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 5.889 | 4.111 |
| ETANO | 90 | 72.896 | 17.104 |
| PROPANO | 100 | 90.113 | 9.887 |
| N-PENTANO | 350 | 342.060 | 7.940 |
| N-HEPTANO | 300 | 298.414 | 1.586 |
| N-DECANO | 150 | 149.900 | 0.100 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z | K | Y | K |
|-------------------|-----|---------|---------|--------|
| METANO | .01 | .006135 | .100947 | 16.444 |
| ETANO | .09 | .075991 | .419964 | 5.526 |
| PROPANO | .10 | .093939 | .242747 | 2.584 |
| N-PENTANO | .35 | .356583 | .194950 | 0.547 |
| N-HEPTANO | .30 | .311084 | .038941 | 0.125 |
| N-DECANO | .15 | .156264 | .002451 | |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 893.0179 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 106.9821 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 250 G. FAR

PRESION = 200 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 10.698

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 3.244 | 6.756 |
| ETANO | 90 | 51.890 | 38.110 |
| PROPANO | 100 | 73.467 | 26.523 |
| N-PENTANO | 350 | 321.546 | 28.454 |
| N-HEPTANO | 300 | 293.356 | 6.647 |
| N-DECANO | 150 | 149.514 | 0.486 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>K</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| METANO | .01 | .003811 | .063149 | 17.383 |
| ETANO | .09 | .058106 | .356234 | 6.131 |
| PROPANO | .10 | .082268 | .248012 | 3.015 |
| N-PENTANO | .35 | .360067 | .265965 | 0.739 |
| N-HEPTANO | .30 | .328500 | .062098 | 0.189 |
| N-DECANO | .15 | .167426 | .004543 | 0.007 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 720.9955 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 279.0045 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 300 G. FAR

PRESION = 200 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 27.900

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 1.211 | 8.789 |
| ETANO | 90 | 24.131 | 65.869 |
| PROPANO | 100 | 40.785 | 59.215 |
| N-PENTANO | 350 | 243.634 | 106.366 |
| N-HEPTANO | 300 | 264.708 | 35.292 |
| N-DECANO | 150 | 146.525 | 3.475 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z | X | Y | K |
|-------------------|-----|---------|---------|--------|
| METANO | .01 | .001600 | .031499 | 18.745 |
| ETANO | .09 | .033469 | .236085 | 7.054 |
| PROPANO | .10 | .056568 | .212237 | 3.752 |
| PENTANO | .35 | .337914 | .381233 | 1.128 |
| N-HEPTANO | .30 | .367143 | .126492 | 0.344 |
| N-DECANO | .15 | .203226 | .012455 | |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 456.3736 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 543.6264 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 350 G. FAR

PRESTION = 200 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 54.363

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 0.404 | 9.596 |
| ETANO | 90 | 8.677 | 81.323 |
| PROPANO | 100 | 15.739 | 84.261 |
| N-PENTANO | 350 | 121.711 | 228.289 |
| N-HEPTANO | 300 | 179.032 | 120.968 |
| N-DECANO | 150 | 130.830 | 19.170 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z | X | Y | K |
|-------------------|-----|---------|---------|--------|
| METANO | .01 | .0002 | .017652 | 19.946 |
| ETANO | .09 | .019014 | .149593 | 7.868 |
| PROPANO | .10 | .034487 | .154998 | 4.494 |
| N-PENTANO | .35 | .266648 | .419974 | 1.575 |
| N-HEPTANO | .30 | .392293 | .222520 | 0.567 |
| N-DECANO | .15 | .286674 | .035262 | 0.123 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 157.0767 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 842.9233 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 400 G. FAR

PRESION = 200 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 84.292

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 0.088 | 9.912 |
| ETANO | 90 | 1.936 | 88.064 |
| PROPANO | 100 | 3.445 | 96.555 |
| N-PENTANO | 350 | 29.519 | 320.481 |
| N-HEPTANO | 300 | 53.764 | 246.236 |
| N-DECANO | 150 | 15.216 | 134.784 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>K</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| METANO | .01 | .000057 | .011759 | 21.031 |
| ETANO | .09 | .012198 | .104498 | 8.567 |
| PROPANO | .10 | .021933 | .114548 | 5.222 |
| N-PENTANO | .35 | .187931 | .380201 | 2.023 |
| N-HEPTANO | .30 | .342280 | .292121 | 0.853 |
| N-DECANO | .15 | .435100 | .096872 | |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 63.6153 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 936.3847 LB-MOL/HR

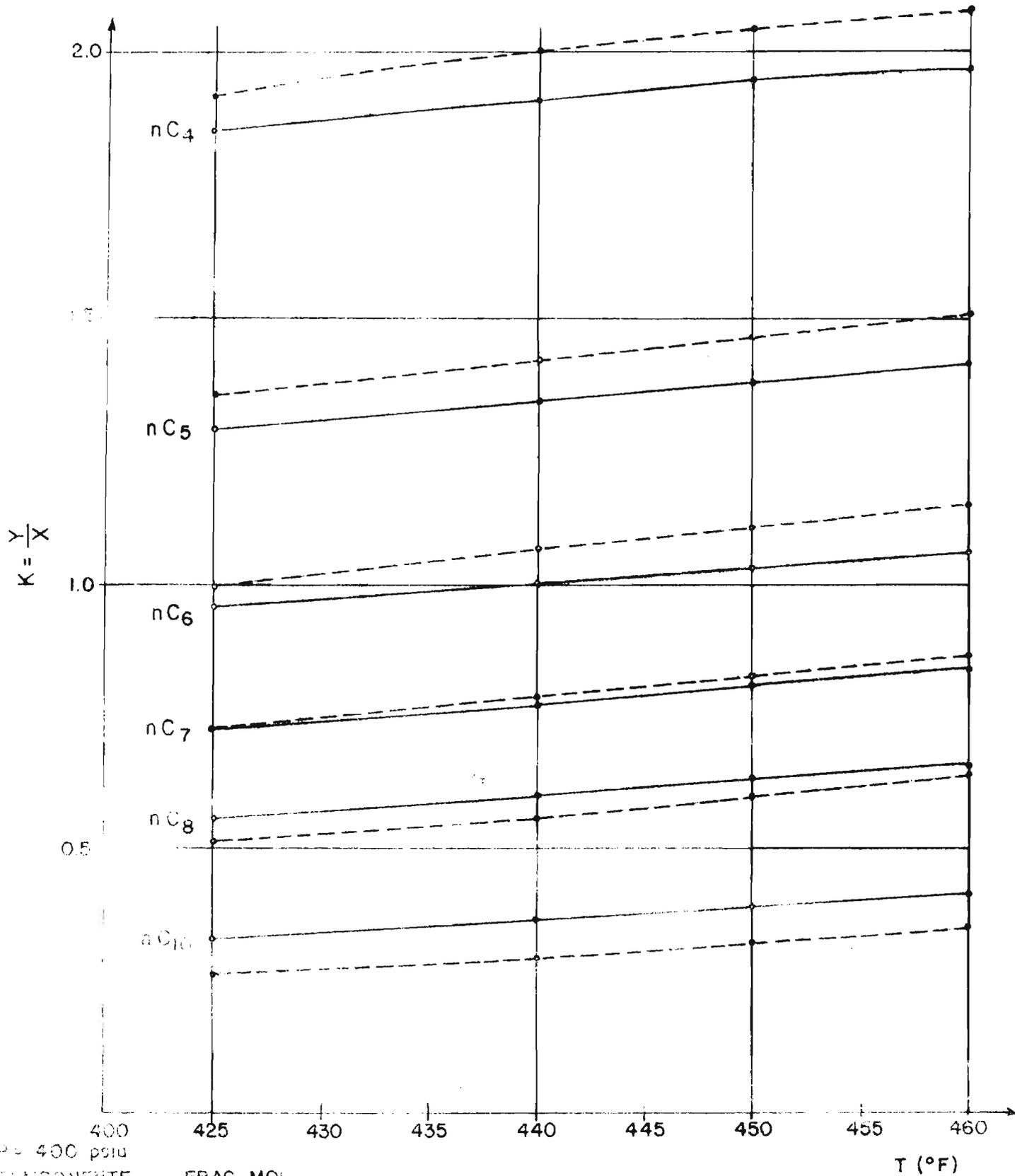
TEMPERATURA = 415 G. FAR

PRESION = 200 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 93.638

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| METANO | 10 | 0.032 | 9.968 |
| ETANO | 90 | 0.634 | 89.366 |
| PROPANO | 100 | 1.236 | 98.764 |
| N-PENTANO | 350 | 10.709 | 339.291 |
| N-HEPTANO | 300 | 20.026 | 279.974 |
| N-DECANO | 150 | 30.918 | 119.082 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>K</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| METANO | .01 | .000500 | .010645 | 21.294 |
| ETANO | .09 | .010912 | .095373 | 8.740 |
| PROPANO | .10 | .019426 | .105474 | 5.429 |
| N-PENTANO | .35 | .168345 | .362341 | 2.152 |
| N-HEPTANO | .30 | .314796 | .298995 | 0.949 |
| N-DECANO | .15 | .486022 | .127172 | |



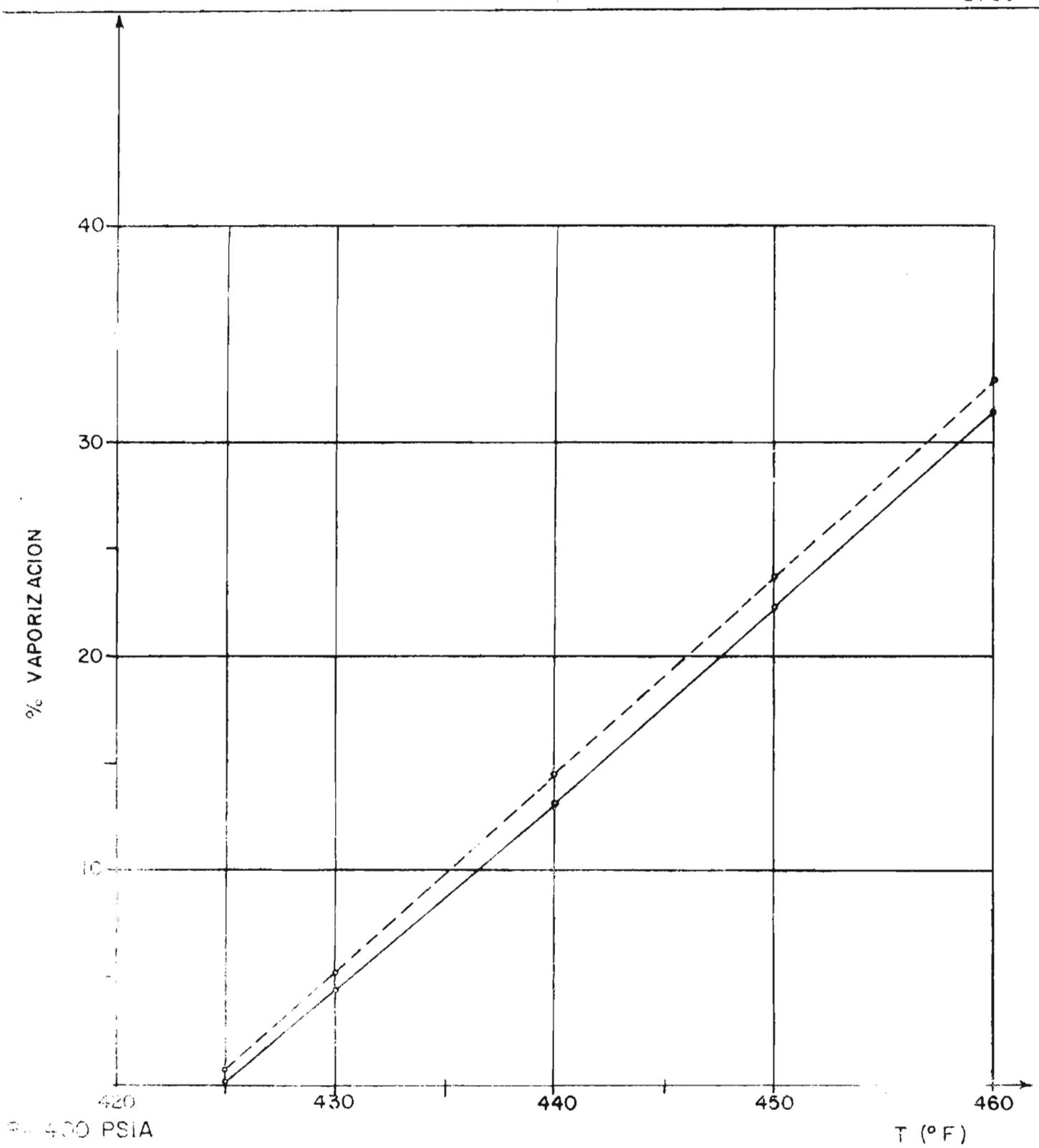
P = 400 psia

COMPONENTE FRAC. MOL.

- n - BUTANO - 0.25
- n - PENTANO - 0.20
- n - HEXANO - 0.05
- n - HEPTANO - 0.05
- n - OCTANO - 0.20
- n - DECANO - 0.25

———— LEE - EDMISTER
 - - - - - CHAO - SEADER

GRAFICA N°6



P = 400 PSIA

| COMPONENTE | FRAC. MOL. |
|-------------|------------|
| n - BUTANO | 0.25 |
| n - PENTANO | 0.20 |
| n - HEXANO | 0.05 |
| n - HEPTANO | 0.05 |
| n - OCTANO | 0.20 |
| n - DECANO | 0.25 |

——— LEE - EDMISTER
 - - - - CHAO - SEADER

GRAFICA N°7

PUNTOS DE LAS GRAFICAS 6 y 7

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 400 PSIA

TEM. MEZCLA = 425 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = .07

CANTIDAD DE LIQUIDO = 999.31 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = .69 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 249.6802 | .3198 |
| N-PENTANO | 200 | 199.8221 | .1779 |
| N-HEXANO | 50 | 49.9671 | .0329 |
| N-HEPTANO | 50 | 49.9748 | .0252 |
| N-OCTANO | 200 | 199.9230 | .0770 |
| N-DECANO | 250 | 249.9425 | .0575 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|---|--|
| N-BUTANO | .25 | .249853 | .463298 | 1.854 |
| N-PENTANO | .20 | .199960 | .257752 | 1.289 |
| N-HEXANO | .05 | .050002 | .047632 | .953 |
| N-HEPTANO | .05 | .050009 | .036460 | .777 |
| N-OCTANO | .20 | .200061 | .111546 | .558 |
| N-DECANO | .25 | .250115 | .083312 | .333 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 400 PSIA

TEM. MEZCLA = 440 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 13.12

CANTIDAD DE LIQUIDO = 868.80 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 131.20 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 193.9807 | 56.0193 |
| N-PENTANO | 200 | 166.3083 | 33.6917 |
| N-HEXANO | 50 | 43.4446 | 6.5554 |
| N-HEPTANO | 50 | 44.7660 | 5.2340 |
| N-OCTANO | 200 | 183.3972 | 16.6028 |
| N-DECANO | 250 | 236.8992 | 13.1008 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|---|--|
| N-BUTANO | .25 | .223275 | .426963 | 1.912 |
| N-PENTANO | .20 | .191424 | .256789 | 1.341 |
| N-HEXANO | .05 | .050006 | .049963 | .999 |
| N-HEPTANO | .05 | .051527 | .039892 | .774 |
| N-OCTANO | .20 | .211093 | .126542 | |
| N-DECANO | .25 | .272675 | .099851 | .366 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 400 PSIA

TEM. MEZCLA = 450 C. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 23.14

CANTIDAD DE LIQUIDO = 768.64 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 231.36 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 157.4796 | 92.5204 |
| N-PENTANO | 200 | 141.3165 | 58.6835 |
| N-HEXANO | 50 | 38.1355 | 11.8645 |
| N-HEPTANO | 50 | 40.2064 | 9.7936 |
| N-OCTANO | 200 | 167.9918 | 32.0082 |
| N-DECANO | 250 | 223.5065 | 26.4935 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|---|--|
| N-BUTANO | .25 | .204882 | .399891 | 1.952 |
| N-PENTANO | .20 | .183854 | .253641 | 1.380 |
| N-HEXANO | .05 | .049615 | .051281 | 1.034 |
| N-HEPTANO | .05 | .052309 | .042330 | |
| N-OCTANO | .20 | .218558 | .138346 | .633 |
| N-DECANO | .25 | .290783 | .114510 | .394 |

MÉTODO: IEE-EDMISTER

PRESION = 400 PSIA

TEM. MEZCLA + 460 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 31.34

CANTIDAD DE LIQUIDO = 685.56 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 313.44 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 131.3228 | 118.6772 |
| N-PENTANO | 400 | 121.7354 | 78.2646 |
| N-HEXANO | 50 | 33.6863 | 16.3137 |
| N-HEPTANO | 50 | 36.1725 | 13.8275 |
| N-OCTANO | 200 | 153.6561 | 46.3439 |
| N-DECANO | 250 | 209.9838 | 40.0162 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|---|--|
| N-BUTANO | .25 | .191277 | .378625 | 1.979 |
| N-PENTANO | .20 | .177313 | .249693 | 1.408 |
| N-HEXANO | .05 | .049066 | .052047 | 1.061 |
| N-HEPTANO | .05 | .052687 | .044115 | .837 |
| N-OCTANO | .20 | .223807 | .147854 | 1.111 |
| N-DECANO | .25 | .305851 | .127667 | .417 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 993.8455 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 6.1545 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 425 G. FAR

PRESTION = 400 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = .615

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 247.064 | 2.936 |
| N-PENTANO | 200 | 198.336 | 1.664 |
| N-HEXANO | 50 | 49.694 | 0.306 |
| N-HEPTANO | 50 | 49.777 | 0.223 |
| N-OCTANO | 200 | 199.369 | 0.631 |
| N-DECANO | 250 | 249.604 | 0.396 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>k</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| N-BUTANO | .25 | .248504 | .477027 | 1.919 |
| N-PENTANO | .20 | .199564 | .270341 | 1.355 |
| N-HEXANO | .05 | .050002 | .049740 | 0.995 |
| N-HEPTANO | .05 | .050086 | .036099 | 0.721 |
| N-OCTANO | .20 | .200604 | .102538 | 0.511 |
| N-DECANO | .25 | .251150 | .064253 | |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 856.0648 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 143.9352 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 440 G. FAR

PRESSION = 400 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 14.393

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 187.176 | 62.824 |
| N-PENTANO | 200 | 161.430 | 38.570 |
| N-HEXANO | 50 | 42.432 | 7.568 |
| N-HEPTANO | 50 | 44.176 | 5.824 |
| N-OCTANO | 200 | 103.555 | 96.445 |
| N-DECANO | 250 | 238.262 | 11.738 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>Z</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| N-BUTANO | .25 | .218647 | .436474 | 1.996 |
| N-PENTANO | .20 | .188572 | .267967 | 1.421 |
| N-HEXANO | .05 | .049566 | .052582 | 1.061 |
| N-HEPTANO | .05 | .051603 | .040465 | 0.784 |
| N-OCTANO | .20 | .213288 | .120967 | 0.567 |
| N-DECANO | .25 | .278322 | .081550 | 0.405 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 763.8718 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 236.1282 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 450 G. FAR

PRESION = 400 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 23.613

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 153.173 | 96.827 |
| N-PENTANO | 200 | 137.674 | 62.326 |
| N-HEXANO | 50 | 37.283 | 12.717 |
| N-HEPTANO | 50 | 39.82 | 10.180 |
| N-OCTANO | 200 | 168.434 | 31.566 |
| N-DECANO | 250 | 227.486 | 22.5136 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>K</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| N-BUTANO | .25 | .200522 | .410061 | 2.045 |
| N-PENTANO | .20 | .180233 | .263946 | 1.464 |
| N-HEXANO | .05 | .048808 | .053857 | 1.103 |
| N-HEPTANO | .05 | .052129 | .043112 | 0.827 |
| N-OCTANO | .20 | .220501 | .133678 | 0.606 |
| N-DECANO | .25 | .297807 | .095346 | 0.820 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 570.5724 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 429.4276 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 470 G. FAR

PPESION = 400 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 42.943

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB/MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 95.956 | 154.044 |
| N-PENTANO | 200 | 92.383 | 107.617 |
| N-HEXANO | 50 | 26.482 | 23.517 |
| N-HEPTANO | 50 | 29.638 | 20.362 |
| N-OCTANO | 200 | 131.766 | 68.234 |
| N-DECANO | 250 | 194.346 | 55.654 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z | X | Y | K |
|-------------------|-----|---------|---------|-------|
| N-BUTANO | .25 | .168176 | .358719 | 2.133 |
| N-PENTANO | .20 | .161913 | .250606 | 1.548 |
| N-HEXANO | .05 | .046414 | .054765 | 1.180 |
| N-HEPTANO | .05 | .051944 | .047417 | 0.913 |
| N-OCTANO | .20 | .230937 | .158894 | 0.688 |
| N-DECANO | .25 | .340616 | .129600 | 0.380 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 669.4681 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 330.5319 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 460 G. FAR

PRESSION = 400 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 33.053

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB/MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| N-BUTANO | 250 | 123.015 | 126.985 |
| N-PENTANO | 200 | 114.681 | 85.319 |
| N-HEXANO | 50 | 31.965 | 18.035 |
| N-HEPTANO | 50 | 34.976 | 15.024 |
| N-OCTANO | 200 | 151.603 | 48.397 |
| N-DECANO | 250 | 213.228 | 36.772 |

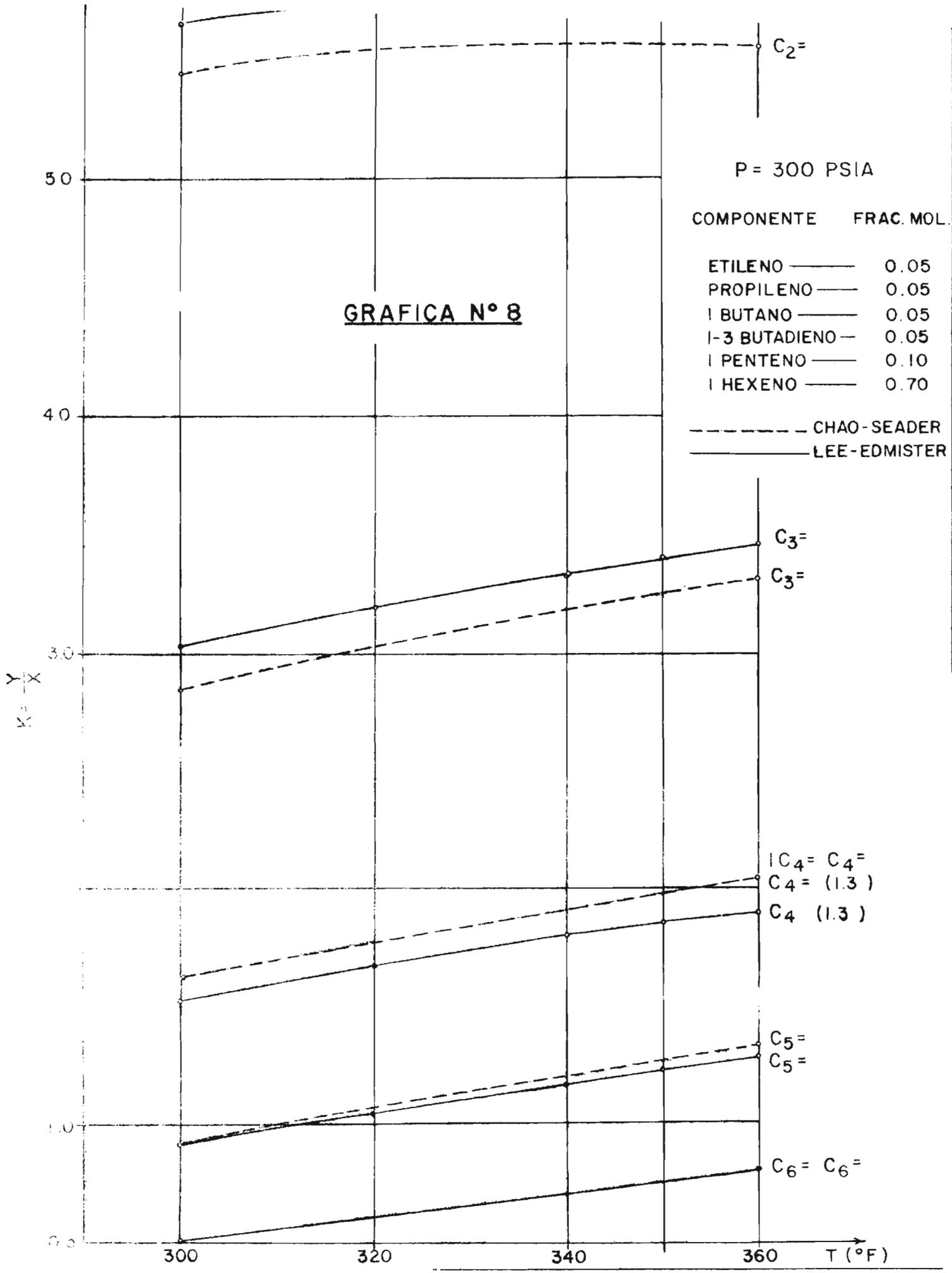
| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>K</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| N-BUTANO | .25 | .183750 | .384185 | 2.090 |
| N-PENTANO | .20 | .171301 | .258128 | 1.507 |
| N-HEXANO | .05 | .047747 | .054562 | 1.143 |
| N-HEPTANO | .05 | .052245 | .045454 | 0.870 |
| N-OCTANO | .20 | .226453 | .146422 | 0.646 |
| N-DECANO | .25 | .318504 | .111249 | 0.349 |

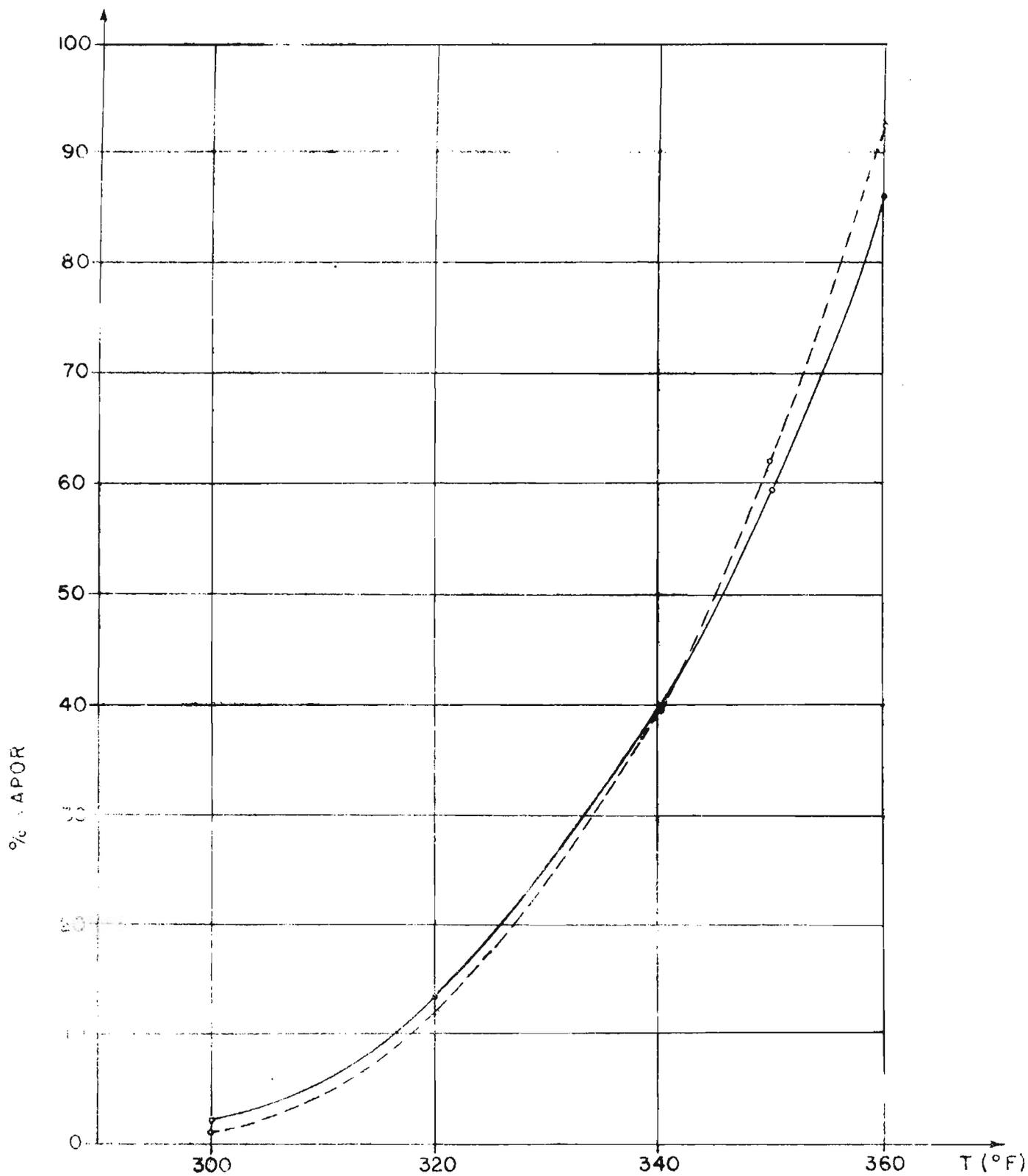
GRAFICA N° 8

P = 300 PSIA

| COMPONENTE | FRAC. MOL. |
|---------------|------------|
| ETILENO | 0.05 |
| PROPILENO | 0.05 |
| I BUTANO | 0.05 |
| I-3 BUTADIENO | 0.05 |
| I PENTENO | 0.10 |
| I HEXENO | 0.70 |

| | |
|-------|--------------|
| ----- | CHAO-SEADER |
| ————— | LEE-EDMISTER |





P = 300 PSIA

| COMPONENTE | FRAC. MOL. |
|---------------|------------|
| ETILENO | 0.05 |
| PROPILENO | 0.05 |
| I BUTENO | 0.05 |
| I-3 BUTADIENO | 0.05 |
| I PENTENO | 0.10 |
| I HEXENO | 0.70 |

--- CHAO-SEADER
 — LEE-EDMISTER

GRAFICA N° 9

PUNTOS DE LAS GRAFICAS 8 y 9

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 300 PSIA

TEM. MEZCLA = 300 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 4.57

CANTIDAD DE LIQUIDO = 954.32 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 45.68 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 39.3472 | 10.6528 |
| PROPILENO | 50 | 43.6530 | 6.3470 |
| 1 BUTENO | 50 | 46.3637 | 3.6363 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 46.5665 | 3.4335 |
| 1 PENTENO | 100 | 95.7511 | 4.2489 |
| 1 HEXENO | 700 | 682.6395 | 17.3605 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>MOL. VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE. EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| ETILENO | .07 | .041231 | .233209 | 5.656 |
| PROPILENO | .07 | .05732 | .138938 | 3.038 |
| 1 BUTENO | .07 | .06333 | .079605 | 1.639 |
| 1.3 BUTADIENO | .07 | .048735 | .075166 | 1.540 |
| 1 PENTENO | .10 | .100334 | .093016 | |
| 1 HEXENO | .70 | .715314 | .180251 | 1.531 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 300 PSIA

TEM. MEZCLA = 320 G. PAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 16.69

CANTIDAD DE LIQUIDO = 833.12 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 166.88 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 23.3008 | 26.6992 |
| PROPILENO | 50 | 30.4686 | 19.5314 |
| 1 BUTENO | 50 | 36.8147 | 13.1853 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 37.4340 | 12.5660 |
| 1 PENTENO | 100 | 82.5833 | 17.4167 |
| 1 HEXENO | 700 | 622.5213 | 77.4787 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>K</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| ETILENO | .05 | .027968 | .159993 | 5.721 |
| PROPILENO | .05 | .036572 | .117040 | 3.200 |
| 1 BUTENO | .05 | .044189 | .079012 | 1.788 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .044932 | .075301 | 1.676 |
| 1 PENTENO | .10 | .099125 | .104368 | 1.053 |
| 1 HEXENO | .70 | .747215 | .464285 | .621 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 300 PSIA
 TEM. MEZCLA = 340 G. FAR
 PORCENTAJE DE VAPOR = 39.26
 CANTIDAD DE LIQUIDO = 607.38 LB-MOL/HR
 CANTIDAD DE VAPOR = 392.62 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 10.6035 | 39.3965 |
| PROPILENO | 50 | 15.8211 | 34.1789 |
| 1 BUTENO | 50 | 22.2552 | 27.7448 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 23.0844 | 26.9156 |
| 1 PENTENO | 100 | 56.7847 | 43.2153 |
| 1 HEXENO | 700 | 478.8334 | 221.1666 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIÓN MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIÓN MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|---|--|
| ETILENO | .05 | .017458 | .100343 | 5.748 |
| PROPILENO | .05 | .026048 | .087054 | 3.342 |
| 1 BUTENO | .05 | .036641 | .070666 | 1.920 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .038006 | .068554 | 1.884 |
| 1 PENTENO | .10 | .093491 | .110070 | 1.177 |
| 1 HEXENO | .70 | .788356 | .563313 | .715 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 300 PSIA

TEM. MEZCLA = 350 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 58.44

CANTIDAD DE LIQUIDO = 415.60 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 584.40 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 5.5044 | 44.4956 |
| PROPILENO | 50 | 8.6385 | 41.3615 |
| 1 BUTENO | 50 | 13.1403 | 36.8597 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 13.8117 | 36.1883 |
| 1 PENTENO | 100 | 36.4868 | 63.5132 |
| 1 HEXENO | 700 | 338.0189 | 361.9811 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|---|--|
| ETILENO | .05 | .01324 | .076139 | 5.749 |
| PROPILENO | .05 | .020786 | .070776 | 3.405 |
| 1 BUTENO | .05 | .031618 | .063073 | 1.995 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .033233 | .061924 | 1.863 |
| 1 PENTENO | .10 | .087793 | .108681 | 1.238 |
| 1 HEXENO | .70 | .813326 | .619407 | 1.02 |

METODO: LEE-EDMISTER

PRESION = 300 PSIA

TEM. MEZCLA = 360 G. FAR

PORCENTAJE DE VAPOR = 87.89

CANTIDAD DE LIQUIDO = 121.14 LB-MOL/HR

CANTIDAD DE VAPOR = 878.86 LB-MOL/HR

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 1.1720 | 48.8280 |
| PROPILENO | 50 | 1.9140 | 48.0860 |
| 1 BUTENO | 50 | 3.1383 | 46.8617 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 3.3496 | 46.6504 |
| 1 PENTENO | 100 | 9.6074 | 90.3926 |
| 1 HEXENO | 700 | 101.9606 | 598.0394 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> <u>GLOBAL</u> | <u>X</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>LIQ.</u> | <u>Y</u> <u>FRACCIONES MOL.</u> <u>VAP.</u> | <u>K</u> <u>CTE.</u> <u>EQUIL.</u> |
|-------------------|---------------------------|---|---|--|
| ETILENO | .05 | .009675 | .055558 | 5.743 |
| PROPILENO | .05 | .015800 | .054714 | 3.463 |
| 1 BUTENO | .05 | .025906 | .053321 | 2.058 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .027650 | .053081 | 1.920 |
| 1 PENTENO | .10 | .079307 | .102852 | 1.271 |
| 1 HEXENO | .70 | .841662 | .680473 | .808 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 978.5550 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 21.4450 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 300 G. FAR

PRESION = 300 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 2.145

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 44.666 | 5.333 |
| PROPILENO | 50 | 47.056 | 2.944 |
| 1 BUTENO | 50 | 48.273 | 1.726 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 48.293 | 1.707 |
| 1 PENTENO | 100 | 98.008 | 1.992 |
| 1 HEXENO | 700 | 692.258 | 7.741 |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>Z</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>K</u> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| ETILENO | .05 | .045648 | .248701 | 5.448 |
| PROPILENO | .05 | .048087 | .137300 | 2.855 |
| 1 BUTENO | .05 | .049331 | .080517 | 1.632 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .049351 | .079620 | 1.613 |
| 1 PENTENO | .10 | .100156 | .092875 | 0.927 |
| 1 HEXENO | .70 | .707429 | .360987 | 0.810 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 856.1513 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 143.8487 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 320 G. FAR

PRESION = 300 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 14.385

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 25.904 | 24.095 |
| PROPILENO | 50 | 33.124 | 16.876 |
| 1 BUTENO | 50 | 38.489 | 11.511 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 38.568 | 11.432 |
| 1 PENTENO | 100 | 84.816 | 15.184 |
| 1 HEXENO | 700 | 635.249 | 64.751 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z | X | Y | K |
|-------------------|-----|---------|---------|-------|
| ETILENO | .05 | .030257 | .167505 | 5.536 |
| PROPILENO | .05 | .038689 | .117323 | 3.032 |
| 1 BUTENO | .05 | .044956 | .080021 | 1.780 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .045048 | .079474 | 1.764 |
| 1 PENTENO | .10 | .099067 | .105551 | 1.065 |
| 1 HEXENO | .70 | .741983 | .450126 | 1.000 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 614.6679 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 385.3321 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 340 G. FAR

PRESION = 300 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 38.533

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB_MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 11.132 | 38.868 |
| PROPILENO | 50 | 16.674 | 33.326 |
| 1 BUTENO | 50 | 22.680 | 27.32 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 22.78 | 27.22 |
| 1 PENTENO | 100 | 56.978 | 43.022 |
| 1 HEXENO | 700 | 484.422 | 215.578 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z | K | Y | K |
|-------------------|-----|---------|---------|-------|
| ETILENO | .05 | .018110 | .100869 | 5.570 |
| PROPILENO | .05 | .027127 | .086486 | 3.188 |
| 1. BUTENO | .05 | .036899 | .070897 | 1.921 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .037062 | .070638 | 1.906 |
| 1 PENTENO | .10 | .092698 | .111647 | 1.204 |
| 1 HEXENO | .70 | .788103 | .559462 | 5.710 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 31.6943 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 968.3057 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 360 G. FAR

PRESION = 300 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 96.831

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 0.293 | 49.707 |
| PROPILENO | 50 | 0.489 | 49.511 |
| 1 BUTENO | 50 | 0.785 | 49.215 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 0.791 | 49.209 |
| 1 PENTENO | 100 | 2.386 | 97.614 |
| 1 HEXENO | 700 | 26.951 | 673.049 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z | X | Y | K |
|-------------------|-----|---------|---------|-------|
| ETILENO | .05 | .009256 | .051334 | 5.546 |
| PROPILENO | .05 | .015415 | .051132 | 3.317 |
| 1 BUTENO | .05 | .024766 | .050826 | 2.052 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .024949 | .050820 | 2.036 |
| 1 PENTENO | .10 | .075278 | .100809 | 1.008 |
| 1 HEXENO | .70 | .850337 | .695079 | 6.951 |

METODO: CHAO-SEADER

FLUJO LIQUIDO = 395.2523 LB-MOL/HR

FLUJO VAPOR = 604.7477 LB-MOL/HR

TEMPERATURA = 350 G. FAR

PRESSION = 300 PSIA

POR CIENTO DE VAPOR = 60.475

| <u>COMPONENTE</u> | <u>ALIMENTACION</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>LIQUIDO</u> <u>LB-MOL/HR</u> | <u>VAPOR</u> <u>LB-MOL/HR</u> |
|-------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| ETILENO | 50 | 5.255 | 44.745 |
| PROPILENO | 50 | 8.358 | 41.642 |
| 1 BUTENO | 50 | 12.369 | 37.631 |
| 1.3 BUTADIENO | 50 | 12.441 | 37.559 |
| 1 PENTENO | 100 | 33.930 | 66.070 |
| 1 HEXENO | 700 | 322.898 | 377.102 |

| <u>COMPONENTE</u> | Z | X | Y | K |
|-------------------|-----|---------|---------|-------|
| ETILENO | .05 | .013295 | .073990 | 5.565 |
| PROPILENO | .05 | .021146 | .068859 | 3.256 |
| 1 BUTENO | .05 | .031294 | .062226 | 1.988 |
| 1.3 BUTADIENO | .05 | .031477 | .062106 | 1.973 |
| 1 PENTENO | .10 | .085845 | .109251 | 1.010 |
| 1 HEXENO | .70 | .816943 | .623568 | 1.000 |

CONCLUSIONES.

El cálculo del equilibrio líquido - vapor es fundamentalmente importante en procesos de separación donde el buen resultado del diseño depende del adecuado conocimiento de la distribución de los componentes en las fases en equilibrio.

Para determinar con exactitud el valor de la constante de equilibrio k , es necesario realizar un amplio trabajo experimental, y considerando que dicha constante depende de la temperatura, presión y composición, habría que efectuar este trabajo para cada mezcla bajo condiciones definidas lo cual, además de requerir de muchas hora-ingeniero de trabajo, resulta excesivamente caro.

Una alternativa a ésto es calcular la constante por métodos semiempíricos que estando fundamentados en la termodinámica proporcionan ecuaciones, muchas de las cuales son generalizadas, cuyas constantes se han obtenido a partir de datos experimentales. Obviamente, los resultados obtenidos por este medio no son tan exactos como los obtenidos directamente de la experimentación pero reproducen valores razonablemente confiables de K en los rangos de aplicación definidos y proporcionan una herramienta que evita la necesidad de desarrollar experimentos para cada problema.

Tal es el caso de los métodos presentados en este trabajo bajo los cuales son propios para resolverse utilizando una computadora electrónica, debido al gran número de cálculos que se efectúan y a los procedimientos iterativos que intervienen.

El método de Choo-Seader requiere para la solución de la ecuación de estado (Redlich-Kwong) de dos constantes, mientras que el de Lee-Edmister requiere de tres. En el caso del coeficiente de actividad δ' , por el método de Choo-Seader se obtiene mediante una sencilla ecuación, del valor promedio de este parámetro para la mezcla y del volumen molar líquido, mientras que Lee-Edmister da el coeficiente de actividad en función de tres parámetros binarios, los cuales a su vez dependen del parámetro de solubilidad, del volumen molar líquido y de la temperatura reducida.

Desde el punto de vista solamente de cálculo, resulta más rápido y sencillo obtener K por el método de Choo-Seader; sin embargo, no hay que olvidar que el objetivo principal es tener valores confiables de la constante y no siempre el método más sencillo produce los mejores resultados.

Para seleccionar el método de cálculo hay que tener conocimiento del tipo de mezcla y las condiciones a las que se encuentra la misma, así como tener presente los rangos de temperatura, presión y concentración, dentro de los cua-

les es válido aplicar cada uno de los métodos.

En el cálculo de torres que no manejen componentes -- muy ligeros, como por ejemplo, estabilizadoras, depropanizadoras y debutanizadoras, pueden emplearse ambos métodos, y que producen resultados satisfactorios; sin embargo, en las que se manejan componentes ligeros, como torres despunzadoras, primarias y demetanizadoras, es más conveniente -- emplear el método de Lee-Edmister, de acuerdo a lo reportado en la tabla 7.

En sistemas criogénicos también se recomienda el -- Lee-Edmister, ya que el límite inferior de temperatura donde es aplicable es -200°F , mientras que el de Chao-Seader es de -100°F . Por otra parte, en sistemas donde la temperatura es superior a 500°F es conveniente utilizar el -- Chao-Seader (modificado por Grayson-Streed), el cual produce resultados confiables hasta 800°F , en tanto que el de -- Lee-Edmister obtiene valores razonables solo hasta 500°F .

Como se dijo antes, estos métodos de cálculo de la -- constante de equilibrio K , evitan la experimentación, y -- constituyen una importante herramienta que contribuye al -- diseño de procesos de separación en la Ingeniería Química.

BIBLIOGRAFIA

Balzhiser E. Richard
Chemical Engineering Thermodynamics
Prentice-Hall, Inc. 1972

Chao, K.C. and Seader J.D.
A General Correlation of Vapor-Liquid Equilibria in
Hydrocarbon Mixtures.
A.I.C.H.E. Journal, Vol. 7, No. 4, 1961

Edmister C. Wayne
Applied Hydrocarbon Thermodynamics
Gulf Publishing Company, 1961.

Grayson, H.G. y Streed. C.W.
Vapor-Liquid Equilibria for High Temperature,
High Pressure Hydrogen-Hydrocarbon Systems
Sixth WPC Frankfurt (1963)

Lee Byung-IK and Edmister C. Wayne
A Generalized Method for Predicting Vapor-
Liquid Equilibrium
A.I.C.H.E. Journal. Vol. 17, No. 6, 1971

Lee Byung-Ik and Edmister C. Wayne
New Three-Parameter Equation of State
Ind. Eng. Chem. Fundam. Vol. 10, No. 1, 1971

Null R. Harold
Phase Equilibrium in Process Design
Wiley-Interscience, 1970

Frausnitz J.M.
Computer calculations for Multicomponent
Vapor-Liquid Equilibria
Prentice-Hall, Inc. 1969

Prausnitz J. M.
Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase
Equilibria.
Prentice-Hall, Inc. 1969

Redlich O., and J.N.W. Kwong
Chem. Rev. 44, 233 (1949)

Sherwood, K. Thomas
The Properties of Gases and Liquids.
Their Estimation and Correlation
Mc Graw Hill Book Co. 1966