070082

TERMODINAMICA DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES
Y
EQUILIBRIO IONICO EN SOLUCIONES ACUOSAS

TESIS QUE PRESENTA EL QUIMICO

VICTOR VIVANCO M.

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

MAESTRO EN QUIMICA

NOVIEMBRE DE 1985

DR. ENRIQUE FERNANDEZ FASSNACHT
SECRETARIO ACADEMICO CBI

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

" TERMODINAMICA DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Y

EQUILIBRIO IONICO EN SOLUCIONES ACUOSAS "

R E S U M E N

La simulación de procesos industriales es, en la actualidad,- una herramienta indispensable para la adecuada solución de los problemas esenciales que enfrenta el sector productivo,por lo cual,en este trabajo se propone el programa de cómputo "MIEL" (MInimización de la Energía Libre) para predecir el equilibrio Químico y/o de - fases de sistemas multicomponentes involucrando o no electrólitos - débiles volátiles, con la finalidad de que este pueda ser adaptado en simuladores de procesos industriales,que tengan alguna relación con dicho programa.

El desarrollo de este trabajo es llevado a cabo en tres partes, la primera contiene los criterios y relaciones termodinámicas en las cuales esta basado el desarrollo del programa de cómputo;En la se-- gunda parte se desarrolla el programa "MIEL" para el cálculo del e- quilibrio químico y/o de fases de sistemas multicomponentes, apli-- cando el criterio de minimización de la energía libre de Gibbs y un algoritmo de separación de fases de manera que el programa determine el número e identidad de las fases al equilibrio,asi como,la composición molar de cada uno de los componentes en cada fase;En la tercera y ultima parte el programa "MIEL" es modificado para poder incluir el cálculo termodinámico del equilibrio líquido-vapor en soluciones acuosas conteniendo uno o más electrólitos débiles volátiles, para determinar la composición molar de las especies iónicas y/o moleculares en cada una de las fases presentes al equilibrio.

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento al Instituto Méxicano del Petróleo, Subdirección de Investigación Básica de Procesos, en especial al Dr. Armando Manjarez Moreno, por todas las facilidades brindadas para el desarrollo y aceptación de este trabajo.

Deseo expresar mi agradecimiento al departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, en especial a los Doctores Ricardo Gómez y Fernando Rojas, por sus revisiones y sugerencias que permitieron mejorar la presente.

Agradezco al profesor, titular de la misma escuela, Dr. Vicente Mayagoitia su apoyo, aceptación y criticas constructivas para que este trabajo fuera realizado.

En forma muy especial, deseo expresar un profundo agradecimiento al Dr. Miguel A. Leiva y N., por todo su apoyo y Benevolencia, por su guía y aportaciones, así como sus revisiones y sugerencias que permitieron corregir y mejorar muchos aspectos del presente trabajo.

No con menos calor, doy sinceramente las gracias a quienes me han brindado su apoyo en todo momento, de una u otra forma, para llevar a feliz término el desarrollo de esta tésis.

Vaya también, en forma muy especial mi más profundo agradecimiento a mis queridos padres, quienes en todo momento me han brindado su apoyo, comprensión y cariño, así como por su orientación, sacrificio e incansable labor para darme la oportunidad de prepararme y ser alguien en la vida.

Deseo agradecer también a mi querida esposa Yolanda, su cariño y comprensión, ya que es mi lindo hijo y ella quienes me inspiran y alientan para seguirme superando.

I N D I C E

CAP. PAG.

RESUMEN. . . . . .

AGRADECIMIENTOS. . . . . .

LISTA DE TABLAS. . . . . .

LISTA DE FIGURAS. . . . . .

PARTE I. INTRODUCCION GENERAL. 1

I. TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO QUIMICO Y DE FASES. 2

I-A. Criterios de equilibrio. 3

I-B. Equilibrio de fases. 8

I-C. Aplicación del criterio de equilibrio a reacciones químicas. 12

I-D. Necesidad de desarrollar un estudio teórico. 15

I-E. Simulación de procesos industriales. 17

PARTE II. COMPUTACION DEL EQUILIBRIO QUIMICO Y/O DE FASES (DESARROLLO DEL PROGRAMA "MIEL). 20

RESUMEN. 21

INTRODUCCION. 22

II. RELACIONES TERMODINAMICAS DEL EQUILIBRIO DE FASES CON O SIN REACCION QUIMICA EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES. 24

III. ALGORITMO DE MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS. . 28

IV. ALGORITMO DE SEPARACION DE FASES. 34

V. CALCULOS POSIBLES CON EL PROGRAMA "MIEL". 42

VI. EVALUACION DE LAS FUGACIDADES. 47

VI-A. El coeficiente de fugacidad. 52

VI-B. Ecuaciones de estado utilizadas para calcular las fugacidades en la fase vapor. 53

VI-C. El coeficiente de actividad. 56

VI-D. Modelos implementados para predecir las fugacidades en la fase líquida. 65

VII PREDICCIONES TEORICAS. 73

VII -A. Predicciones teóricas. 74

VII -B. Tablas de resultados. 79

VII -C. Discusión de aspectos numéricos. 89

CONCLUSIONES. 90

PARTE III. TERMODINAMICA DE SOLUCIONES ACUOSAS CONTENIENDO UNO O MAS ELECTROLITOS DEBILES VOLATILES. (AMPLIACION DEL PROGRAMA "MIEL"). 91

RESUMEN. 92

INTRODUCCION. 93

VIII. RELACIONES TERMODINAMICAS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR INVOLUCRANDO SOLUCIONES ELECTROLITICAS. 99

IX. MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS. 104

X . EVALUACION DE LAS FUGACIDADES. 108

X -A. Evaluación de la fugacidad en la fase líquida. . .109

X -B. Evaluación de la fugacidad en la fase vapor. . . .123

XI . PROCEDIMIENTO DE CALCULO PARA SISTEMAS ELECTOLITICOS. ..130

XI -A. Sistemas soluto-solvente. 131

XI -B. Sistemas multicomponentes. 138

XII . PREDICCIONES TEORICAS Y ANALISIS DE RESULTADOS. 142

XII -A. Predicciones teóricas. 143

XII -B. Tablas de resultados. 154

XII -C. Análisis de resultados. 178

CONCLUSIONES. 182

APLICACIONES INDUSTRIALES. 185

APENDICE A: Proceso de minimización de la energía libre de Gibbs. 187

APENDICE B: Potencial químico en el estado de referencia. . .195

APENDICE C: Determinación del rango de la matriz átomo y el número de reacciones de ionización independientes. 207

NOMENCLATURA. 212

BIBLIOGRAFIA. 220

LISTA DE TABLAS

TABLA PAG.

1 ESTERIFICACION DE ETANOL Y ACIDO ACETICO. 79

2 CRACKING DE BUTANO. 80

3 REACCION DE UN MOL DE CH_4 CON 5 MOLES DE H_2O. 81

4 EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO DE UNA MEZCLA DE TOLUENO---AGUA-ANILINA. 82

5 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE UNA MEZCLA DE HIDROCARBUROS. 83

6 CONSTANTES DE ANTOINE. 84

7 PARAMETROS NRTL. 84

8 EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO DE UNA MEZCLA DE ETANOL----ACETATO DE ETILO -AGUA. 84

9 EQUILIBRIO LIQUIDO 1- LIQUIDO 2- VAPOR DE UNA MEZCLA DE ETANOL-ACETATO DE ETILO-AGUA. 85

10 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE UNA MEZCLA DE ETANOL-ACETATO DE ETILO-AGUA. 85

11 PARAMETROS DEL MODELO NRTL PARA EL SISTEMA BENCENO----ACETONITRILO-AGUA. 86

12 EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO-VAPOR DE LA MEZCLA BENCENO--ACETONITRILO-AGUA. 86

13 EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO DE LA MEZCLA BENCENO-ACETONITRILO-AGUA. 87

14 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE LA MEZLCA BENCENO-ACETONI--TRILO-AGUA. 88

15 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE UNA MEZCLA DE SIETE COMPO--NENTES. 88

16 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL VOLUMEN MOLAR PARCIAL DEL SOLUTO MOLAR A DILUCION INFINITA. 113

TABLA PAG.

17 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE CONSTANTES DE HENRY PARA -- ELECTROLITOS DEBILES EN AGUA. 116

18 PARAMETROS E Y F PARA LA ECUACION (50). 117

19 VALORES ESTIMADOS PARA PARAMETROS DE INTERACCION MOLECULA- ION PARA 0 A 170C. 120

20 VALORES ESTIMADOS PARA PARAMETROS DE INTERACCION ION-ION. . 122

21 CONSTANTES CRITICAS, RADIO DE GIRO Y FACTOR DE POLARIDAD -- PARA: H_2O, NH_3, CO_2, H_2S Y SO_2. 128

22 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE CONSTANTES DE DISOCIACION DE ELECTROLITOS DEBILES EN AGUA. 134

23-45 RESULTADOS OBTENIDOS PARA SISTEMAS ELECTROLITICOS. 155-177

46 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE SUSTANCIAS INORGANICAS EN EL ESTADO GAS IDEAL. 201

47 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LOS ELEMENTOS EN SU ESTADO -- DE REFERENCIA. 201

48 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE SUSTANCIAS INORGANICAS EN --- SOLUCION ACUOSA. 202

LISTA DE FIGURAS

FIG. PAG.

1. CRITERIOS DE EQUILIBRIO. 5
2. CONSIDERACIONES PARA EL DESARROLLO DE UNA REACCION QUIMICA. . 14
3. VENTAJAS DE LA COMBINACION DE UN TRATAMIENTO TEORICO-EXPERI-- MENTAL EN EL ESTUDIO DE REACCIONES QUIMICAS. 16
4. USOS DE UN SIMULADOR DE PROCESOS INDUSTRIALES. 19
5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA. 27
6. ALGORITMO DE SEPARACION DE FASES. 36
7. PROCEDIMIENTO PARA OBTENER LA SEPARACION DE FASES. 41
8. FORMAS DE OPERAR DEL PROGRAMA "MIEL" 45
9. CALCULOS POSIBLES CON EL PROGRAMA "MIEL" 46
10. ECUACIONES PARA PREDECIR COEFICIENTES DE FUGACIDAD Y ACTIVI- DAD IMPLEMENTADAS EN EL PROGRAMA "MIEL" 51
11. PROBLEMAS PRESENTADOS Y SOLUCIONES DADAS EN SIMULACION DE -- PROCESOS QUIMICOS CON ELECTROLITOS. 95
12. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN UN SISTEMA SOLUTO-SOLVENTE. . . . 97
13. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA PARA SISTEMAS ELECTROLITICOS. . ..103
14. CONSTANTE DE HENRY A DIFERENTES TEMPERATURAS. 112
15. TIPOS DE COMPONENTES E INTERACCIONES EN FASE ACUOSA. 115
16. EVALUACION DE LA FUGACIDAD DE LAS ESPECIES MOLECULARES EN -- FASE VAPOR. 124
17. SECUENCIA DE CALCULO PARA DETERMINAR LAS COMPOSICIONES DE -- EQUILIBRIO EN SISTEMAS ELECTROLITICOS ACUOSOS A T Y P -- CONSTANTES. 135
18. CONSTANTE DE EQUILIBRIO A DIFERENTES TEMPERATURAS. 141
19. SOLUBILIDAD DE DIOXIDO DE AZUFRE EN AGUA A 10C. 151

FIG. PAG.

20. MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS. 189

21. MATRIZ DE COEFICIENTES. 194

22. CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE FORMACION. 198

P A R T E I.

I N T R O D U C C I O N G E N E R A L

CAPITULO I

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO QUIMICO Y DE FASES

CAPITULO I
TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO QUIMICO Y DE FASES

I-A CRITERIOS DE EQUILIBRIO

El equilibrio, en su acepción genérica, es un término que denota una condición estática o ausencia de cambio. En termodinámica propiamente, se considera que significa la ausencia no sólo de cambio, sino de cualquier tendencia hacia un cambio en una escala macroscópica. Por tanto, un sistema en equilibrio es aquél que existe en condiciones en que no hay tendencias a que se produzca un cambio en el estado del sistema. Como cualquier tendencia al cambio está provocada por una fuerza impulsora de uno u otro tipo, la ausencia de dicha tendencia indica también la ausencia de cualquier fuerza impulsora (1).

Fundamentalmente, son cuatro características importantes las que logran describir un estado de equilibrio, siendo estas:

1. El equilibrio en los sistemas moleculares es dinámico y es una consecuencia de la igualdad de velociades de reacciones opuestas.

2. El sistema pasa espontáneamente hacia el estado de equilibrio. Si un sistema, inicialmente en equilibrio, es perturbado por algún cambio en su medio ambiente, el sistema reaccionará de un modo tal que vuelve a un estado de equilibrio.

3. La naturaleza y las propiedades de un estado de equilibrio son las mismas, independientemente de cómo es alcanzado.

4. La condición de un sistema en equilibrio, representa una transacción entre dos tendencias opuestas: la exigencia de las moléculas a asumir el estado de energía más bajo y la tendencia ha-

cia el caos molecular o la entropía máxima.

Las necesidades termodinámicas o criterios que deben satisfacerse para que exista un estado de equilibrio (Fig.1) son (1):

Equilibrio térmico
Equilibrio mecánico
Equilibrio químico

De una manera clara y sencilla, los criterios de equilibrio térmico y mecánico internos, se refieren a que la presión y la temperatura sean uniformes en todo el sistema, con ello, se elimina toda tendencia a la realización de un cambio. Con respecto al químico, existen varios criterios de equilibrio y espontaneidad (2), pero aquí, serán tratadas únicamente las condiciones de equilibrio que guardan relación con la energía libre de Gibbs, que tiene como variables térmica y mecánica a la temperatura y la presión respectivamente, esto debido a que la mayoría de las reacciones químicas y transformaciones de fase se llevan a cabo a condiciones de temperatura y presión constantes.

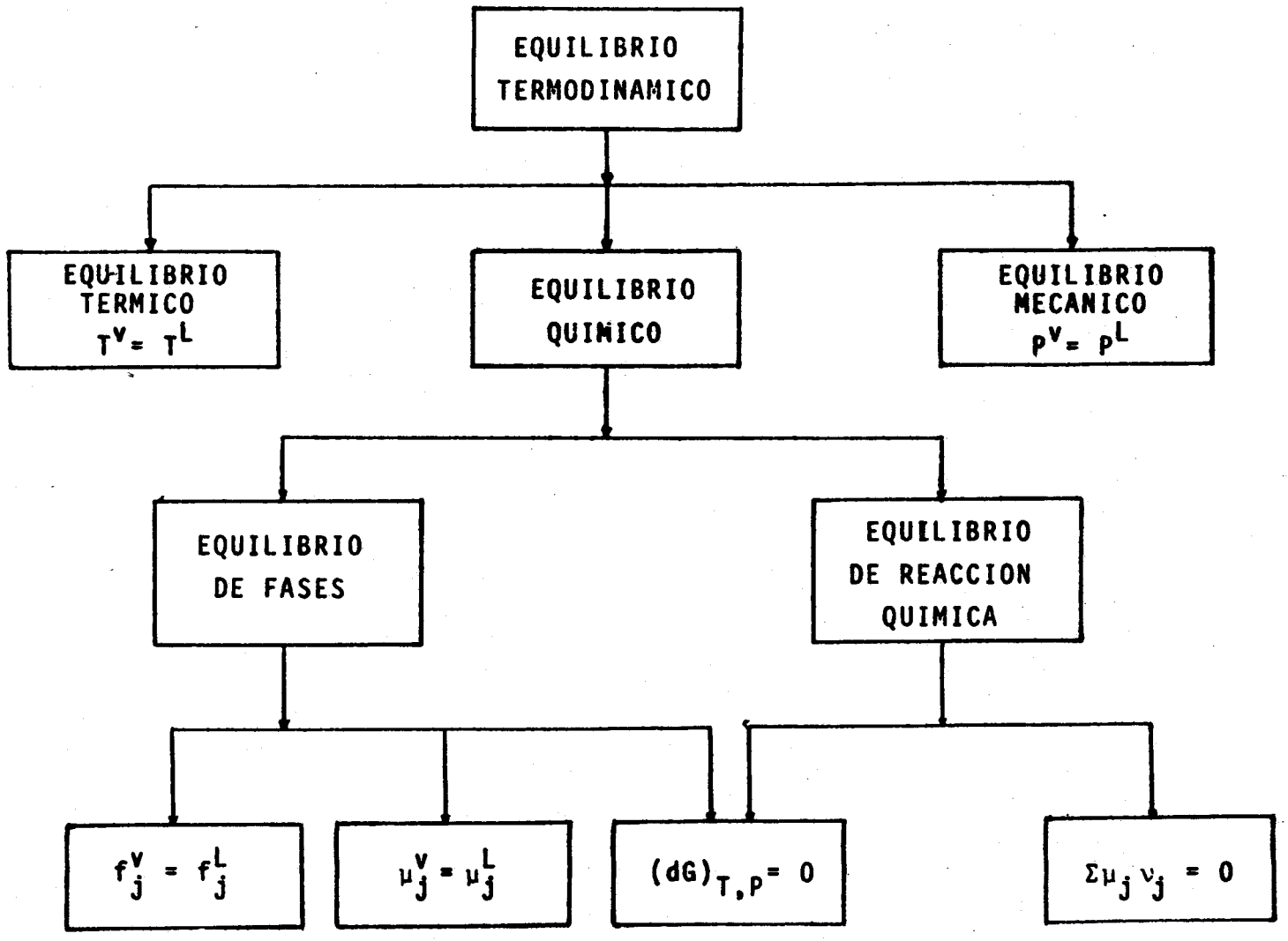
Al efectuarse un cálculo de variación de la energía libre de Gibbs ΔG, para una transformación, el signo algebráico obtenido, indicará si el cambio puede ocurrir y en qué dirección. De esto, hay tres posibilidades:

1. Si ΔG es - , la transformación puede ocurrir espontánea o naturalmente.

2. Si $\Delta G = 0$, el sistema está en equilibrio con respecto a esta transformación.

3. Si ΔG es +, la dirección natural es opuesta a la que suponemos (la transformación no es espontánea).

FIG. 1 CRITERIOS DE EQUILIBRIO



Supóngase un sistema cerrado, constituído por una mezcla de multicomponentes y por un número arbitrario de fases, en las cuales la temperatura y la presión son uniformes (pero no necesariemente constantes); se considera que el sistema está inicialmente en un estado de desequilibrio respecto a la tranferencia de masa entre fases y a la reacción química. Cualquier cambio que se presente en el sistema debe ser necesariamente irreversible y aproximar en forma constante al sistema a un estado de equilibrio; al llegar a él, la energía libre de Gibbs total alcanzará un valor mínimo respecto a todos los cambios posibles a la temperatura y presión dadas, de esta manera, estaría cumpliéndose el criterio termodinámico de equilibrio: $(dG)_{T,P} \leq 0$, el cual indica que todos los procesos irreversibles que se llevan a cabo a una temperatura y presión constante, se producen en la dirección en que causa una disminución en la energía libre de Gibbs del sistema (1,4).

En un estado de equilibrio pueden presentarse variaciones diferenciales en el sistema a temperatura y presión constantes, sin producir ningún cambio en la energía libre de Gibbs, este es el significado de la igualdad de la ecuación anterior, por lo tanto, el criterio general para que un sistema esté en equilibrio es: $(dG)_{T,P} = 0$ y la forma en que realmente este estado final de equilibrio se alcanzó, carece de importancia; los criterios se aplican una vez que se ha sabido que existe un estado de equilibrio a una temperatura y presión dadas (1,4).

Un equilibrio adicional a considerar para especies disociadas en soluciones electrolíticas es el "eléctrico", consistente en una igualdad de cargas positivas y negativas en el medio; su evaluación está dada por la sumatoria del producto de las cargas correspondientes a cada especie iónica por su número de moles y el resultado debe ser cero; como se verá más adelante (Cap. IX) esto se refiere al principio de electroneutralidad. En los balances de masa, en ocasiones resulta fácil descuidar una posible reacción entre el solvente y las especies iónicas y aún entre estas mismas, por esa razón frecuentemente es preferible usar un balance de carga, que exprese el

hecho de que una solución conteniendo iones es electricamente neutra, estableciéndose así la condición de equilibrio electrico.

I-B EQUILIBRIO DE FASES

Una serie de procesos industrialmente importantes como destilación, absorción y extracción, implica la participación de dos fases que no están en equilibrio. La rapidéz con que una especie se transfiere de una fase a la otra, depende del alejamiento de las condiciones de equilibrio, y, el tratamiento cuantitativo de estos procesos requiere del conocimiento de los estados de equilibrio del sistema (1).

El criterio termodinámico entre fases se expresa en términos de propiedades especiales, una de ellas es la minimización de la energía libre de Gibbs.

La energía libre de Gibbs es función de la temperatura (T), la presión (P) y el número de moles (n) de los "C" componentes existentes en el sistema, esto es:

$$G = G(T,P,n_1, n_2,\ldots, n_c) \tag{1}$$

y su expresión para la diferencial total está dada por:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j} dP + \sum_{j=1}^{c} \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i} dn_j \tag{2}$$

Por otro lado, el cambio en la energía libre de Gibbs está definido de la siguiente manera:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^{c} \mu_j dn_j \tag{3}$$

por lo tanto, por consistencia:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j} = v \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i} = \mu_j \tag{4}$$

Si se consideran dos fases en equilibrio en un sistema cerrado, cáda una tomada por separado, es un sistema abierto con capacidad para transferir material al otro, por lo tanto, la ecuación (3) puede

escribirse para cada fase como:

$$dG^V = -S^V dT + V^V dP + \sum_{j=1}^{c} \mu_j^V \, dn_j^V \qquad (5)$$

$$dG^L = -S^L dT + V^L dP + \sum_{j=1}^{c} \mu_j^L \, dn_j^L \qquad (6)$$

al equilibrio, dadas una temperatura y presión constantes se deberá cumplir que:

$$(dG^t)_{T,P} = (dG^V)_{T,P} + (dG^L)_{T,P} = \sum_{j=1}^{c} \mu_j^V dn_j^V + \sum_{j=1}^{c} \mu_j^L dn_j^L = 0 \qquad (7)$$

sin embargo, si el sistema es cerrado y sin reacción química, los balances de materia requerirán que:

$$dn_j^L = -dn_j^V \qquad (8)$$

esto es, el número de moles que sale de una fase es igual al número de moles que entra en la otra fase; como resultado se tiene:

$$(dG^t)_{T,P} = \sum_{j=1}^{c} (\mu_j^V - \mu_j^L) dn_j = 0 \qquad (9)$$

como las dn_j son independientes y arbitrarias (13) la única forma general en que puede satisfacerse esta ecuación es que cada término sea separadamente cero; esto es:

$$\mu_j^V = \mu_j^L \qquad j=1,2,\ldots,c \qquad (10)$$

La ec. (10) es un criterio general para el equilibrio de fases(3). Establece que para un sistema de dos fases a la misma temperatura (T) y presión (P), se satisface la condición de equilibrio cuando el potencial químico de cada especie química es el mismo en ambas fases.

Una diferencia en el potencial químico de una especie particular representa una fuerza impulsora de aquélla especie en la dirección del potencial químico menor, de manera análoga a como las diferencias de temperatura y presión representan fuerzas impulsoras para la transferencia térmica y mecánica respectivamente.

En consecuencia, se puede decir a manera de principio general, que cuando las fuerzas impulsoras se hacen cero, el proceso de transporte cesa y se establece la condición caracterizada por el término estado de equilibrio.

La cantidad μ_j es denominada potencial químico del componente j y tiene un papel vital en el equilibrio de fases y el equilibrio químico.

Para cualquier sustancia j en una mezcla, el valor de μ_j es el aumento de la energía libre que acompaña a la adición de un número infinitesimal de moles de esa sustancia a la mezcla por mol de la sustancia añadida.

El potencial químico está definido por la siguiente relación:

$$\mu_j = \mu_j^o(T,P) + RT \ln f_j \qquad (11)$$

donde μ_j^o es el potencial químico en el estado de referencia y depende únicamente de la temperatura y la presión y f_j es la fugacidad del componente j(4).

Otro criterio de equilibrio igualmente general para fases, se deriva de la ecuación (10).

El potencial químico para la fase vapor está dado por:

$$\mu_j^V = \mu_j^{oV}(T,P) + RT \ln f_j^V \qquad (12)$$

y el potencial químico para la fase líquida por:

$$\mu_j^L = \mu_j^{oL}(T,P) + RT \ln f_j^L \qquad (13)$$

basándose en la ec. (10) y considerando el mismo estado de referencia para las fases líquido y vapor resulta:

$$RT \ln f_j^V = RT \ln f_j^L \tag{14}$$

de donde se obtiene:

$$f_j^V = f_j^L \tag{15}$$

Por lo tanto, el equilibrio de un sistema multicomponente se establece cuando las fases tienen la misma presión, temperatura, potencial químico y fugacidad (5).

La fugacidad es una medida del potencial de transferencia entre dos fases coexistentes de un componente. La fase con la menor fugacidad acepta la transferencia de masa de aquélla con mayor fugacidad. Cuando la fugacidad de un componente es igual en cada fase, se dice que la transferencia neta entre éstas es nula y por lo tanto están en equilibrio termodinámico.

El criterio termodinámico del equilibrio entre fases, se expresa en términos de propiedades especiales; la termodinámica proporciona también las ecuaciones que relacionan estas propiedades con las composiciones de las fases, la temperatura y la presión. La conexión entre el criterio de equilibrio y la realidad física se establece primero a través del coeficiente de fugacidad para la fase vapor (gaseosa) y por el coeficiente de actividad para la fase líquida(6); ambas propiedades serán tratadas posteriormente.

I-C APLICACION DEL CRITERIO DE EQUILIBRIO A REACCIONES QUIMICAS

La transformación de materiales básicos en productos de gran valor, por medio de reacciones químicas, constituye la base de la industria química; ello hace necesario comprender los problemas implicados en el diseño y operación del equilibrio empleado para las reacciones (fig. 2). La primera consideración en el desarrollo de una reacción química, es la del efecto de las variables controlables sobre el progreso y avance de la reacción; por ejemplo, es necesario saber como afecta a la conversión de reactivos en productos, el tiempo que los primeros permanecen en el reactor; esto depende de la naturaleza de la reacción y no puede tratarse termodinámicamente. La temperatura, presión y composición de reactivos afectan tanto a la veloci dad de reacción como a la conversión de equilibrio que corresponde a un tiempo de reacción infinito (1). En el estudio de las reacciones químicas es necesario prestar atención tanto al equilibrio como a la velocidad de reacción para el desarrollo de un proceso; sin embargo, por el alcance que se pretende en este trabajo no será necesario puntualizar en el campo de la cinética, el propósito particular en esta sección es para determinar el efecto de la temperatura, presión y relación de reactivos sobre la conversión de equilibrio.

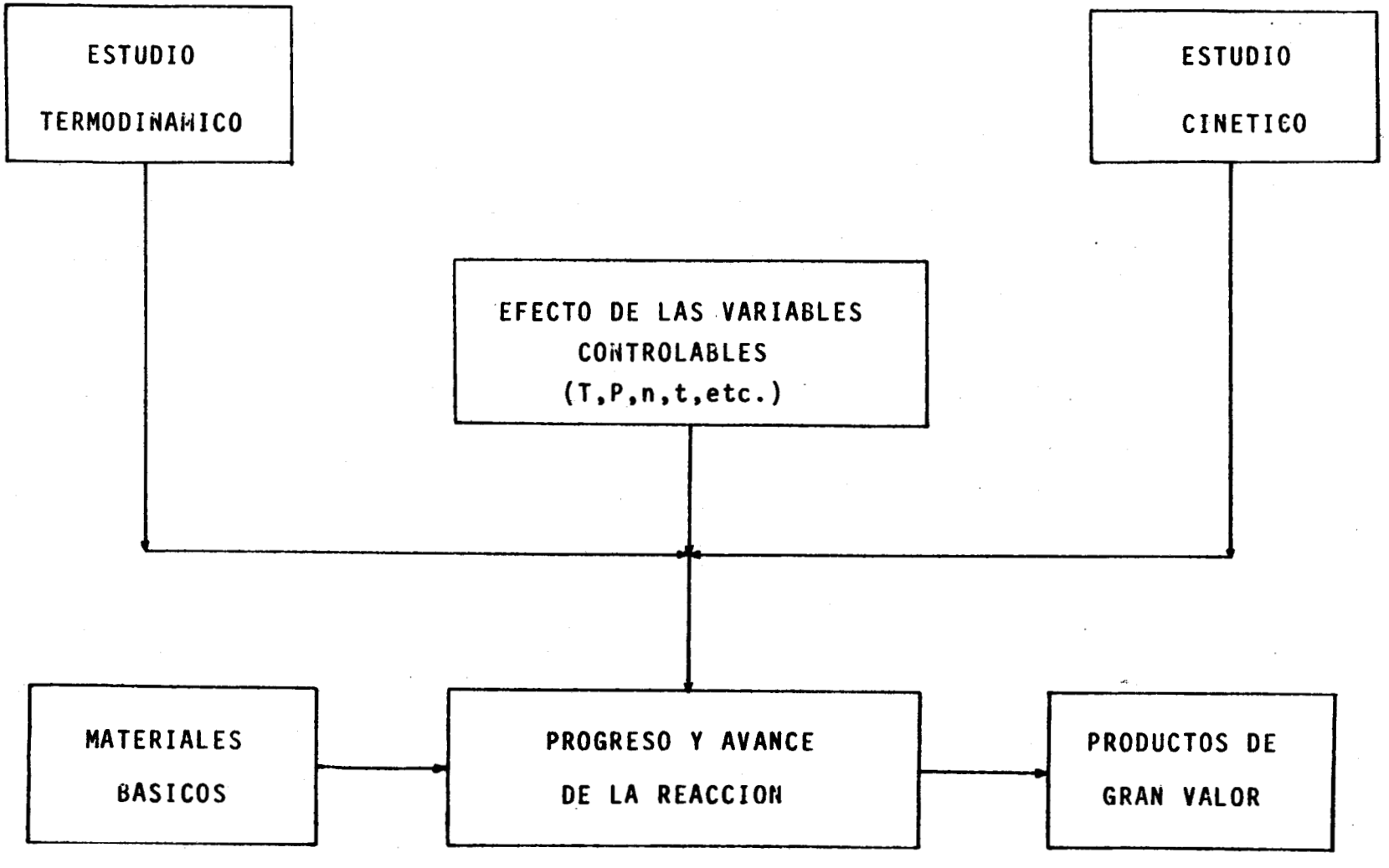
El cálculo de la conversión de equilibrio necesita de la combinación de las ecuaciones fundamentales de equilibrio en reacciones químicas, datos de la energía libre de Gibbs de formación y el principio de conservación de la materia.

Si una mezcla de especies químicas no está en equilibrio, cualquier reacción que se presente deberá ser irreversible y si el sistema se mantiente a T y P constantes, la energía libre de Gibbs to-

tal es un mínimo respecto a todos los cambios posibles.

Para el caso de reacciones químicas es importante notar que en este procedimiento de minimización de la energía libre, la pregunta de ¿cuáles son las reacciones químicas implicadas? nunca entra directamente en ninguna de las ecuaciones; sin embargo la elección del conjunto de especies es por completo equivalente a la elección del conjunto de reacciones independientes entre las especies. En cualquier proceso debe considerarse un conjunto de especies o un conjunto de reacciones independientes, y consideraciones diferentes producen por lo general resultados distintos.

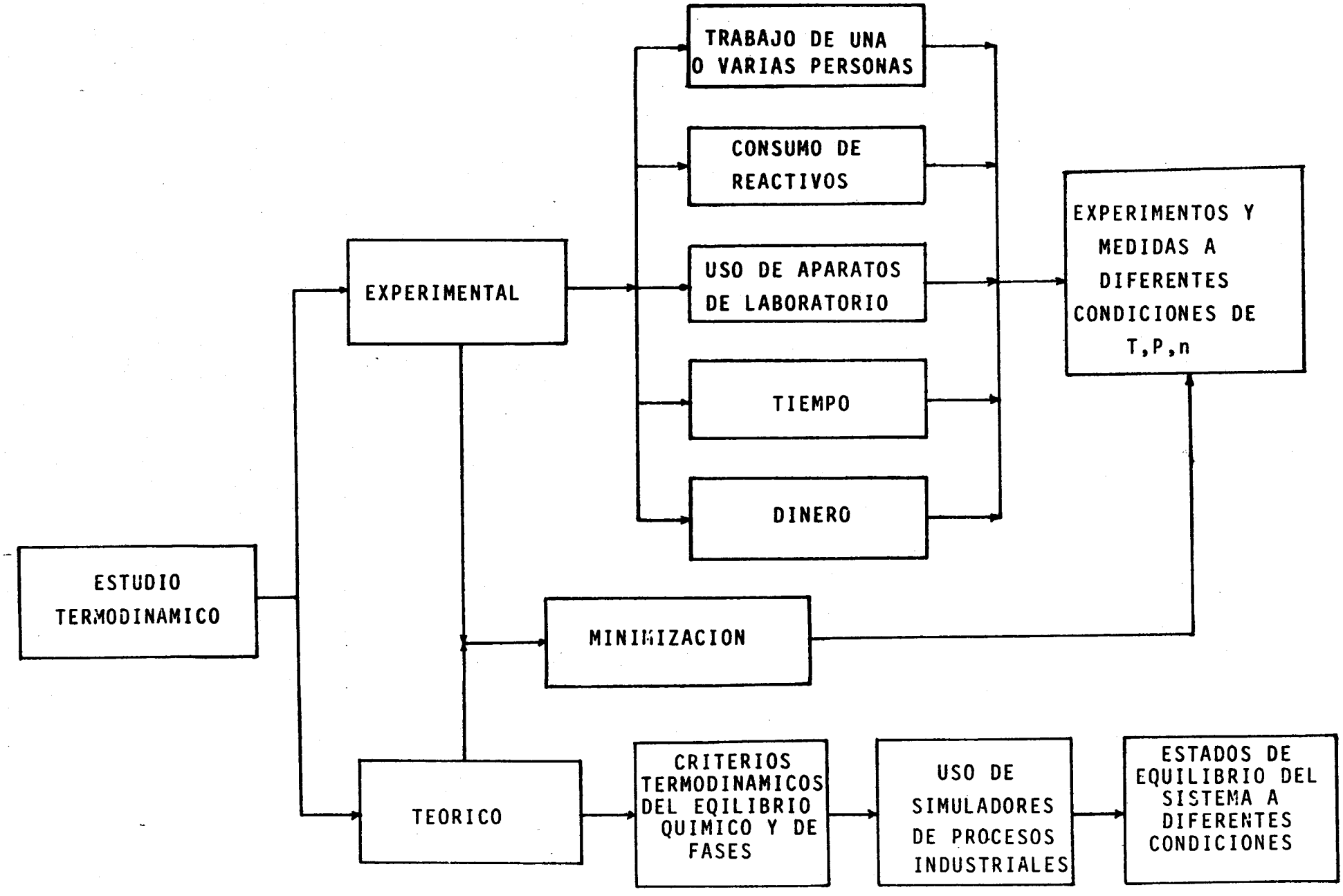
FIG. 2 CONSIDERACIONES PARA EL DESARROLLO DE UNA REACCION QUIMICA



I-D NECESIDAD DE DESARROLLAR UN ESTUDIO TEORICO

El estudio de las reacciones químicas es de gran importancia para muchos procesos industriales (7). Para el estudio de una reacción es necesrio saber si la reacción se llevará a cabo, hasta qué grado tendrá lugar según las diferentes concentraciones de las sustancias reaccionantes, la medida en que la reacción va a ser efectuada por variaciones en la temperatura y presión, etc. Esta información se puede obtener en un laboratorio llevando a cabo una serie de experimentos y medidas bajo las condiciones de interés que sean posibles. Este tratamiento directo del problema obliga a una o varias personas a efectuar una gran cantidad de medidas y a emplear reactivos, aparatos de laboratorio y lo maś importante, ocupa mucho tiempo. Por lo cual, resulta útil poseer una teoría del equilibrio químico que permita llevar a cabo un número relativamente pequeño de experimentos en su sistema, y a continuación aplicar los resultados de este pequeño número de experimentos junto con su teoría para predecir las propiedades del mismo sistema bajo condiciones distintas. Aunque esta teoría nunca elimina completamente la experimentación directa, el tratamiento de los problemas está sistematizado de manera que sólo resultan necesarios pocos experimentos (fig.3).

FIG. 3 VENTAJAS DE LA COMBINACION DE UN TRATAMIENTO TEORICO-EXPERIMENTAL EN EL ESTUDIO DE REACCIONES QUIMICAS



I-E. SIMULACION DE PROCESOS INUSTRIALES.

Algunos problemas esenciales que enfrenta actualmente el sector productivo son aquellos referentes a economía de energía, aumento de la productividad, control de calidad, seguridad industrial, sustitución de importaciones e insumos, selección de tecnologías adecuadas y desarrollo de nuevas tecnologías, sólo por mencionar algunos de ellos.

Estos problemas son comunes a las industrias química y petroquímica; a la refinación del petróleo y procesamiento de gas; a la de fertilizantes; a la de los generadores de potencia; a la industria metalúrgica; a la industria del papel y a la industria azucarera.

La simulación de procesos industriales es (ver fig. 4), en la actualidad, una herramienta indispensable para la adecuada solución de estos problemas, en base a esta metodología, se podría efectuar análisis de plantas en operación para:

. Eliminar cuellos de botella en la producción.
. Optimización de la variables de operación por variaciones en las características de los insumos y en las condiciones económicas del entorno.
. Evaluación de alternativas de proceso para reducir consumo de energía.
. Análisis de condiciones críticas de operación.
. Análisis de factibilidad y viabilidad de nuevos procesos.
. Eliminación de desechos industriales y contaminantes.
. Reciclaje de aguas industriales.

En el diseño de plantas y desarrollo de tecnología se podría:

. Desarrollar la tecnología para la producción de insumos y productos no disponibles.
. Generar modelos matemáticos para el diseño de sistemas de control automático de plantas industriales.

Las industrias extractivas y de manufacturas manejan corrientes que de alguna manera pasan a diversos módulos durante un proceso, estos módulos son en general, comunes a varias industrias, como son los:

. Mezcladores de corrientes.
. Separadores de fases: líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-líquido-líquido-vapor, etc.
. Columnas de separación: destilación, extracción, etc.
. Reactores e intercambiadores de calor.
. Etc.

La integración adecuada de estos módulos es lo que permite armar una planta.

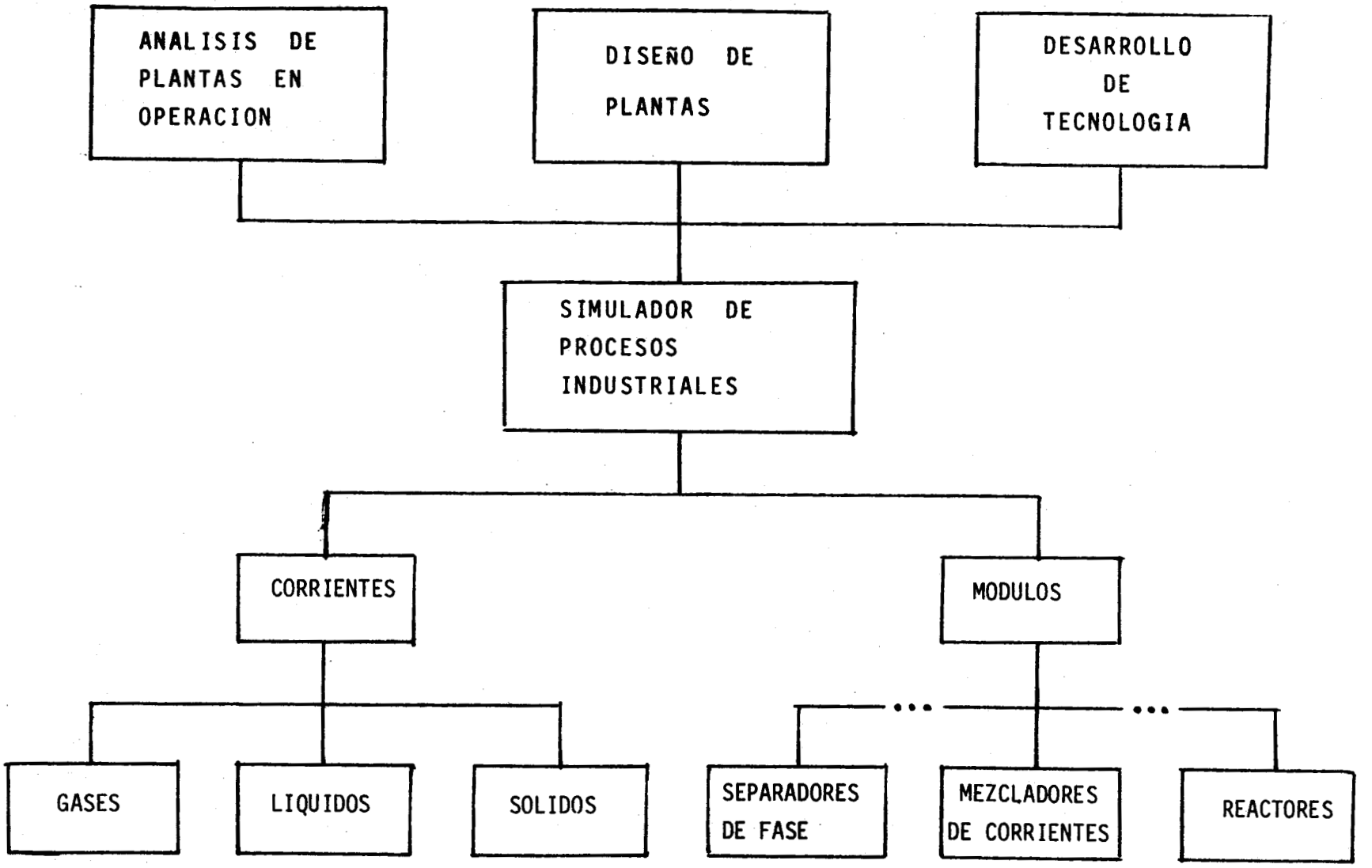
Los simuladores modernos de usos multiples calculan las propiedades necesarias para una gran diversidad de corrientes sin limitación por número de componentes presentes. Las corrientes pueden ser:

a) Gases a bajas y altas presiones
b) Líquidos con componentes no-polares, polares y electrólitos a bajas y altas presiones.
c) Solidos.

Las propiedades fisicoquímicas que se calculan son las necesarias para efectuar los balances de enrgía y materia durante la simulación y, obtener los parametros para el cálculo de los equipos involucrados.

Estas características son las que permiten que el simulador de procesos pueda representar una gran variedad de plantas industriales.

FIG.4 USOS DE UN SIMULADOR DE PROCESOS INDUSTRIALES



PARTE II

EQUILIBRIO QUIMICO Y/O DE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES

DESARROLLO DEL PROGRAMA

"M I E L"

(MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE)

COMPUTACION DEL EQUILIBRIO QUIMICO Y/O DE FASES (DESARROLLO DEL PROGRAMA "MIEL")

RESUMEN

Se presenta el Programa de Cómputo "MIEL" (Minimización de la -- Energía Libre)diseñado para el cálculo del quilibrio químico y/o de fases basado en aquel utilizado por Seider y Gautam que, aplica el criterio de minimización de la energía libre de Gibbs.
La programación se realizó utilizando el método de Newton y un algoritmo de separación de fases; de tal manera que el programa determina el número e identidad de las fases al equilibrio, así como la composición de cada uno de los componentes en cada fase. Se -- tienen implementados varios modelos termodinámicos para la predicción de los coeficientes de fugacidad y actividad. Se presentan -- varios resultados numéricos de sistemas que involucran gases, líquidos y sólidos.

INTRODUCCION

El estudio del equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes con o sin reacción química es de importancia primordial no solo en problemas que involucran todo tipo de unidades de destilación u otros procesos de separación y procesos petroquímicos, sino además en procesos de recuperación mejorada (inyección de CO_2, etc) Para lograr los objetivos que involucran este estudio es fundamental poder predecir el equilibrio químico, equilibrio de fases o equilibrio químico y de fases. Varios métodos pueden ser propuestos propuestos para la solución de estos problemas,una amplia revisión de ellos puede verse en Gautam y Seider(8).

Debido a que hoy en día los simuladores permiten el cálculo del equilibrio de fases para, cuando mucho, tres fases (vapor-líquido-líquido), sin incluír sólidos y sin reacción química, nuestro objetivo es disponer de un método que sea general y confiable para el cálculo de las composiciones en el equilibrio químico y/o de fases, que sea aplicable en simuladores, que incluya hasta cuatro fases (vapor-líquido-líquido-líquido), además de "especies condensadas" y reacción química.

Gautam y Seider (8) utilizan el método de Rand para minimizar la energía libre de Gibbs utilizando el método numérico de Newton. Ellos desarrollan en serie de Taylor la función de Gibbs y latruncan en el término cuadrático obteniendo una aproximación cuadrática de la función original. La función así desarrollada es minimizada sujeta a la restricción de balance de átomo, utilizando para ello la técnica de los multiplicadores de Lagrange y al realizar las derivadas obtienen un sistema de ecuaciones lineales que para evitar matrices singulares y moles negativos realizan un cambio de ecuaciones y variables. Por otro lado, proponen un algoritmo (9) para la determinación del número de fases, el cual consiste en suponer un número reducido de fases y realizarles pruebas de inestabilidad durante los cálculos de equilibrio del algoritmo de mini--

mización.

Esta suposición está basada en el hecho de que una solución - de las P fases, si ésta existe, dará una energía libre de Gibbs -- más baja que una solución de P-1, fases. En base a esto el algo -- ritmo de separación de fases (9) decide cuando hay que introducir las fases prueba en el sistema original o cuando alguna de las -- fases en el sistema original debe ser eliminada.

Castillo y Grossman (10) presentan una aplicación alternativa basada en una técnica de eliminación de fases, la cual evade la parte combinatorial del problema de equilibrio químico y de fases. La idea básica es formar un programa no-lineal el cual corresponda a un sistema que incluye todas las fases que son postuladas a existir en el equilibrio. Debido a que las restricciones de no-negatividad son tratadas explícitamente por un algoritmo de pro-- gramación no-lineal apropiado, el número e identidad de las fases es determinado por simple análisis del número de moles de cada -- componente en cada fase para la solución óptima.

En este trabajo , se presenta un método que está basado en - el propuesto por Gautam y Seider (8), pero se introduce la res -- tricción de balance de masa en la forma en que lo realizan Castillo y Grossmann (10). Esto es, cuando solo hay equilibrio de fa-- ses la conservación de los moles de los componentes individuales debe satisfacerse y cuando hay equilibrio químico o equilibrio -- químico y de fases la conservación de los moles de los elementos químicos debe cumplirse.

CAPITULO II

RELACIONES TERMODINAMICAS DEL EQUILIBRIO DE FASES CON O SIN REACCION QUIMICA EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES

II. RELACIONES TERMODINAMICAS DEL EQUILIBRIO DE FASES CON O SIN REACCION QUIMICA EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES.

Para un sistema multifásico, multicomponente a temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs está dada por

$$G = \sum_{j=1}^{S} \mu_j^{\circ} n_j^{c} + \sum_{j=s+1}^{C} \sum_{L=1}^{P} \mu_{jL}\, n_{jL} \qquad (16)$$

donde c es el número de componentes, p es el número de fases (vapor, líquido, sólido), s es el número de "especies condensadas" (entendiéndose como aquellas que se presentan únicamente en una fase pura, normalmente sólidos y no se distribuyen entre otras fases) n_{jL} es el número de moles del compuesto j en la fase L, μ_{jL} es el potencial químico del compuesto j en la fase L.

El potencial químico está dado por (ver capitulo I)

$$\mu_{jL} = \mu_j^{\circ} + RT \ln f_{jL} \qquad (17)$$

donde μ_j° es el potencial químico del componente j en el estado gas ideal a la temperatura del sistema y presión de una atmósfera, f_{jL} es la fugacidad del componente j en la fase L.

La fugacidad está dada por

$$f_{jL} = y_{jL}\phi_{jL}\, P \qquad \text{para la fase vapor} \qquad (18a)$$

y

$$f_{jL} = x_{jL}\gamma_{jL}\, f_j^{\circ} \qquad \text{para la fase líquida} \qquad (18b)$$

La consideración de que la energía libre de Gibbs en el estado de referencia para las especies elementales es cero, permite -- tomar a μ_j° como ΔG°_{fj}, esto es, energía libre de Gibbs de formación del componente j a la temperatura del sistema y presión de -- una atmósfera (11), (ver apendice B).

Por lo tanto, la ec. (16) puede escribirse como

$$G = \sum_{j=1}^{S} (\Delta G^{\circ}_{fj}) n_j^{c} + \sum_{j=s+1}^{C} \sum_{L=1}^{P} \{(\Delta G^{\circ}_{fj}) + RT \ln f_{jL}\} n_{jL} \qquad (19)$$

Al equilibrio la función energía libre de Gibbs debe ser un mínimo con las variables n_{jL} satisfaciendo las siguientes restricciones (8); (ver fig. 5):

1. Balance de masa

   a) Para equilibrio químico o equilibrio químico y de fases simultáneo.

   Cuando el número de reacciones químicas independientes sea igual a $c - \rho$, donde ρ es el rango de la matríz átomo (m_{jk}), la conservación de los elementos químicos (ec. de balance de átomo) debe satisfacerse.

$$b_k = \sum_{j=1}^{s} m_{jk} n_j^c + \sum_{j=s+1}^{c} \sum_{L=1}^{p} m_{jk} n_{jL} \qquad k=1,\ldots,E \qquad (20)$$

donde b_k es el número de moles del elemento k, m_{jk} es el número de átomos del elemento k en el compuesto j y E es el número de elementos.

   b) Para equilibrio de fases únicamente, la conservación de moles de los componentes individuales debe satisfacerse

$$\sum_{l=1}^{p} n_{jl} = n_j^T \qquad j= 1,\ldots, C \qquad (21)$$

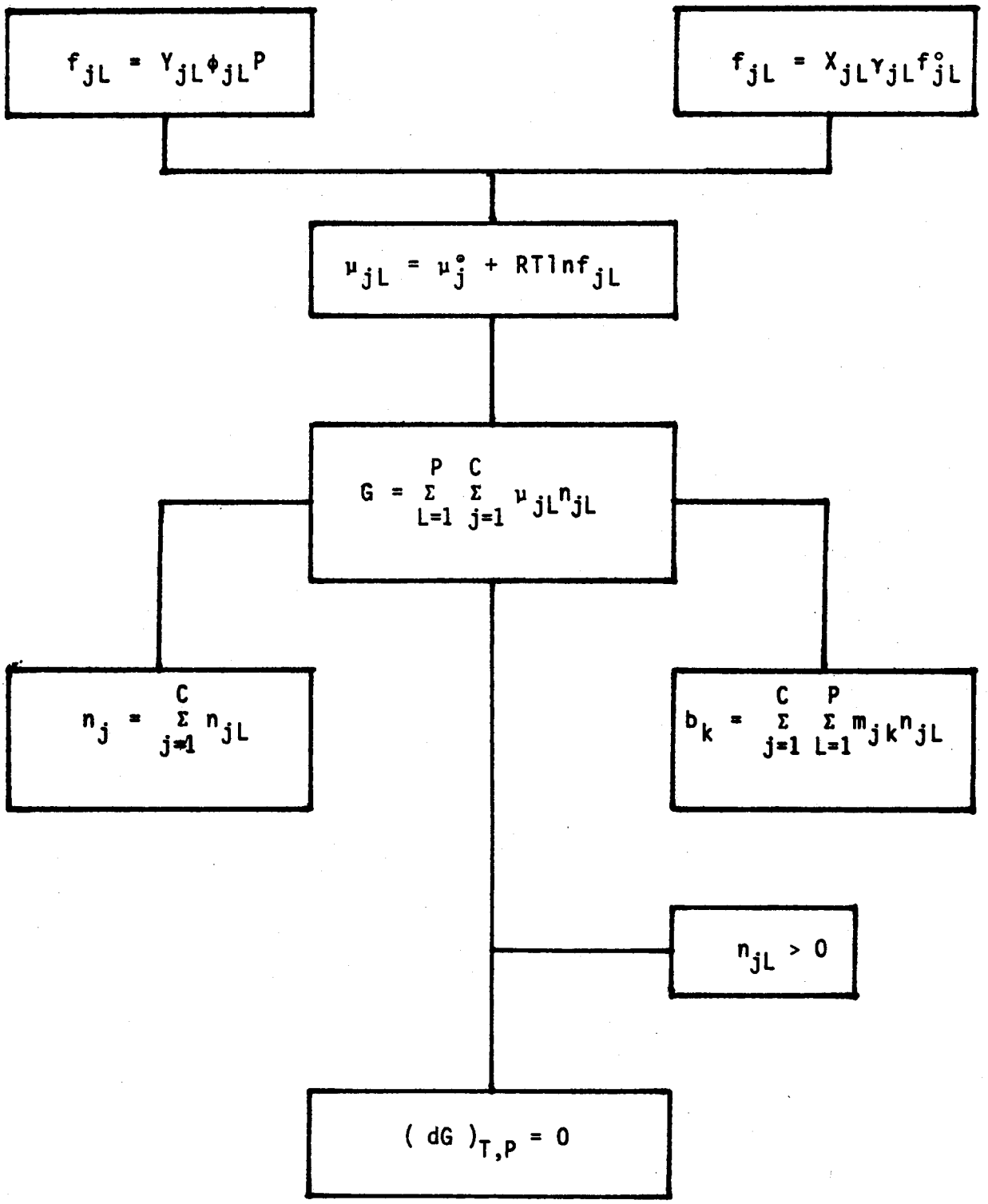
donde n_j^T es el número de moles totales del componente j en la mezcla.

2.- Condición de no-negatividad.

El número de moles de cada componente en cada fase debe ser mayor o igual a cero, esto es

$$n_{jL} \geq 0 \qquad j= 1,\ldots, C \quad L= 1,\ldots, P$$

FIG.5 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA



CAPITULO III

ALGORITMO DE MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS

III. ALGORITMO DE MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS.

La ec. (1) es analíticamente diferenciable (se supone que $\partial\phi/\partial n_{jL} = \partial\gamma/\partial n_{jL} = 0$) por lo tanto, se puede desarrollar la energía libre de Gibbs en serie de Taylor. Dicho desarrollo se realiza hasta el término cuadrático, con el proposito de hacer una aproximación cuadratica de la función original y al derivar obtener un sistema de ecuaciones lineales.

Para el primer caso, esto es, equilibrio químico o equilibrio químico y de fases simultáneo se obtiene (8), (ver apendice A):

$$Q\{N\} = G\{n\} + \sum_{j=1}^{s} \frac{\partial G}{\partial n_j^c}(N_j^c - n_j^c) + \sum_{L=1}^{p}\sum_{j=s+1}^{c} \frac{\partial G}{\partial n_{jL}}(N_{jL} - n_{jL})$$

$$+ 1/2 \sum \frac{\partial^2 G}{\partial n_j^{c2}}(N_j^c - n_j^c)^2 + 1/2 \sum_{L=1}^{p}\sum_{j=s+1}^{c}\sum_{j'=s=1}^{c} \frac{\partial^2 G}{\partial n_{jL}\,\partial n_{j'L}} *$$

$$(N_{jL} - n_{jL})(N_{j'L} - n_{j'L}) \qquad (22)$$

para el segundo caso, esto es, equilibrio de fases únicamente

$$Q\{N\} = G\{n\} + \sum_{L=1}^{p}\sum_{j=1}^{c} \frac{\partial G}{\partial n_{jL}}(N_{jL} - n_{jL})$$

$$+ 1/2 \sum_{L=1}^{p}\sum_{j=1}^{c}\sum_{j'=1}^{c} \frac{\partial^2 G}{\partial n_{jL}\,\partial n_{j'L}} *$$

$$(N_{jL} - n_{jL})(N_{j'L} - n_{j'L}) \qquad (23)$$

donde el vector n contiene los valores supuestos de los moles del compuesto j en la fase L (n_{jL}) al equilibrio N, es un vector de número de moles cercano al n vector. N es calculado para el mínimo de Q sujeto a la restricción de balace de masa utilizando la técnica de los multiplicadores de Lagrange (12, 13)

Para el primer caso se obtiene

$$F\{N\} = Q\{N\} + RT \sum_{k=1}^{E} \P_k \left(b_k - \sum_{j=1}^{S} m_{jk} N_j^c - \sum_{L=1}^{p} \sum_{j=s+1}^{c} m_{jk} N_{jL}\right) \quad (24)$$

para el segundo caso se obtiene

$$F\{N\} = Q\{N\} + RT \sum_{j=1}^{c} \P_j \left(N_j^T - \sum_{L=1}^{p} N_{jL}\right) \quad (25)$$

en el primer caso se utilizan E multiplicadores de Lagrange, $\P_k$, uno por cada elemento del sistema, mientras que en el segundo caso se necesitan C multiplicadores de Lagrange, $\P_j$, uno por cada componente del sistema.

Estas funciones son minimizadas usado:

para el primer caso

$$\frac{\partial F\{N\}}{\partial N_j^c} = \frac{\partial F\{N\}}{\partial N_{jL}} = \frac{F\{N\}}{\partial \P_k} = 0 \quad (26)$$

$$j = 1,\ldots,C \; ; \; L = 1,\ldots,P \; ; \; k = 1,\ldots,E$$

para el segundo caso

$$\frac{\partial F\{N\}}{\partial N_{jL}} = \frac{\partial F\{N\}}{\partial \P_j} = 0 \quad (27)$$

$$j = 1,\ldots,C \; ; \; L = 1,\ldots,P$$

Debido a que Q es una función cuadrática de N, las ecuaciones resultantes son lineales con las siguientes incógnitas:

N_j^c , N_{jL} y $\P_k$ para el primer caso, y

N_{jL} y $\P_j$ para el segundo caso.

Las ecuaciones resultantes al derivar la función F {N} y

$$N_L = \sum_{j=1}^{C} N_{jL} \qquad L = 1,\ldots,P \qquad (28)$$

son reducidas a S + P + E ecuaciones lineales con incógnitas N_j^C, N_L y π_k para el primer caso; y a P + C ecuaciones lineales con -- incógnitas N_L y π_j para el segundo caso. Esto es con el propósito de evitar matrices singulares y moles negativos.

Con la solución de este sistema de ecuaciones se puede calcular el valor de las N_{jL} de la forma siguiente:

primer caso

$$N_{jL} = n_{jL} \left(- \frac{\mu_{jL}\{n\}}{RT} + \frac{N_L}{n_L} + \sum_{k=1}^{E} \pi_k m_{jk}\right) \qquad (29)$$

segundo caso

$$N_{jL} = n_{jL} \left(- \frac{\mu_{jL}\{n\}}{RT} + \frac{N_L}{n_L} + \pi_j\right) \qquad \begin{array}{l} j = 1,\ldots,C \\ L = 1,\ldots,P \end{array} \qquad (30)$$

estas N_{jL} representan una primera aproximación a la composición en la cual la energía libre de Gibbs es mínima. El procedimiento se repite asignando como nueva estimación de las n_{jL} los valores obtenidos previamente de N_{jL}, unicamente hasta que la dife-- rencia entre subsecuentes iteraciones sea tan pequeña que se satisraga el criterio de convergencia elegido.

Es posible que al calcular un nuevo conjunto de número de moles N_{jL}, este incluya algunos números negativos. En este caso, de manera semejante a como lo realiza Oliver, et. al (14), los valores claculados de los números de moles no son utilizados directamente en la siguiente iteración, debido a la restricción impuesta de la no-negatividad en el número de moles. La manera de evitarlo es reducir artificialmente la diferencia entre las N_{jL} y las n_{jL} a una fracción uniforme de los valores calculados por la solución del conjunto de ecuaciones, o sea, se toma un valor de λ tal que

$$N' = n + \lambda\Delta$$

no es cero ni negativo.

Cuando una fase sólida es postulada incorrectamente a ocurrir al equilibrio, se obtienen valores negativos de N_j^c y el valor de - lamda se obtiene muy pequeño (aproximadamente cero), lo cual pue-- de hacer que el método converja sin alcanzar el equilibrio, para evitarlo se utiliza el criterio de Oliver, et. al. (14) y Balzhizer, et. al. (15) para introducir especies sólidas.

De la misma manera que en el método de Rand, cuando una fase L es postulada y no existe al equilibrio, el método decrece su concentración a cero. Esto causa que el renglón y columna asociada a esta fase se aproximen a cero y provoquen singularidad en la matríz

Por lo tanto, este renglón y columna es eliminado cuando el -- valor de sus elementos es menor que un pequeño valor arbitrario.

MINIMO LOCAL Y RESTRINGIDO

Se considera de gran importancia lo referido a mínimos locales y restringidos, expuesto por Gautam y Seider (8) por ello se men-- ciona a continuación.

Las composiciones en el equilibrio son dadas por el mínimo global de la energía libre de Gibbs. Sin embargo, el método puede converger a un mínimo local o restringido. Esto último suele suceder cuando la composición inicial y la distribución de fases es mala, - o la distribución de fases es correcta pero la estimación inicial - de la composición es mala, o cuando se presuponen demasiadas fases. Un mínimo local se obtiene cuando el algoritmo de minimización converge a un punto mínimo, donde los moles de todos los componentes - en una fase L son iguales a cero, estando presente la fase L al e- quilibrio. Un mínimo restringido se obtiene cuando las variables -- N_{jL} se aproximan a cero y son eliminadas prematuramente del espacio buscado; o cuando un número de fases muy reducido es propuesto a -- existir al equilibrio.

Acoplando el algoritmo de separación de fases propuesto por -- Gautam y Seider (9) impedimos el mínimo restringido, pero no eliminamos la posibilidad de converger a un mínimo local.

CAPITULO IV

ALGORITMO DE SEPARACION DE FASES

IV. ALGORITMO DE SEPARACION DE FASES.

El algoritmo de separación de fases consiste en suponer el menor número de fases que sea posible y realizar pruebas de instabilidad durante los cálculos de equilibrio del algoritmo de minimización (ver fig. 6).

Esta suposición está basada en el hecho de que una solución de las P fases, si ésta existe, dará una energía libre de Gibbs más baja que una solución de P-1 fases.

El algoritmo, primero localiza el componente m con mayor actividad en la fase fuente

$$a_{mf} = \max a_{jf} \qquad j = 1,\ldots,C$$

donde todas las especies tienen el mismo estado estandar.

Posteriormente escoge el componente m' con mayor actividad (después del componente m) binaria con m en esta fase fuente

$$a^{b}_{m'f} = \max a_{jf} \qquad j = 1,\ldots,C \qquad j \neq m$$

donde b indica que son actividades para mezclas binarias de j y m

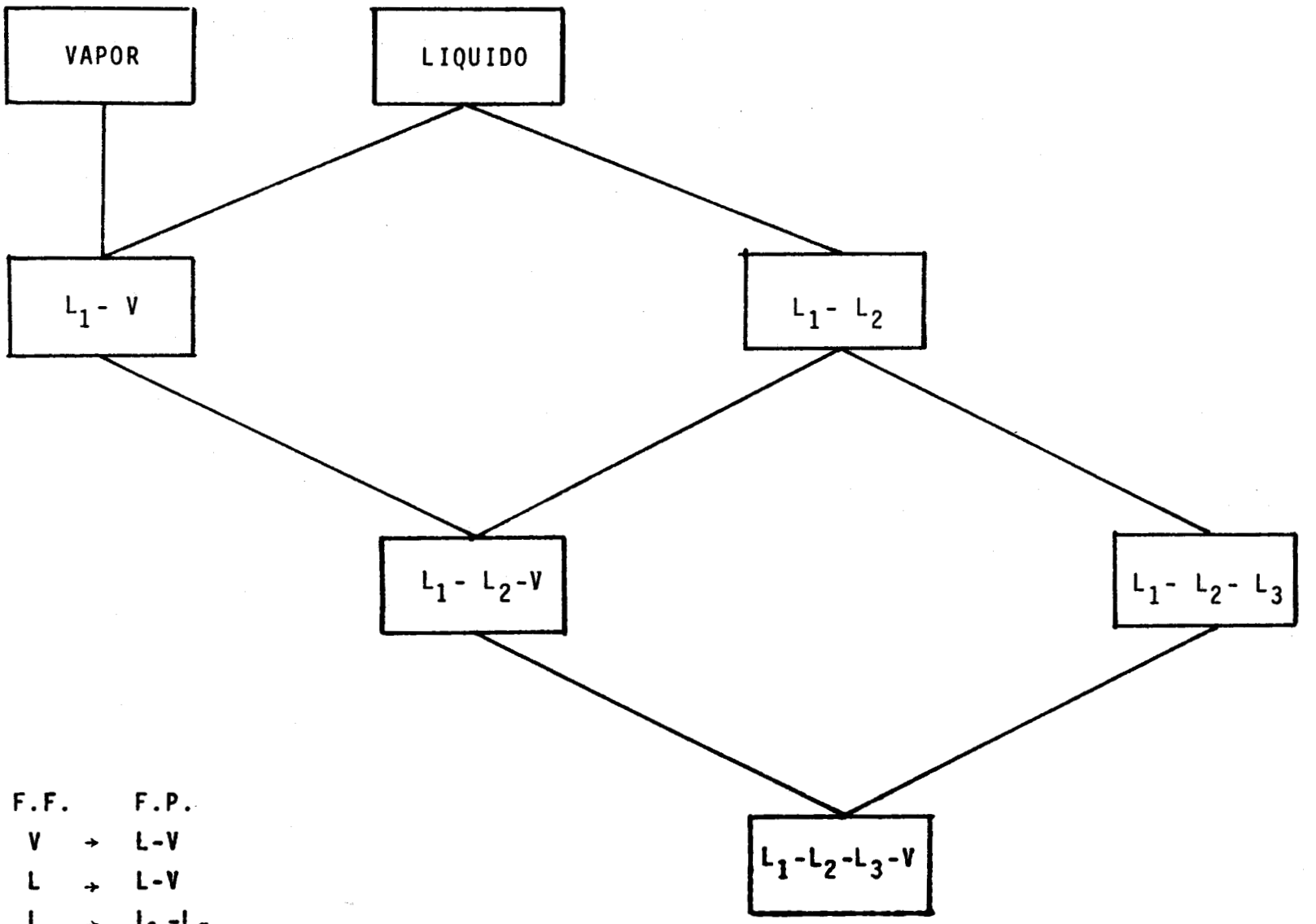
Si una especie química está presente en grandes cantidades en otra fase líquida, ésta es eludida en la selección de las especies químicas m y m'. Esto asegura que las fases prueba líquidas no sean similares en composición para la existencia de fases líquidas.

En el caso de una fase fuente vapor las especies químicas m y m' son usualmente aquellas presentes en grandes cantidades. Una gran cantidad de la especie química m tiene lugar en una fase prueba vapor y una gran cantidad de la especie química m' tiene lugar en una fase prueba líquida.

Esto conduce a un algoritmo de separación de:

FASE FUENTE		FASES PRUEBA
V	$\rightarrow$	V - L
L	$\rightarrow$	V - L
L	$\rightarrow$	L - L

FIG.6 ALGORITMO DE SEPARACION DE FASES



F.F.		F.P.
V	→	L-V
L	→	L-V
L	→	L_1-L_2

El cual esta desarrollado para manipular las tres combina -- ciones de fases fuente y fases prueba; Este es utilizado separadamente para cualquier posible combinación (ver fig. 6).

Las composiciones de m y m' en dos fases prueba líquidas son determinadas por solución de las ecuaciones

$$\gamma_{mp1} X_{mp1} = \gamma_{mp2} X_{mp2}$$
$$\gamma_{m'p1} X_{m'p1} = \gamma_{m'p2} X_{m'p2} \qquad (31)$$

y para fases prueba líquido y vapor

$$Y_{mp1} \phi_{mp1} P = X_{mp2} \gamma_{mp2} f^{\circ}_{mp2}$$
$$Y_{m'p1} \phi_{m'p1} P = X_{m'p2} \gamma_{m'p2} f^{\circ}_{m'p2} \qquad (32)$$

donde

$$X_{mpi} = n_{mpi} / (n_{mpi} + n_{m'pi})$$
$$X_{m'pi} = n_{m'pi} / (n_{m'pi} + n_{m'pi}) \qquad (33)$$

y Y_{mpi} y $Y_{m'pi}$ son definidas similarmente

Las ecs. (31) o (32) forman un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, porque $n_{jp1} = n_{jf} - n_{mp2}$. un proceso de Newton -- Raphson resuelve este sistema de ecuaciones con propiedades físi-- cas supuestas constantes sobre cada iteración.

Las especies químicas restantes son ordenadas de acuerdo al decrecimiento de actividad binaria con la especie química m. Sea una especie química r la próxima en alta actividad binaria

$$a^{b}_{rf} = \max a^{b}_{jf} \qquad j = 1,\ldots,C \qquad j \neq m, m'$$

La especie química r es distribuida en las fases p_1 y p_2 de acuerdo a

$$\gamma_{rp1} X_{rp1} = \gamma_{rp2} X_{rp2} \tag{34}$$

pafa dos fases prueba líquido, y

$$Y_{rp1} \phi_{rp1} P = X_{rp2} \gamma_{rp2} f^{\circ}_{rp2} \tag{35}$$

para fases prueba líquido y vapor, donde

$$X_{rpi} = n_{rpi}/(n_{mpi} + n_{rpi}) \tag{36}$$

y Y_{rpi} es definido simularmente para la fase vapor. Las ecs. (34) o (35) tienen una incógnita, porque $n_{rp1} = n_{rf} - n_{rp2}$.

Las composiciones obtenidas de las ecs. (34) y (35) no son al - equilibrio, y las dos fases prueba pueden no dar energía libre de -- Gibbs más baja.

Como y cuando proponer una fase adicional postulada por separación de una de las fases fuente en dos.

Gautam y Seider (9) utilizan un algoritmo que decide en base a las iteraciones realizadas y a la velocidad de convergencia cuando hay que introducir una separación de fases. En este trabajo, si el sistema inicial consiste de una sola fase, se efectúa su separación y si ésta es factible se lleva el sistema al equilibrio y alcanzado éste se propone una nueva separación de fases y así sucesivamente -- hasta donde lo permita la regla de las fases de Gibbs o hasta donde se permita externamente. Este proceso tiene como posible consecuen-- cia utilizar un tiempo de cómputo mayor que el requerido en el método de Gautam y Seider.

El procedimiento seguido para obtener la separación de fases es el siguiente (ver fig. 7):

1.- Calcular la energía libre de Gibbs de la fase fuente

2.- Proponer una separación de fases:

a) La fase fuente es un líquido

$L \rightarrow L_1 - L_2$

$L \rightarrow L - V$

b) La fase fuente es un vapor

$V \rightarrow L - V$

3.- Realizar una estimación en la composición de las fases -- prueba y determinar las composiciones después de la separación.

4.- Calcular la energía libre de Gibbs para las posibles fa-- ses prueba.

5.- Comparar la energía libre de Gibbs de las posibles fases prueba.

6.- Las fases prueba que tienen la menor energía libre de -- Gibbs se toman como candidatos.

7.- Si hay varias posibles fases fuente se elige como fase -- fuente aquella que dé menor energía libre al hacer la separación.

8.- Se compara la energía libre de Gibbs de la fase fuente elegida G^* con la energía libre de Gibbs de las fases prueba G^*_{p1p2} obtenidas de esta fase fuente.

a) Si $G^*_{p1p2} > G^*$

unas pocas iteraciones del algoritmo de minimización son realizadas para permitir un decrecimiento, se ha -- observado que si el decrecimiento ocurre, este se realiza en dos o tres iteraciones.

Si no ocurre un decrecimiento, esto es $(G^*_{p1p2})^q > G^*$. donde q es el número de iteraciones, esto se repite para otras fases prueba teniendo las siguiente energía -- más baja.

Si no decrece después de examinar todas las posibles -- combinaciones de fase fuente y fases prueba la separación de fases es tomada como inaccesible.

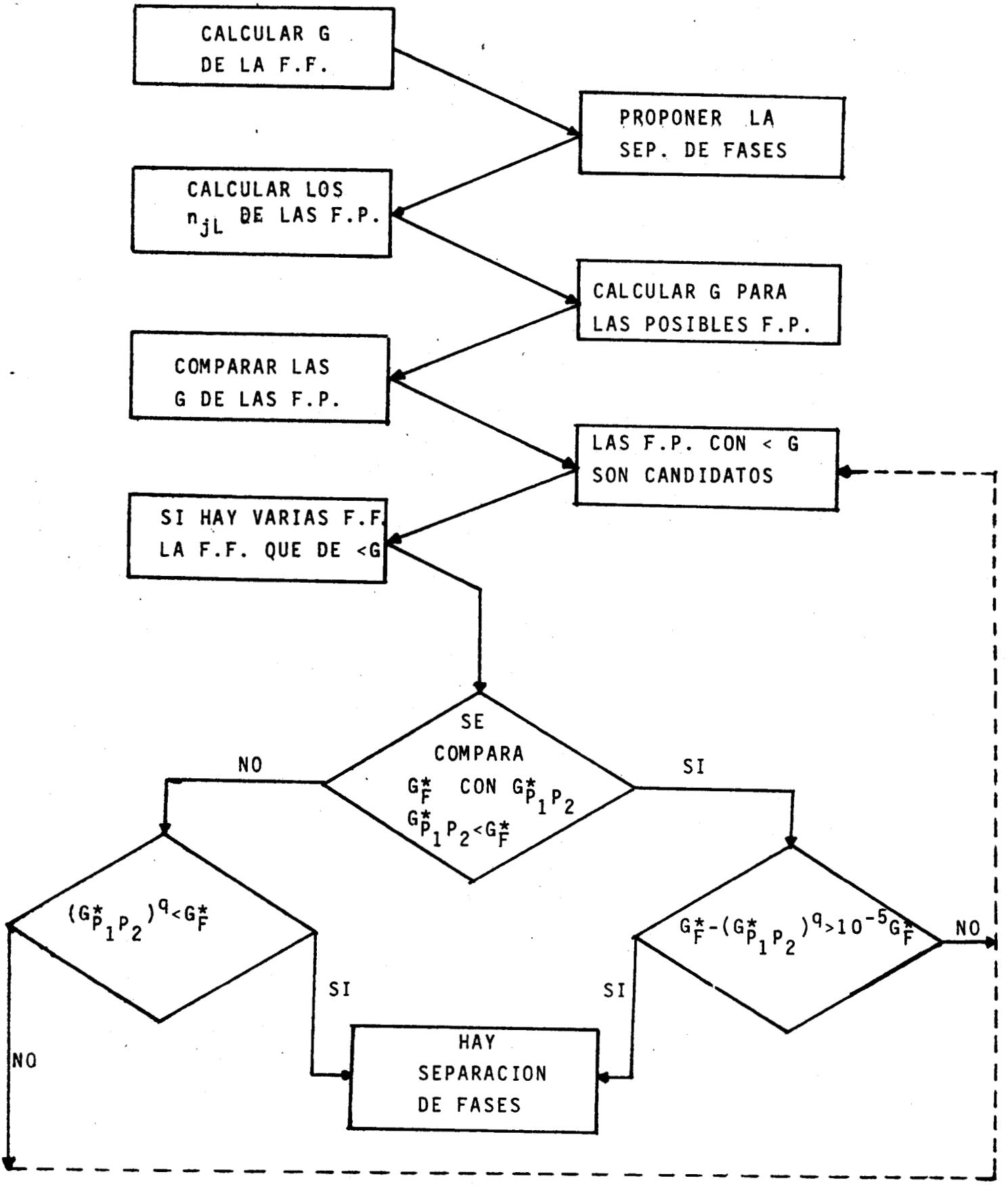
b) Cuando la energía libre de Gibbs decrece, esto es, -- $G^*_{p1p2} < G^*$ en principio diríamos que la separación de fases es factible, sin embargo, son efectuadas q -- iteraciones del algoritmo de minimización, debido a -- que la separación de fases postulada puede no dar la adición de una fase nueva, esto es, dos fases prueba -- pueden coalescer después de varias iteraciones del algoritmo de minimización. La coalescencia usualmente ocurre si la nueva fase es pequeña en cantidad cuando

$$(\Delta G^*_{p1p2})^q = G^* - (G^*_{p1p2})^q > 10^{-5} G^*$$

La nueva fase esta normalmente presente en cantidades más grandes que trazas y la separacion de fases se a-- cepta como "ACCESIBLE".
En este trabajo, se utiliza un valor de q = 5 para lo mencionado anteriormente.

070082

FIG. 7 PROCEDIMIENTO PARA OBTENER LA SEPARACION DE FASES



C A P I T U L O V.

CALCULOS POSIBLES CON EL PROGRAMA " M I E L "

V. CALCULOS POSIBLES CON EL PROGRAMA "MIEL"

Existen dos formas diferentes de operar del programa "MIEL" - (ver fig.8): La primera,es aquella en la cual las condiciones y - caracteristicas del sistema de trabajo son tales que son conocidas las fases existentes al equilibrio.En este caso,el programa "MIEL" puede realizar los calculos de equilibrio en fases vapor o líquido y equilibrio de fases líquido-vapor o líquido-líquido.La segunda - forma, es aquella en la cual no se conocen las fases existentes al equilibrio.Por lo tanto, el programa determina el número e identidad de las fases existentes en equilibrio, asi como, la composición molar en cada una de estas, cuando se alimentan datos de temperatura, presión,composición inicial, energias libre de formación de - los componentes en el estado gas ideal a la temperatura del sistema y presión de una atmosfera(solo es necesario si hay reacción - quimica),la matriz de balance de masa y los parametros de interacción propios de los modelos termodinámicos que se vayan a utilizar.

Independientemente de la forma de operar del programa "MIEL", los calculos posibles que pueden llevarse a cabo son(ver fig.9):

a) Si solo hay equilibrio de fases,se pueden efectuar las predicciones de los equilibrios :

- Líquido-Vapor
- Líquido-Líquido
- Líquido-Líquido-Vapor
- Líquido-Líquido-Líquido
- Líquido-Líquido-Líquido-Vapor

b) Si solo hay equilibrio quimico, este puede realizarse en:

- Fase Vapor
- Fase Líquida

c) Si existe equilibrio quimico y de fases simultanéo se tienen las opciones de trabajo :

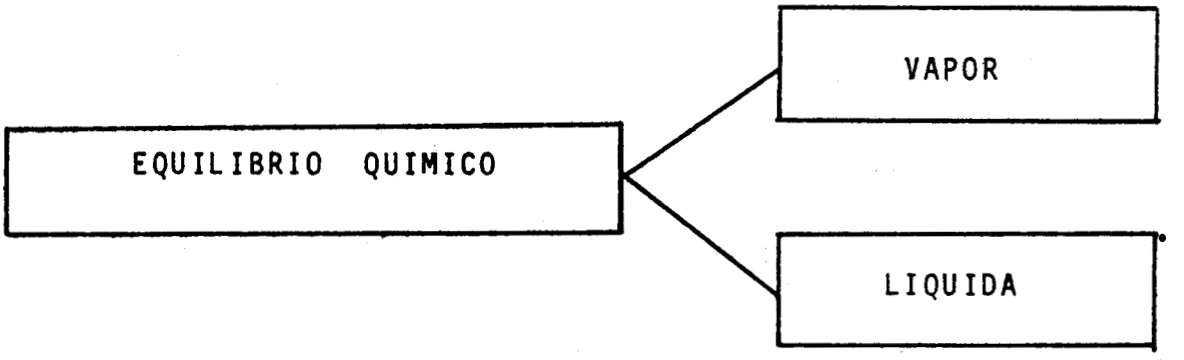
- Líquido-Vapor
- Líquido-Líquido

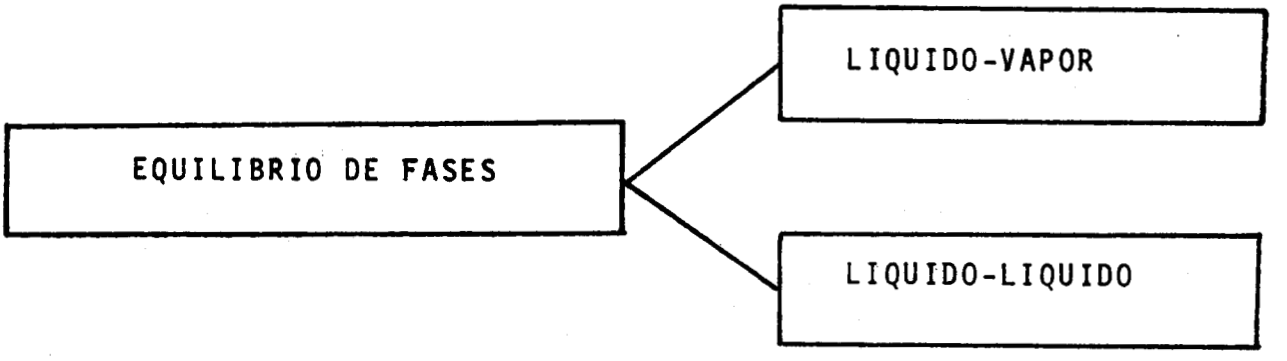
La diferencia en las formas de operar del programa "MIEL" consiste basicamente en lo siguiente: Si se conocen las fases existentes al equilibrio el programa "MIEL", solo utiliza el algoritmo de minimización, mientras que si no se conocen las fases existentes al equilibrio, utiliza tanto el algoritmo de minimización como el algoritmo de separación de fases.

Todos los sistemas presentados para el caso en que se involucre reacción quimica pueden llevarse a cabo incluyendo "especies - condensadas"(se presentan en unicamente una fase pura,son normalmente solidos y no se distribuyen entre otras fases).

FIG.8 FORMAS DE OPERAR DEL PROGRAMA "M I E L"

I. SON CONOCIDAS LAS FASES EXISTENTES AL EQUILIBRIO





II. NO SE CONOCEN LAS FASES EXISTENTES AL EQUILIBRIO

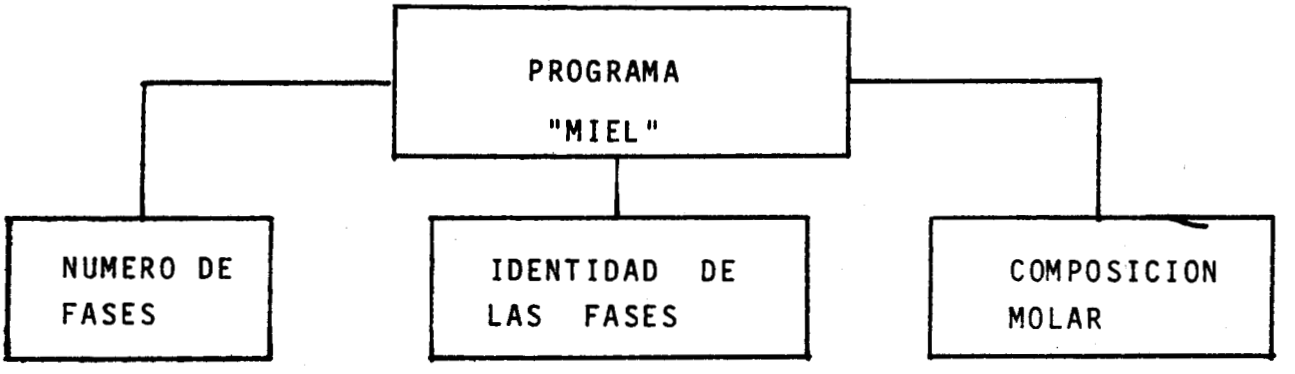
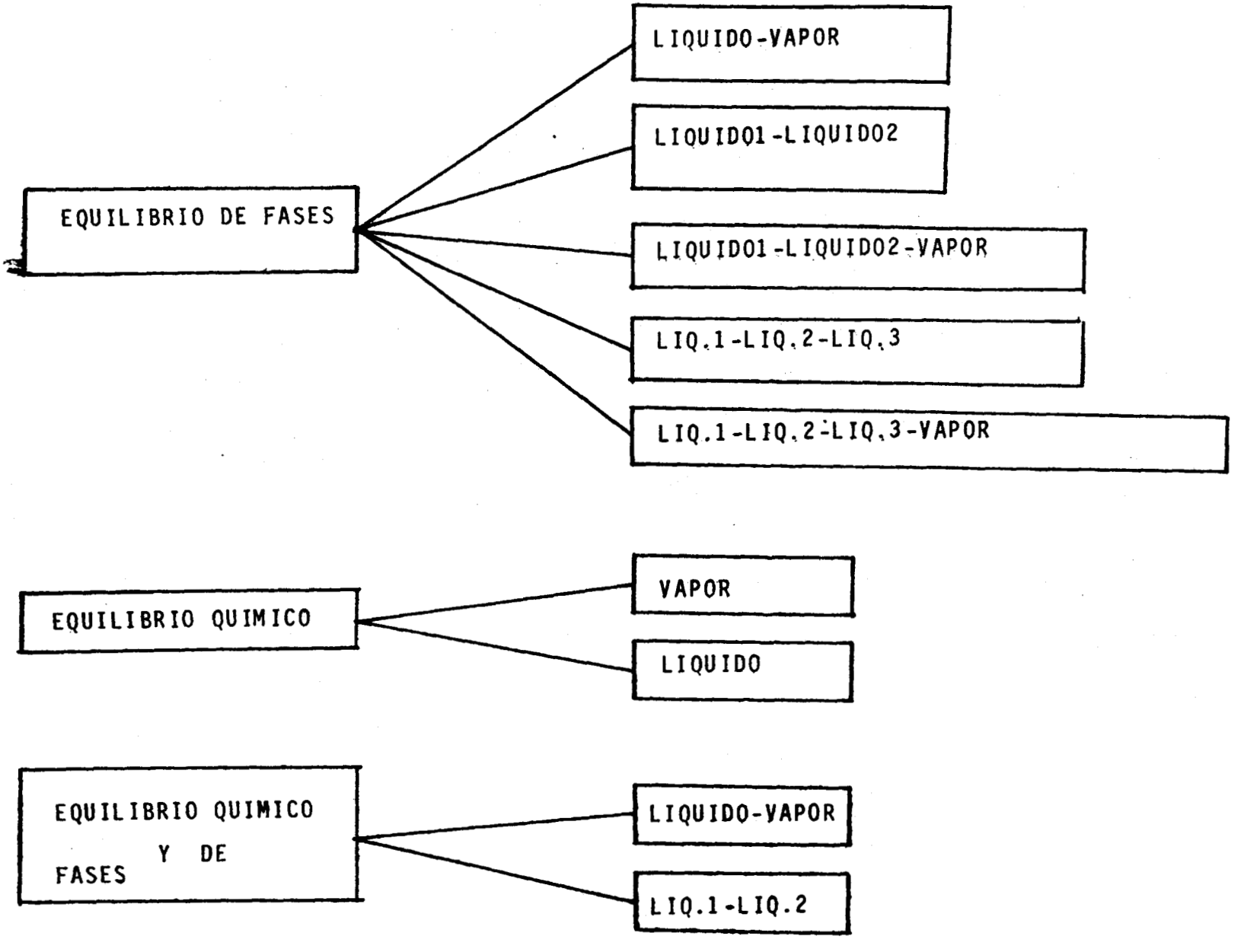


FIG. 9 CALCULOS POSIBLES CON EL PROGRAMA "MIEL"



CAPITULO VI

EVALUACION DE LAS FUGACIDADES

VI. EVALUACION DE LAS FUGACIDADES

El tratamiento termodinámico del equilibrio de fases de sistemas multicomponentes, introducido por J. W. Gibbs, esta basado en el concepto del potencial químico. Una fase líquida y una fase vapor estan en equilibrio termodinámico cuando la temperatura de una fase es igual a la de la otra y cuando el potencial químico de cada una de las especies moleculares presentes es la misma en ambas fases. Para propositos de Ingenieria, el potencial químico es una cantidad matemática poco útil, desprovista de cualquier sentido inmediato de realidad fisica. Fue G. N. Lewis quien mostró que una cantidad fisica más conveniente, equivalente al potencial químico, puede ser obtenida por una transformación simple; el resultado de esta transformación es una cantidad llamada fugacidad, la cual tiene unidades de presión. Fisicamente, es conveniente considerar a la fugacidad como una presión termodinámica ya que en una mezcla de gases ideales la fugacidad de cada componente es igual a su presión parcial. En mezclas reales la fugacidad puede ser considerada como una presión parcial la cual es corregida por un comportamiento no ideal (16).

La fugacidad es una medida del potencial de transferencia entre dos fases coexistentes de un componente. La fase con la menor fugacidad acepta la transferencia de masa de aquella con mayor fugacidad. Cuando la fugacidad de un componente es igual en cada fase, se dice que la transferencia neta entre estas es nula y por lo tanto estan en equilibrio termodinámico. El equilibrio en un sistema multicomponente se establece cuando las fases tienen la misma presión, temperatura y fugacidad.

$$f_j^v = f_j^L \qquad j = L,\ldots,C' \qquad (37)$$

donde f_j representa la fugacidad del componente j en la mezcla, y los superindices L y v se refieren a las fases líquido y vapor respectivamente.

La fugacidad puede ser expresada ya sea por medio de la definición de coeficiente de fugacidad ϕ_j del componente j en la mezcla

(6, 16).

$$\phi_j = f_j / X_{jp} \qquad o \qquad f_j = \phi_j X_{jp} \tag{38}$$

o por la definición de coeficiente de actividad $_j$

$$\gamma_j = f_j / X_j f_j^{\circ} \qquad o \qquad f_j = \gamma_j X_j f_j^{\circ} \tag{39}$$

donde p es la presión, X_j es la fracción mol del componente en la mezcla, y f_j es la fugacidad del componente j en el estado estandar el cual debe ser definido (arbitrariamente) para la determinación - numérica de f_j.

Como puede observarse, la relación deseada entre las fugaci-- dades y las cantidades experimentalmente accesibles es facilitada por dos funciones auxiliares que estan dadas por los simbolos ϕ y γ.

Existen basicamente dos formas de realizar las evaluaciones de las fugacidades y que son (17):

1.- La fugacidad es evaluada con la ec. (38) aplicada a ambas fases.

$$f_j^V = \phi_j y_j p_j \qquad y \qquad f_j^L = \phi_j X_j p \tag{40}$$

donde y_j y X_j son las composiciones de las fases gaseosa y liquido, respectivamente. Los métodos basados en estas relaciones son denominados directos.

2.- La evaluación de la fase gaseosa es evaluada con la ecuación (38) mientras que la fugacidad de la fase líquida es determinada de la ecuación (39), tal que:

$$f_j^V = \phi_j^V y_j p \qquad y \qquad f_j^L = \gamma_j^L X_j f^{\circ L}_j \tag{41}$$

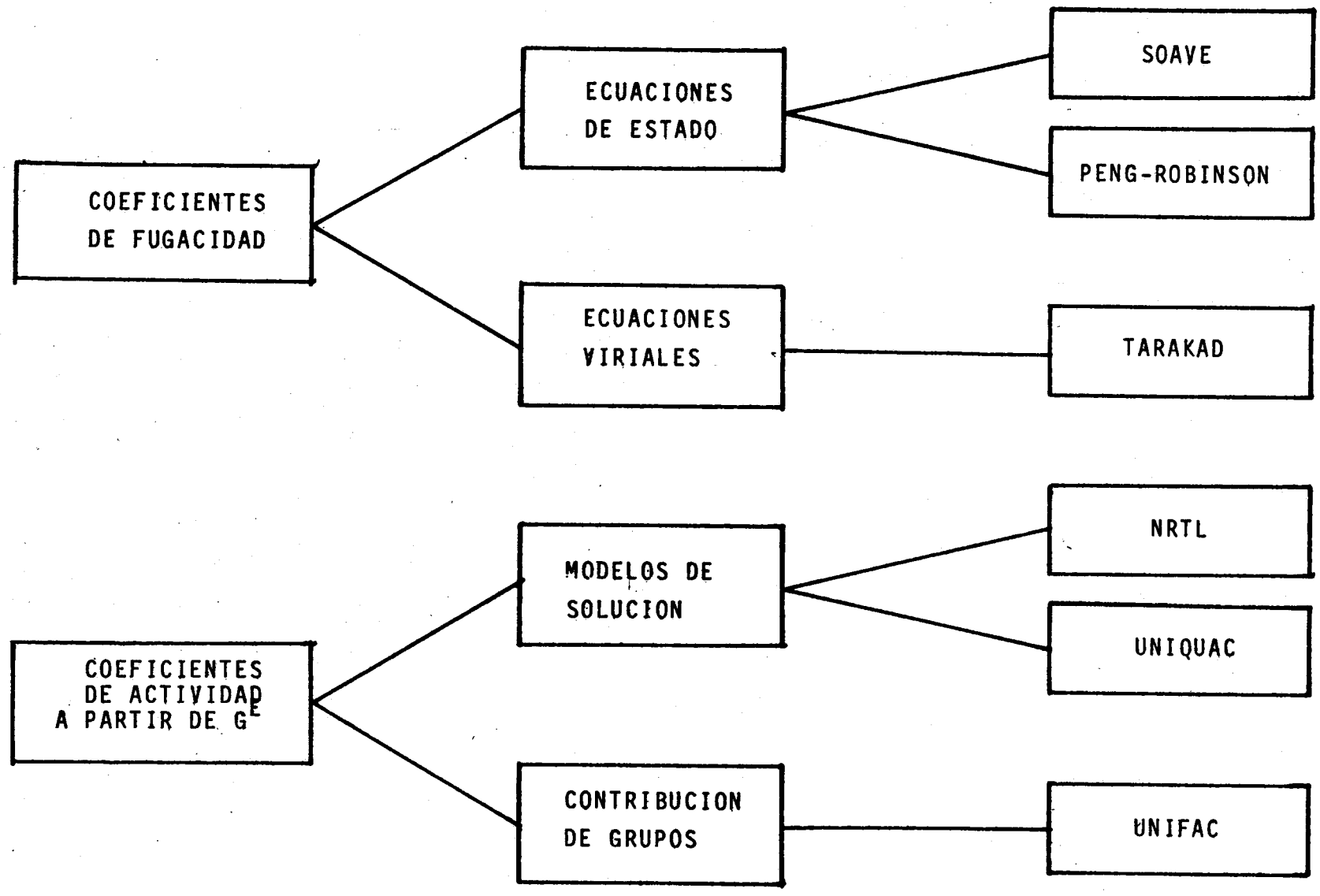
Los métodos basados en la ecuación (41) son denominados combinados.

Los métodos directos son un poco más sencillos debido a que la selección de los estados estandar no son requeridos y a que la expresión de la dependencia de ϕ en la temperatura y presión es --

identica para ambas fases (si se usa una ecuación de estado). Sin embargo, la manipulación de sustancias polares es más recomendable mediante el uso de coeficientes de actividad, obtenidos a partir de modelos de solución. En este trabajo se han implementado las dos opciones (fig. 10).

070082

FIG. 10 ECUACIONES PARA PREDECIR COEFICIENTES DE FUGACIDAD Y ACTIVIDAD IMPLEMENTADAS EN EL PROGRAMA " M I E L "



VI-A. EL COEFICIENTE DE FUGACIDAD.

Existe una relación rigurosa entre la fugacidad de un componente en la fase vapor y las propiedades volumétricas de esta fase, estas propiedades estan expresadas convenientemente en la forma de una ecuación de estado. Hay dos tipos comunes de ecuaciones de estado: una de éstas expresa el volumen como una función de la temperatura, presión y número de moles (ecuación explicita en el volumen) mientras que la otra expresa la presión como una función de la temperatura, el volumen y el número de moles (ecuación explicita en la presión). Esta última forma es mucho más comun (16).

En terminos de una ecuación de estado explicita en la presión, el coeficiente de fugacidad ϕ_j está dado exactamente por (18).

$$\ln \phi_j = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{V} \right\} dV - \ln Z \quad (42)$$

En terminos de una ecuación de estado explicita en el volumen, el coeficiente de fugacidad ϕ_j está dado por:

$$\ln \phi_j = \frac{1}{RT} \int_0^{P} \left\{ \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{P} \right\} dP \quad (43)$$

donde n_j representa el número de moles del componente j, V es el volumen total de la mezcla, y Z es el factor de compresibilidad ($Z = PV / n_T RT$) de la mezcla. La presión total es designada por P. Y el número total de moles por n_T ; el subindice n_T , en las ecuaciones (42) y (43) considera que todos los números de moles excepto n_j deben ser constantes.

Para obtener resultados numéricos, es necesario substituir una ecuación de estado particular en la ec. (42) o (43). En la siguiente sección se presentan las ecuaciones de estado utilizadas en este trabajo.

VI-B. ECUACIONES DE ESTADO UTILIZADAS PARA CALCULAR LAS FUGACIDADES EN LA FASE VAPOR

Las ecuaciones empleadas en este trabajo fueron seleccionadas bajo ciertos criterios. Nos interesaba que las ecuaciones exhibieran su capacidad para manejar aquellos sistemas de importancia especifica.Asi mismo, un factor importante que contribuyo a incluir ciertas ecuaciones dependio de la familiaridad y prestigio que gozaban con los autores. Diversos enfoques para proponer una nueva ecuación y la complejidad o sencillez de estas,fueron considerados.

De las númerosas ecuaciones de estado cúbicas en el volumen que se han propuesto, sobresale por su sencillez y precisión la ecuación de Redlich-Kwong(19); Que habria de servir como fundamento para númerosas modificaciones posteriores.En la referencia(20)puede encontrarse un resumen de un buen número de tales modificaciones. Para el presente trabajo fueron seleccionadas dos de las mas importantes.

La ecuación de estado de soave(21) tiene como caracteristica principal el suponer la dependencia del parámetro "a" con la temperatura.La introducción del factor acentrico(w) permite la obtención de una correlación generalizada para el parametro modificado.- Esta ecuación tuvo desde de su aparición una rapida aceptación en la industria de los hidrocarburos debido a su simplicidad y al mismo tiempo, capacidad para reproducir el equilibrio líquido-vapor.

La ecuación es de la forma

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \qquad (44)$$

donde

$$a(T) = a_c(T_c).\ (T_r, w) \qquad (45)$$

$$b = 0.08664\ RT_c/P_c \qquad (46)$$

con

$$a_c = 0.42747\ R^2T_c^2\ /\ P_c \qquad (47)$$

$$= 1 + m(1 - T_r) \quad , \quad T_r = T\ /\ T_c \qquad (48)$$

$$m = 0.480 + 1.574w + 0.176w^2 \qquad (49)$$

La ecuación de Peng-Robinson(22), se propuso con la idea de - perfeccionar la ecuación de Soave,particularmente en la predicción del volumen de la fase líquida.De los trabajos recientemente publicados, la ecuación de Peng-Robinson es la que mayor difución y aceptación ha tenido ultimamente. Se distingue de la ecuación de Soave no solo por su forma,sino por la manera de obtener la ecuación, -- pues Peng y Robinson utilizan información experimental de la presión de vapor, que va de la temperatura normal de ebullición hasta la temperatura crítica, a diferencia de Soave que utiliza solamente - la presión de vapor del punto crítico y aquella a T_r=0.7.

La ecuación es

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \qquad (50)$$

donde

$$a = a_c\ (T_r, w) \qquad (51)$$

$$b = 0.0778\ RT_c\ /\ P_c \qquad (52)$$

con

$$a_c = 0.42747\ R^2T_c^2\ /\ P_c \qquad (53)$$

$$= 1 + k(1 - T_r\ ) \qquad (54)$$

$$k = 0.37464 + 1.54226w - 0.26992w^2 \qquad (55)$$

la ecuación (50) puede reescribirse como

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \qquad (56)$$

donde

$$A = aP\ /\ R^2T^2 \qquad (57)$$

$$B = bP\ /\ RT \qquad (58)$$

$$Z = Pv\ /\ RT \qquad (59)$$

o reareglandola para ponerla en forma cúbica en el volumen

$$v^3 + (b-RT/P)v^2 + (-3b^2+(a-2RTb)/P)v + (b^3+(RTb^2-ab)/P)=0 \qquad (60)$$

La ecuación (60) produce de una a tres raices dependiendo del número de fases en el sistema.En la región de dos fases, la raiz - más grande es para el volumen de la fase vapor, mientras que la -- raiz positiva más pequeña corresponde al volumen del líquido.

En las dos ecuaciones mencionadas se respetaron las reglas de mezclado propuestas por los autores y que son

$$b_M = \sum_i (x_i b_i) \qquad (61)$$

$$a_M = \sum_i \sum_j (x_i x_j a_{ij}) \qquad (62)$$

donde

$$a_{ij} = (a_i a_j)(1-k_{ij}) \qquad i \neq j \qquad (63)$$

$$a_{ij} = a_i = a_j \qquad i = j \qquad (64)$$

El parámetro de interacción k_{ij}; en las reglas de mezclado es una medida de las desviaciones del comportamiento ideal para las - interacciones entre los componentes "i" e "j".Para las evaluaciones en el presente trabajo se utilizaron los parámetros reportados -- por Knapp,et.al.(23) para las ecuaciones de Soave y Peng-Robinson.

El coeficiente de fugacidad del componente j en una mezcla -- puede ser calculado utilizando la ecuación de estado de Soave me-- diante la siguiente expresión :

$$\ln(f_j/x_jP) = b_j(Z-1)/b - \ln(Z-B) - (A/B)(2\ x_i a_{ij}/a - b_j/b)\ln(1+B/Z) \qquad (65)$$

o utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson mediante la expresión :

$$\ln(f_j/x_jP) = b_j(Z-1)/b - \ln(Z-B) - (A/2\ 2B)(2\ x_i a_{ij}/a - b_j/b)\ln((Z+2.414B)/(Z-0.414B)) \qquad (66)$$

VI-C. EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

Como se indica en la ecuación(39),el coeficiente de actividad esta completamente definido solo si la fugacidad en el estado estandar f_j esta claramente especificada.Sin embargo, la definición de f_j es completamente arbitraria y se establece unicamente por conveniencia.Es necesario que f_j sea la fugacidad del componente a la misma temperatura que la de la solución, para alguna composición fija, y para alguna presión especifica; aunque la elección de estas dos ultimas variables es arbitraria(16).

Por comodidad ciertas convenciones adoptan en la selección de una fugacidad en el estado estandar.Estas convenciones, en principio, resultan de dos consideraciones importantes:

a) La necesidad de un tratamiento termodinámico diferente para los componentes no condensables en soluciones líquidas, y

b) La relación entre los coeficientes de actividad dada por la ecuación de Gibbs-Duhem.

La primera de estas consideraciones conduce a una normalización de los componentes no-condensables la cual es diferente de aquella usada para componentes condensables, y la segunda conduce a la definición y uso de coeficientes de actividad ajustados o independientes de la presión. Estas consideraciones y sus consecuencias son discutidas en los siguientes párrafos.

CONVENCION SIMETRICA Y ASIMETRICA DE NORMALIZACION

La correlación y predicción de las propiedades de materiales reales se facilita bastante si se tiene un modelo patrón o estandar de comportamiento "ideal" con respecto al cual se pueda comparar el comportamiento real. Tales modelos deben ser simples y deben corresponder al comportamiento de materiales reales, almenos en alguna condición limite.Por tanto, tal como lo hemos visto,el gas ideal sirve como un modelo util del comportamiento de los gases, y representa el comportamiento del gas real en el limite cuando P tiende a cero. La solución ideal se introduce para obtener un modelo del comportamiento de una solución y poderlo comparar con el

de la solución real. Cualquier modelo es arbitrario, pero debe ser sencillo, como corresponde a una idealización y al mismo tiempo debe adaptarse al comportamiento real de la solución en un intervalo de concentraciones limitado. Para este caso se ha comprobado que son generalmente utiles solo dos selecciones del estado estandar: Una basada en la regla de Lewis y Randall y la otra en la ley de Henry(16).

Para componentes condensables(subcríticos),por ejemplo,componentes cuyas temperaturas críticas estan arriba de la temperatura de la solución, se acostumbra el normalizar los coeficientes de actividad tal que

$$\gamma_j \to 1 \quad \text{como} \quad x_j \to 1 \qquad (67)$$

para tales componentes, como la composición de la solución se aproxima a aquella del líquido puro, la fugacidad se hace igual a la fracción mol multiplicada por la fugacidad en el estado estandar.- En este caso, la fugacidad en el estado estandar para el componente j es la fugacidad f_j de j puro tal como este existe realmente a la temperatura y presión de la solución y en el mismo estado físico de la solución. Este estado estandar se usa invariablemente para componentes que son estables en el mismo estado físico que el de la solución a la temperatura y presión dadas. En muchos casos todos los componentes en una solución son condensables y la ecuación(67) es, por lo tanto, usada para todos los componentes; en este caso,- debido a que todos los componentes son tratados igualmente, la normalización de los coeficientes de actividad se lleva a cabo siguiendo la convención simétrica.

Sin embargo, si la solución líquida contiene un compoente no-condensable, la normalización mostrada en la ec.(67) no puede ser aplicada a dicho componente debido a que es fisicamente imposible tener un líquido puro supercrítico. En este caso es conveniente introducir el concepto de un líquido puro hipotético supercrítico y entonces evaluar sus propiedades por extrapolación; siempre y cuando el componente en cuestión no se encuentre muy arriba de su temperatura crítica. Nos referiremos a estos líquidos hipotéticos como componentes condensables siempre que ellos sigan la convención de la ec.(67). Sin embargo, para un componente altamente supercrítico el concepto de un líquido hipotético es de poco uso porque la

extrapolación de las propiedades del líquido puro en este caso son tan excesivas que pierden significado físico.

Por lo tanto, para un componente no-condensable es conveniente utilizar una normalización diferente de aquella dada por la ecuación (67),en este caso usamos

$$\gamma_j \to 1 \text{ como } x_j \to 0 \tag{68}$$

El proposito del asterisco es llamar la atención de la diferencia de normalización.

De acuerdo a la ecuación (68), la fugacidad del componente j se hace igual a la fracción mol multiplicada por la fugacidad en el estado estandar de j en el limite en que la fracción mol del componente j se hace muy pequeña, esto es, la fugacidad del estado estandar es igual a H_{jk} ,la constante de la ley de Henry, que es la fugacidad de j puro en un estado ficticio o hipotético a la temperatura y presión de la solución. Los estados estandar basados en la ley de Henry se usan para especies en soluciones líquidas que tienen solubilidad limitada y a las cuales no existen puras en el mismo estado físico que la solución. Sin embargo en estos casos los estados estandar del solvente se basan en la regla de Lewis y Randall. Debido a que la normalización de todos los componentes no es la misma, son llevadas a cabo siguiendo la convención asimétrica.

LA ECUACION DE GIBBS-DUHEM

La fugacidad en el estado estandar de cualquier componente debe ser evaluada a la misma temperatura que la de la solución, indiferentemente de si la convención asimétrica o simétrica es usada para la normalización del coeficiente de actividad. Pero que pasa con respecto a la presión a bajas presiones, el efecto de la presión en las propiedades termodinámicas de fases condensadas es despreciable y bajo tales condiciones las fugacidades en el estado estandar son esencialmente independientes de la presión. Sin embargo, a altas presiones, este no es generalmente el caso.

La presión a la cual las fugacidades en el estado estandar son evaluadas mas convenientemente es proporcionada por consideraciones basadas en la ecuación de Gibbs-Duhem la cual dice que a temperatura y presión constantes

$$\sum_i x_i d(\ln \gamma_i) = 0 \qquad (T, P \text{ constantes}) \qquad (69)$$

La ecuación(69) es una ecuación diferencial y se aplica igualmente a coeficientes de actividad normalizados por la convención simétrica o asimétrica. Es unicamente en la forma integrada de la ecuación de Gibbs-Duhem que el tipo de normalización entra como una condición limite(de frontera).

Si variamos la composición de una mezcla líquida sobre todos los valores de composición posibles a temperatura constante, la presión de equilibrio no permanece constante. Por lo tanto, si la forma integrada de la ecuación de Gibbs-Duhem es usada para correlacionar datos de coeficientes de actividad, es necesario que todos los coeficientes de actividad sean evaluados a la misma presión. Sin embargo, desafortunadamente los coeficientes de actividad isotermicos obtenidos experimentalmente no todos estan a la misma presión y por consiguiente ellos deben ser corregidos de la presión total experimental P a la misma presión de referencia(arbitraria) designada P^r. Esto puede ser realizado por la rigurosa relación termodinamica a temperatura y composición constantes :

$$\gamma_i^{(Pr)} = \gamma_i^{(P)} \exp\{\int_P^{Pr} (\bar{V}_i^L / RT) dP\} \qquad (70)$$

donde $\bar{V}_i^L$ es el volumen líquido molar parcial. La ecuación(70) es - independiente de la forma de normalización usada para $\gamma_i^{(P)}$.

El coeficiente de actividad $\gamma_i^{(Pr)}$ ó $\gamma_i^{*(Pr)}$ es llamado coefi-- ciente de actividad ajustado debido a que este es corregido por el efecto de presión y, porque éste es independiente de la presión -- experiemtal P ;además puede ser usado en la ecuación de Gibbs-Duhem isotermica e isobarica (ecuación (69)) y en sus varias formas -- integradas.

FUGACIDAD EN EL ESTADO ESTANDAR PARA UN COMPONENTE CONDENSABLE

Podemos ahora considerar la forma más conveniente de escribir la fugacidad de la fase líquida del componente i. Primero consideramos un componente condensable y escribimos

$$f_i^L = \gamma_i^{(Pr)} x_i f_i^{oL} \exp\{\int_{Pr}^{P} (\bar{V}_i^L / RT) dP \} \qquad (71)$$

seleccionamos esta forma debido a que deseamos expresar la fugacidad f_i^L en terminos de un coeficiente de actividad ajustado $\gamma_i^{(Pr)}$ el cual, en principio, puede ser relacionado a la composición por una forma integrada de la ecuación isotermica,isobarica de Gibbs-Duhem. La definición de f_i^{oL} resulta ahora directamente de la ecuación (71) debido a la utilización de la condición de normalización ($\gamma_i^{(Pr)} \to 1$ como $x_i \to 1$) para un componente condensable usada en la ecuación de Gibbs-Duhem integrada, encontramos que la fugacidad en el estado de referencia f_i^{oL} es la fugacidad del líquido puro i a la temperatura de la solución y a la presión de referencia P^r.

La fugacidad en el estado estandar esta dada por

$$f_i^{oL} = P_i^s \phi_i^s \exp\{\int_{P_i^s}^{Pr} (V_i^L / RT) dP \} \qquad (72)$$

donde P_i^s = Presión de saturación(vapor) del líquido puro i a la temperatura T,

ϕ_i^s = Coeficiente de fugacidad delvapor saturado de i puro a la temperatura T y presión P_i^s , y

V_i^L = Volumen molar líquido de i puro a la temperatura T.

En este trabajo, la presión de referencia P^r es igual a cero para todos los componentes.†

Realizamos la simplificación suponiendo que ambos V_i^L y V_i^L son funciones unicamente de la temperatura, no de la presión y composición. Para un componente condensable se considera que a la misma temperatura, $\bar{V}_i^L = V_i^L$.

† Cuando la presión es baja y las condiciones de la mezcla estan lejos de la crítica, los coeficientes de actividad son esencialmente independientes de la presión. Para tales condiciones, es -

practica común establecer $P^r = P_i^s$ en las ecuaciones (71) y (72). acoplado con la suposición de que $V_i^L = V_i^L$ y sustituyendo da la - ecuación familiar

$$f_i^L = \gamma_i x_i (P_i^s \phi_i^s) \exp\{\int_{P_i^s}^{P} (V_i^L / RT) dP \qquad (73)$$

En este caso, no hay superindices en γ ,ya que, por suposición, γ es independiente de la presión. La desventaja de este procedimiento es que la presión de referencia P^r es ahora diferente para -- cada componente, de tal modo que se introduce una inconsistencia - en la ecuación isobarica de Gibbs-Duhem (ec.(69)). En muchos casos, pero no en todos, esta inconsistencia no es de importancia -- practica.

FUGACIDAD EN EL ESTADO ESTANDAR PARA UN COMPONENTE NO-CONDENSABLE

Para un componente no-condensable escribimos

$$f_i^L = \gamma_i^*(P^r) x_i f_i^{oL} \exp\{\int_{Pr}^{P} (\bar{V}_i^L / RT) dP\} \qquad (74)$$

usando la normalización $\gamma_i^*(P^r) \longrightarrow 1$ como $x_i \longrightarrow 0$ y $x_k \longrightarrow 1$,encontramos que f_i^{oL} es la constante de Henry del componente i en el solvente k, evaluada a la temperatura T del sistema y $P=P^r$.

Normalmente, la constante de Henry para un soluto i en un solvente k es determinada experimentalmente a la presión de vapor del solvente P_k^s.

El efecto de la presión en la constante de Henry esta dado por

$$f_i^{oL} = H_{i,k}^{(P^r)} = H_{i,k}^{(P_k^s)} \exp\{\int_{P_k^s}^{Pr} (V_{i,k}^{\infty} / RT) dP\} \qquad (75)$$

donde $\bar{V}_{i,k}^{\infty}$ es el volumen molar parcial a dilución infinita del componente i en el solvente de referencia k. Si suponemos que el volumen molar parcial de un componente no-condensable es el volumen molar parcial a dilución infinita, y es independiente de la presión - pero dependiente en la composición de la mezcla de solventes,tenemos

$$f_i^L = \gamma_i^*(P^r) x_i H_{i,k}^{(P_k^s)} \exp(V_i^L(P-P_k^s)/RT) \qquad (76)$$

Cuando $P^r = 0$, la correción exponencial en la ecuación (75)es normalmente pequeña, muchas veces despreciable.

Conocemos poco acerca de $\gamma_i^*(Pr)$ para componentes no-condensables debido a que no muchos datos experimentales apropiados han sido obtenidos y poca atencion se le ha dado a la termodinámica molecular de soluciones concentradas de componentes no-condensables disueltos en solventes líquidos. Por lo tanto,en este trabajo limitaremos la atención a la region diluida, por ejemplo,donde la fracción mol del componente no-condensable en la fase líquida sea pequeña.- Para esta region hacemos la suposición

$$\gamma_i^{*}(P^r) \exp\{\int_{Pr}^{P} (V_i^L / RT)dP = 1 \qquad (77)$$

En mezclas diluidas tipicas, $\gamma_i^{*}(P^r) < 1$ y $V_i^L > 0$. Por lo tanto, considerando que la ecuación (77) provee una aproximación razonable siempre y cuando $x_i << 1$ y siempre que $P-P^r$ sea pequeño, para que

$$\int_{Pr}^{P} (\bar{V}_i^L / RT)dP << 1 \qquad (78)$$

Por causa de la aproximación dada por la ecuación(77),obtenemos un metodo conveniente para determinar f_i^{oL} para un soluto no--condensable disuelto en una mezcla de solventes.Para este caso, - f_i^{oL} es la constante de Henry del componente i en la mezcla de solventes, evaluada a la temperatura T del sistema y a la presión de referencia P^r.

$$f_i^L = H_{i,m}\, x_i \qquad (79)$$

VI-D. MODELOS IMPLEMENTADOS PARA CALCULAR LAS FUGACIDADES EN LA FASE LIQUIDA.

La energía de Gibbs de exceso y los coeficientes de actividad:

Una propiedad en exceso se define como la diferencia entre una propiedad real y el valor de la propiedad calculado para las mismas condiciones de T , P y x por las ecuaciones de las soluciones ideales.Por definición

$$G^E \equiv \Delta G - \Delta G^{id} \qquad (80)$$

donde G^E se conoce como el exceso de la energía libre de Gibbs, ΔG se denomina cambio de la energía libre de Gibbs en la mezcla y es la diferencia entre la energía libre de Gibbs de la solución y la suma de las propiedades de los componentes puros que la constituyen, todos a la misma temperatura y presión de la solución,esto es,

$$\Delta G = G - \sum_i x_i G_i^\circ = \sum_i x_i (\bar{G}_i - G_i^\circ) \qquad (81)$$

donde G_i° es la energía libre de Gibbs molar de i en un estado estandar especificado.

y en base a la definición de una solución ideal,ΔG^{id} el cambio en la energía libre de Gibbs en la solución ideal esta dada por

$$\Delta G^{id} = RT \sum_i x_i \ln x_i \qquad (82)$$

sustituyendo las ecuaciones (81) y (82), y considerando que

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln \bar{a}_i = RT \ln(\bar{f}_i / f_i^\circ) = RT \ln(\gamma_i x_i) \qquad (83)$$

obtenemos,

$$G^E = RT \quad x_i \ln \gamma_i \qquad (84)$$

por lo tanto, en una mezcla líquida, todos los coeficientes de actividad estan directamente relacionados a la energía de Gibbs de - exceso molar G^E la cual esta definida por la ecuación anterior.

de la ecuación (83) tenemos que

$$\ln \gamma_i = \ln(\bar{f}_i / f_i^\circ) - \ln x_i \qquad (85)$$

sin embargo, con la ecuación (83) se tiene

$$\ln (\bar{f}_i / f_i^\circ) = (\bar{G}_i - G_i^\circ)/RT \qquad (86)$$

para una solución ideal,esta ultima ecuación, con $\bar{f}_i^{id} = x_i f_i^\circ$, se transforma en

$$\ln x_i = (\bar{G}^{id} - G_i^\circ)/RT \qquad (87)$$

introduciendo estas expresiones para $\ln(\bar{f}_i/f_i^\circ)$ y $\ln x_i$ en la ec. (85),

$$\ln \gamma_i = (\bar{G}_i - G_i^\circ)/RT - (\bar{G}_i^{id} - G_i^\circ)/RT \qquad (88)$$

con la ecuación (80) se convierte en

$$\ln \gamma_i = \bar{G}_i^E / RT \qquad (89)$$

la ecuación (89) indica que $\ln\gamma_i$ esta en relación con G^E/RT (o - G^E/RT) como una propiedad molar parcial. Como resultado, de una propiedad molar parcial dada por la ecuación siguiente(25):

$$\bar{G}_i^E = \{\partial(nG^E)/\partial n_i\}_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad (90)$$

se puede escribir:

$$\ln \gamma_i = \{\partial(nG^E/RT) / \partial n_i\}_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad (91)$$

EL MODELO UNIQUAC

Como se acaba de ver, en una mezcla, el coeficiente de actividad γ_i esta relacionado a G^E, la energía de Gibbs de exceso por mol de mezcla, por

$$n_T G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \qquad (92)$$

$$\ln \gamma_i = (\partial (n_T G^E/RT)/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad (93)$$

donde n_i es el número de moles del componente i y n_T es el número total de moles. Para obtener los coeficientes de actividad, por lo tanto, es necesaria una expresión la cual de G^E como una función de la composición, temperatura y presión; siendo la variable mas importante la composición. Para mezclas líquidas a presiones ordinarias, el efecto de la presión es despreciable.

El desarrollo semi-téorico utilizado por Abrams y Prausnitz (25) en la ecuación UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical),considera que la energía de Gibbs de exceso esta constituida de dos partes :

1.- Una contribución debido a las diferencias en tamaño y forma de las moléculas (parte configuracional o combinatorial)
2.- Una contribución debido a las interacciones energéticas entre las moléculas (parte residual),

esto es

$$G^E = G^E(\text{COMBINATORIAL}) + G^E(\text{RESIDUAL}) \qquad (94)$$

para mezclas multicomponentes tenemos lo siguiente

$$G^E(\text{COMBINATORIAL})/RT = \sum_i x_i \ln \Phi_i/x_i + (Z/2)(\sum_i q_i x_i \ln(\theta_i/\Phi_i)) \qquad (95)$$

$$G^E(\text{RESIDUAL})/RT = -\sum_i q_i x_i \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) \qquad (96)$$

note que la expresión para G^E(combinatorial) contiene dos variables de composición: La fracción de área promedio θ y la fraccion de segmento promedio Φ . Sin embargo, la expresión G^E(residual) contiene unicamente una variable de composición: La fracción de área --

promedio Θ. No hay parámetros binarios ajustables en la ecuación - (95), pero hay parámetros binarios ajustables τ_{ji} en la ecuación - (96).

Las ecuaciones (95) y (96) dan la energía de Gibbs de exceso para una mezcla multicomponente en terminos de parámetros binarios ajustables y de los parámetros estructurales(r_i y q_i) de los -- componentes puros. los valores de estos parámetros pueden ser obtenidos de varias referencias.

Los coeficientes de actividad son rapidamente obtenidos por - diferenciación como se indica por la ecuación (93). Para una mezcla multicomponente, el coeficiente de actividad γ_i esta dado por

$$\ln \gamma_i = \ln(\Phi_i/x_i) + (Z/2)q_i \ln(\Theta_i/\Phi_i) + l_i - \Phi_i/x_i \sum_j x_j l_j$$

$$- q_i \ln(\sum_j \Theta_j \tau_{ji}) + q_i - q_i \sum_j (\Theta_j \tau_{ij})/(\sum_k \Theta_k \tau_{kj}) \qquad (97)$$

donde

$$\tau_{ji} = \exp -(u_{ji} - u_{ii})/RT \qquad \text{con } u_{ji}=u_{ij} \qquad (98)$$

y donde

$$l_j = (Z/2)(r_j - q_j) - (r_j - 1) \qquad (99)$$

y donde la fracción de área promedio Θ y la fracción de segmento - promedio Φ estan definidos por

$$\Theta_i \equiv q_i N_i / \sum_j q_j N_j = q_i x_i / \sum_j q_j x_j \qquad (100)$$

$$\Phi_i \equiv r_i N_i / \sum_j r_j N_j = r_i x_i / \sum_j r_j x_j \qquad (101)$$

x es la fracción mol. Las sumatorias en las ecuaciones (97),(100), y (101) son sobre todos los componentes, incluyendo al componente i.

Los parámetros estructurales r_i y q_i son, respectivamente, medidas de vo-- lumenes moleculares y áreas de superficie moléculares de Van der Waals.Ellos -

son calculados como la suma de los parámetros volumen de grupo y área de grupo, R_k y Q_k

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad ; \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \qquad (102)$$

donde $\nu_k^{(i)}$, siempre un entero, es el número de grupos de tipo k en la molécula i . Los parámetros de grupo R_k y Q_k son obtenidos de volumenes y áreas de superficie de grupos de Van Der Waals, V_k y A_k , dados por Bondi(26),

$$R_k = V_k / 15.17 \quad y \quad Q_k = A_k / (2.5x10^9) \qquad (103)$$

Los resultados númericos para $\ln\gamma_i$ son insensitivos a la selección del número de coordinación Z a condición de que un valor razonable($6 < Z < 12$) sea elejido. Sin embargo, los parámetros ajustables τ_{ji}(27) dependen de tal elección. En este trabajo usamos Z = 10 .

El modelo UNIQUAC, usando unicamente dos parámetros ajustables por par de moléculas, da buena representación de los equilibrios líquido-vapor(28) y líquido-líquido(29) para una amplia variedad de mezclas. La utilidad de este modelo es consecuencia de sus bases semi-téoricas las cuales dan consideración al tamaño y forma molecular a traves de los parametros estructurales y para las desviaciones de mezclado al azar a través de la aplicación del concepto de composición local.

EL MODELO UNIFAC

UNIFAC (Universal Quasichemical Functional Group Activity -- Coefficients) Es un método de contribución de grupos para el cálculo de coeficientes de actividad de mezclas multicomponentes pro -- puesto por Fredenslund, Jones, y Prausnitz (30), y ultimamente desarrollado por Fredenslund, Gmehung, y Rasmussen (31, 32). Este -- está basado en la ecuación UNIQUAC propuesta por Abrams y Prausnitz (25).

UNIFAC provee un método para estimar coeficientes de activi-- dad en mezclas líquidas no-electrolíticas lejanas de las condiciones críticas. Para usar este método, no son requeridos datos experimentales de la mezcla particular de interes. Ademas de la tem-- peratura y composición del sistema, unicamente es necesario cono-- cer la estructura molecular de todos los componentes en la mezcla y los parámetros de interacción de grupo necesarios, un gran número de estos pueden encontrarse en las referencias (33, 34, 35).

El modelo UNIFAC tiene una contribución combinatorial en los coeficiente de activadad, esencialmente debida a las diferencias - en tamaño y forma de las moléculas, y una contribución residual -- esencialmente debida a interacciones energéticas,

$$\ln\gamma_i = \underbrace{\ln\gamma_i^C}_{\text{COMBINATORIAL}} + \underbrace{\ln\gamma_i^R}_{\text{RESIDUAL}} \qquad (104)$$

La contribución combinatorial es la misma que la del modelo - UNIQUAC, esto es

$$\ln\gamma_i^C = \ln \Phi_i/x_i + (z/2)q_i\ln(\Theta_i/\Phi_i) + l_i - \Phi_i/x_i \sum_i x_i l_i \qquad (105)$$

Donde las variables involucradas son definidas en la sección anterior.

La contribución residual para cualquier molécula esta calcu-- lada por la suma de las interacciones entre cada grupo en esa mo--

lecula y todos los otros grupos presentes en el sistema. Es comunmente necesario aplicar a esta una corrección de estado estandar. Todos los grupos del mismo tipo son considerados que tienen la misma interacción con otros grupos independientemente de la molécula de que ellos puedan provenir. Comunmente la mezcla es tratada como si fuera multicomponente, pero con fracciones de grupo en el lugar de fracciones mol.

$$\ln\gamma_i^R = \sum_K \nu_K^{(i)}\{(\ln \Gamma_K - \ln\Gamma_K^{(i)}\}$$

Γ_KEs el coeficiente de actividad residual de grupo de un grupo de tipo K en la solución bajo consideración y $\Gamma_K^{(i)}$ es el coeficiente de actividad residual del grupo K en una solución de referencia conteniendo unicamente moléculas de tipo i.

$$\ln\Gamma_K = Q_K\{1 - \ln(\sum_m \theta_m \psi_{mK}) - \sum_m(\theta_m \psi_{Km}/\sum_n \theta_n \psi_{nm})\} \qquad (107)$$

en la cual θ_m es la fracción de área de superficie del grupo m y esta dada por

$$\theta_m = Q_m X_m/\Sigma Q_n X_n \; ; \; X_m = \frac{\sum_i \nu_m^{(i)} x_i}{\sum_i \sum_R \nu_R^{(i)} x_i} \qquad (108)$$

donde X_m es la fracción mol. de grupo en m en la mezcla y Q_m es el parámetro de área de superficie de m. El parametro de interacción de grupos ψ_{mn} está dado por

$$\psi_{mn} = \exp\{-(U_{mn} - U_{nn})/RT\} = \exp(-a_{mn}/T) \qquad (109)$$

donde U_{mn} es una medida de la energía de interacción entre dos grupos m y n. El parámetro a_{mn} caracteriza la interacción entre los grupos m y n. Para cada interacción grupo-grupo, hay dos parametros: $a_{mn} \neq a_{mn}$ (si m=n $a_{mn} = 0$). No son necesarios parámetros ternarios (o mayores) para describir el equilibrio de sistemas multicomponentes.

El modelo UNIFAC, puede ser utilizado en la predicción de los equilibrios líquido-vapor (36) y líquido-líquido (37) de sistemas multicomponentes, utilizando los parámetros de interacción de grupos apropiados.

EL MODELO NRTL

NRT (NON-RANDOM TWO-LIQUID) Es un modelo molecular derivado -- del concepto de composición local. Este modelo involucra un cierto grado de empirismo porque contiene parámetros que son obtenidos por ajustes de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor o líquido- líquido. Sin embargo, se obtiene de consideraciones de interacciones moleculares entre especies diferentes.

La expresión para el coeficiente de actividad γ_k en la ecuación NRTL es (RENON Y PRASNITZ (38)):

$$\ln\gamma_k = \frac{\sum_{i=1}^{N} G_{ik}\,\xi_{jk}\,X_j}{\sum_{i=1}^{N} G_{ik}X_i} + \sum_{i=1}^{N}\left\{\frac{G_{Rj}\,X_j}{\sum_{i=1}^{N} G_{ij}\,X_i}\left(\xi_{kj} - \frac{\sum_{l=1}^{N}\xi_{lj}\,G_{lj}\,X_l}{\sum_{i=1}^{N} G_{ij}X_i}\right)\right\} \qquad (110)$$

donde

$$G_{ij} = \exp\left(-X_{ij}\,\xi_{ij}\right) \;;\; \xi_{ij} = (g_{ij}-g_{jj})/RT \qquad (111)$$

con

$$X_{ij} = X_{ji}$$

la ecuación (110) permite la descripción del comportamiento de fases complejas. Esta ecuación contiene dos parámetros de energía ξ_{ij} y ξ_{ji} y el parámetro de no-alzar Xij. Este parámetro puede ser determinado a priori, basado exclusivamente en la naturaleza del sistema bajo estudio, pero, en la practica, este puede servir como un parámetro ajustable adicional (39, 40).

Al igual que los modelos uniquac y unifac este modelo puede ser utilizado en la predicción de los equilibrios líquido-vapor -- (41) y líquido-liquido (42) de una gran variedad de sistemas multicomponentes.

CAPITULO VII

PREDICCIONES TEORICAS

VII -A. PREDICCIONES TEORICAS.

El programa "MIEL" fue probado con varios ejemplos utilizando el criterio de convergencia $|N_{jL} - n_{jL}| \leq \delta = 1 \times 10^{-4}$.

EJEMPLO 1

Esterificación de etanol y ácido acético a 358.2 K y 1.013 bar. Las energías libre de formación son tomadas del Stull (11), los coeficientes de Antoine y los parámetros de interacción para la ecuación de Wilson de Sanderson y Chien (43). Se supone una fase líquida conteniendo principalmente reactantes y el algoritmo de separación de fases adiciona una fase vapor después de cuatro iteraciones del algoritmo de minimización. La fase líquida es eliminada en la iteración 8 y el método converge en la iteración 12, prediciendo que la fase vapor es la única existente al equilibrio. Los resultados concuerdan satisfactoriamente con los reportados por Gautam y Seider (9), ver tabla 1. El tiempo CPU (Univac-1100/80) requerido para resolver este problema fue 2.018 s ; en el caso cuando se supuso únicamente la existencia de una fase vapor en equilibrio el tiempo CPU se redujo a 0.137 S.

EJEMPLO 2.

Cracking de Butano a 700 K y 1.013 bar.

Se supuso la existencia de una fase vapor al equilibrio. Los multiplicadores de Lagrange obtenidos al equilibrio de este sistema fueron utilizados en la condición para la introducción de especies condensadas, encontrándose factible incluir al carbono como especie sólido condensado. Los datos termodinámicos utilizados fueron los proporcionados en George (44), los resultados concuerdan satisfactoriamente con los reportados por éste, ver Tabla 2. El tiempo CPU (Univac - 1100/80) para resolver este problema fue de 0.189 S.

EJEMPLO 3

Reacción de 1 mol de metano con 5 moles de agua a 873.2 K y - 1.013 Bar.

Los datos termodinámicos utilizados son los reportados en Oliver y demás 14), los resultados obtenidos concuerdan satisfactoria - mente con Oliver; ver Tabla 3 . El tiempo CPU para alcanzar el - equilibrio fue de 0.120 S.

EJEMPLO 4

Equilibrio Líquido-Líquido de una mezcla de Tolueno-Agua-Anilina a 298 °K. 1 atm.

Se supuso una fase líquida y el algoritmo de separación de fases realiza las separaciones del líquido en líquido-vapor y líquido-líquido encontrándose que este último sistema es estable. El algoritmo de minimización converge en la iteración 13 utilizando - un tiempo CPU (Univac-1100/80) de 0.48 S. Los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con los obtenidos por Castillo y Grossman (10), ver tabla 4. A los resultados obtenidos por Castillo y Grossman (10), se les realizó la transformación de frac - ción en peso a número de moles. El modelo termodinámico utilizado fue NRTL y los parámetros de interacción fueron obtenidos de Reid y demás (p. 374, (45)).

EJEMPLO 5

Equilibrio Líquido-Vapor de una mezcla de hidrocarburos a 314 K, 19.84 atm.

La predicción de las fugacidades en ambas fases se realizaron con la ecuación de estado de Soave con los parámetros dados en Reid y demás (45). Inicialmente se supuso una fase vapor y el algoritmo de separación de fases separo esta en las fases prueba líquido-vapor, resultando ser estables. El algoritmo de minimización con -

virgió en la iteración 4 consumiendo un tiempo CPU (Univac-1100/80) de 1.69 S. Los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con los reportados por Castillo y Grossman (10), ver Tabla 5.

EJEMPLO 6

Sistema ternario etanol-acetato de etilo - agua. Los coeficientes de Antoine y los parámetros de interacción para el modelo NRTL son tomados de Soares y demás (46), ver Tabla 6 y 7. La fase vapor se considera ideal, la composición inicial es 10.7% de etanol, 30.1% de acetato de etilo y 59.2% de agua (porcentaje molar) y la presión es .0132 bar para cualquiera de las temperaturas utilizadas.

Para todos los casos que a continuación se presentan, se parte de un líquido y el programa "MIEL" realiza las separaciones pertinentes de acuerdo al decrecimiento de la energía libre de Gibbs.

A la temperatura de 344.30 K se encuentra al equilibrio la existencia de las fases líquido 1 - líquido 2 con las composiciones en cada fase dadas en la tabla 8. El tiempo CPU (UNIVAC - 1100/80) requerido fue de 1.99 S. cuando la temperatura es incrementada a 344.45 K se encuentra al equilibrio la existencia de las fases líquido 1 - líquido 2 - vapor con las composiciones en cada fase según la Tabla 9. El tiempo CPU consumido para este caso fue de 7.00 S. Cuando el sistema se encuentra a la temperatura de 345.00 K únicamente las fases líquido-vapor se encuentran al equilibrio, con las composiciones dadas en la tabla 10. El tiempo CPU para este caso fue de 2.01 S. cuando la temperatura es 360.00 K el sistema está compuesto únicamente por una fase vapor para esta mezcla Soares y demás reportan los valores de 344.38 K y 359.81 K para la temperatura de burbuja y la temperatura de burbuja y la temperatura de rocío respectivamente. Las temperaturas de burbuja y de rocío determinadas por el programa "MIEL" son 344.38 K y 359.80 K respectivamente.

EJEMPLO 7

SISTEMA TERNARIO BENCENO-ACETONITRILO-AGUA

Se determinó el equilibrio de fases a diferentes presiones y temperaturas de una mezcla de 34.36% de benceno, 30.92% de acetonitrilo y 34.72% de agua (porcentaje molar). Los coeficientes de actividad para la fase líquida se predijeron usando el modelo - NRTL, con los parámetros dados en la tabla 11. La fase vapor fue representada por la ley del gas ideal, y las presiones de vapor - fueron determinadas por la Ecuación de Antoine con los coeficientes reportados en Reid y demás (45).

A la temperatura de 333 K y presión de 0.779 bar suponiendo inicialmente una fase líquida, se realizaron las separaciones pertinentes por el algoritmo de separación de fases encontrando al - equilibrio la existencia de las fases líquido 1 - líquido 2 - vapor como se muestra en la tabla 12. El tiempo CPU (UNIVAC-1100/80) requerido fue de 7.89 S. cuando la presión es incrementada a 1.013 bar, la fase vapor fue eliminada como se puede ver en la tabla 13 utilizando un tiempo CPU de 0.830 S. para el caso cuando el sistema se encuentra a 300 K y .1013 bar se encontró que al equilibrio solo coexisten las fases líquido-vapor como puede verse en la tabla 14.

En este último caso se requirió un tiempo CPU de 1.30 S. Los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con los resultados reportados por Castillo y Grossmann (10).

EJEMPLO 8

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE UNA MEZCLA DE SIETE COMPONENTES A - 388.7 K y 41.36 BAR.

Debido a que no se dispone de parámetros de interacción para los modelos implementados en el programa "MIEL", se utilizó para la fase vapor la ecuación de Soave(21) modificada para mezclas (aún - que sin parámetros de interacción) y para la fase líquida el modelo de contribución de grupos UNIFAC. Se inició con las siete especies en una fase vapor y el algoritmo de separación de fases

determinó la existencia de las fases líquido-vapor y el algoritmo de minimización logró la convergencia en la iteración 18. Se consumio - un tiempo CPU (UNIVAC-1100/80) de 3.78 S. los resultados se muestran en la tabla 15 y como se puede observar los resultados difieren li-- geramente de los experimentales reportados en Dluzniewski y Adler(47). Sin embargo, la utilización del modelo UNIFAC para los casos como -- este, en que no se dispone de parámetros de interacción, nos da una- buena idea de como está determinado el sistema.

TABLA 1. ESTERIFICACION DE ETANOL Y ACIDO ACETICO A 358.2 K Y 1.013 BAR

COMPONENTE	G_f° (Cal/mol)	MOLES ALIMENTADOS	LIQUIDO MOLES SUPUESTOS	LIQUIDO DESPUES DE i=4	COMPOSICION DESPUES DE LA SEPARACION - (i=4)		LA FASE LIQUIDA COALESCE i=8 VAPOR	VAPOR - COMPOSICION AL EQUILIBRIO	VAPOR* COMPOSICION AL EQUILIBRIO.
					LIQUIDO	VAPOR			
ETOH	- 36979.3	5.0	4.9	1.3185	0.00006	1.3184	1.2658	0.7531	0.75361
HAC	- 87225.0	5.0	4.9	1.3185	0.08445	1.2340	1.2658	0.7531	0.75361
ETAC	- 72647.7	0	.1	3.6815	0.00000	3.6815	3.7342	4.2469	4.24639
H_2O	- 54017.8	0	.1	3.6815	0.05179	3.6297	3.7342	4.2469	4.24639

* SEIDER y GAUTAM (9)

TABLA 2 CRACKING DE BUTANO A 700 K Y 1.013 BAR

COMPONENTE	ALIMENTACION	FASE GASEOSA (FRAC. MOL.)	FRAC. MOL DE CARBONO	FASE GASEOSA* (FRAC. MOL.)	FRAC. MOL* DE CARBONO
H_2	-	0.28299	-	0.28299	-
CH_4	-	0.71700	-	0.71700	-
C_2H_2	-	-	-	0.00000	-
C_2H_4	-	0.00000	-	0.00000	-
C_2H_6	-	0.00001	-	0.00001	-
C_3H_8	-	0.00000	-	0.00000	-
C_4H_{10}	1.00	-	-	0.00000	-
C	-	-	1.00000	0.00000	-
MOLES TOTALES	1.00	2.91202	1.91192	2.91202	1.91202

* B. GEORGE (44,48)

TABLA 3. REACCION DE UN MOL DE CH_4 CON 5 MOLES DE H_2O A 873.2 K Y 1 ATM.

COMPONENTE	CARGA	No. DE MOLES SUPUESTOS	No. DE MOLES AL EQUILIBRIO	No. DE MOLES* AL EQUILIBRIO
Metano	1.00	0.4817	0.0858	0.0857
Hidrógeno	-	1.8378	3.1938	3.1945
Agua	5.00	3.7949	3.2306	3.2303
Monóxido de carbono	-	0.0046	0.2320	0.2320
Dióxido de carbono	-	0.4560	0.6245	0.6246
MOLES TOTALES	6.00	6.5750	7.3667	7.3671

* R. C. OLIVER (14)

TABLA 4. EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO DE UNA MEZCLA DE TOLUENO-AGUA-ANILINA A 298 K, 1 ATM.

COMPONENTE	ALIMENTACION (No. DE MOLES)	LIQUIDO 1	LIQUIDO 2	LIQUIDO 1*	LIQUIDO 2*
Agua	0.19983	0.06554	0.13429	0.06552	0.13432
Tolueno	0.29954	0.29953	0.00001	0.29953	0.00001
Anilina	0.49931	0.49864	0.00067	0.49864	0.00067
MOLES TOTALES	0.99868	0.86371	0.13497	0.86369	0.13500

* J. CASTILLO (10)

TABLA 5. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE UNA MEZCLA DE HIDROCARBUROS A 314 K, 19.84 ATM.

COMPONENTE	ALIMENTACION (FRAC. MOL)	VAPOR (FRAC. MOL)	LIQUIDO (FRAC. MOL)	VAPOR* (FRAC. MOL)	LIQUIDO* (FRAC. MOL)
Metano	0.61400	0.80978	0.08364	0.80976	0.08301
Etano	0.10259	0.12021	0.05485	0.12021	0.05479
N-Propano	0.04985	0.04546	0.06175	0.04549	0.06169
I-Butano	0.00898	0.00590	0.01733	0.00590	0.01732
N-Butano	0.02116	0.01171	0.04676	0.01173	0.04673
I-Pentano	0.00722	0.00229	0.02057	0.00230	0.02059
N-Pentano	0.01187	0.00311	0.03560	0.00305	0.03578
N-Hexano	0.01435	0.00155	0.04902	0.00156	0.04905
I-Pentadecano	0.16998	0.00000	0.63047	0.00000	0.63104
MOLES TOTALES	0.96890	0.70768	0.26122	0.70790	0.26100

* J. CASTILLO (10)

TABLA 6. CONSTANTES DE ANTOINE ($\log P^S = A - B/(C + T)$, P^S - mmHg, T - °C)

	A	B	C
Etanol	8.16290	1623.220	228.980
Acetato de Etilo	7.10232	1245.239	217.911
Agua	7.96681	1668.710	228.000

TABLA 7. PARAMETROS NRTL

	α	τ_{12}	τ_{21}
Etanol(1)-Acetato de Etilo(2)	0.1	-480.377	1148.848
Etanol(1) - Agua (2)	0.3	- 53.732	1166.524
Acetato de Etilo(1) - Agua(2)	0.3	611.817	1869.890

TABLA 8. EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO DE UNA MEZCLA DE ETANOL - ACETATO DE ETILO - AGUA A 1 ATM. y 344.30 K.

COMPONENTE	ALIMENTACION (Frac. Mol.)	LIQUIDO 1 (Frac. Mol)	LIQUIDO 2 (Frac. Mol)
Etanol	.1070	0.1273	0.0759
Acetato de Etilo	.3010	0.4292	0.1038
Agua	.5920	0.4435	0.8203
Moles Totales	10.0000	6.0592	3.9408

TABLA 9. EQUILIBRIO LIQUIDO 1-LIQUIDO 2-VAPOR DE UNA MEZCLA DE ETANOL-ACETATO DE ETILO-AGUA A 1 ATM Y 344.45 K

COMPONENTE	CARGA	LIQUIDO 1	LIQUIDO 2	VAPOR	LIQUIDO 1*	LIQUIDO 2*	VAPOR*
Etanol	1.070	0.085	0.135	0.123	0.086	0.136	0.124
Ac. de etilo	3.010	0.113	0.394	0.580	0.114	0.389	0.579
Agua	5.920	0.802	0.471	0.297	0.800	0.475	0.297

* Soares y demás (46).

TABLA 10. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE UNA MEZCLA DE ETANOL-ACETATO DE ETILO-AGUA A 1 ATM y 345.00 K

COMPONENTE	ALIMENTACION (Fracción Mol)	LIQUIDO	VAPOR
Etanol	.1070	0.0879	0.1322
Ac. de Etilo	.3010	0.1020	0.5643
Agua	.5920	0.8101	0.3035
MOLES TOTALES:	10.000	5.6950	4.3050

TABLA 11. PARAMETROS BINARIOS DEL MODELO NRTL PARA EL SISTEMA BENCENO (1) - ACETONITRILO (2) - AGUA (3)*

	τ_{12}	τ_{21}	τ_{13}	τ_{31}	τ_{23}	τ_{32}	α_{12}	α_{13}	α_{23}
300 K	693.61	92.47	3892.44	3952.20	415.38	1016.28	0.67094	0.23906	0.20202
333 K	998.20	65.74	3883.20	3849.20	363.57	1262.40	0.88577	0.24698	0.35650

* τ_{ij} en CAL/MOL, α_{ij} es adimensional.

TABLA 12. EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO-VAPOR DE LA MEZCLA BENCENO-ACETONITRILO-AGUA A 333 K, 0.779 BAR

COMPONENTE	Alimentación (Fracción Mol)	Vapor (Fracción Mol)	Líquido 1 (Fracción Mol)	Líquido 2 (Fracción Mol)	Vapor* (Fracción Mol)	Líquido 1* (Fracción Mol)	Líquido 2* (Fracción Mol)
Benceno	0.34359	0.47800	0.00257	0.47728	0.46937	0.00268	0.45336
Acetonitrilo	0.30923	0.28226	0.07637	0.45492	0.28997	0.08008	0.47092
Agua	0.34718	0.23974	0.92106	0.07799	0.24066	0.91724	0.07572

* Castillo y Grossmann (10).

TABLA 13. EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO DE LA MEZCLA BENCENO-ACETONITRILO-AGUA A 333 K, 1.013 BAR

COMPONENTE	Alimentación (Fracción Mol)	Líquido 1 (Fracción Mol)	Líquido 2 (Fracción Mol)	Líquido 1* (Fracción Mol)	Líquido 2* (Fracción Mol)
Benceno	0.34359	0.00244	0.51472	0.51472	0.51472
Acetonitrilo	0.30923	0.07111	0.42867	0.42864	0.42864
Agua	0.34718	0.92646	0.05662	0.05664	0.05664
MOLES TOTALES	1.00360	0.33524	0.66836	0.33526	0.66834

* Castillo y Grossmann (10).

TABLA 14. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE LA MEZCLA BENCENO-ACETONITRILO-AGUA A 300 K, .1013 BAR

Componente	Alimentación (Fracción Mol)	Vapor (Fracción Mol)	Líquido (Fracción Mol)	Vapor* (Fracción Mol)	Líquido* (Fracción Mol)
Benceno	0.343593	0.349031	0.000188	0.347561	0.000194
Acetonitrilo	0.309227	0.313654	0.029617	0.312459	0.029580
Agua	0.347180	0.337315	0.970195	0.339980	0.970226
MOLES TOTALES:	1.003600	0.987956	0.015644	0.992135	0.011465

* Castillo e Grossmann (10).

TABLA 15. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE UNA MEZCLA SIETE COMPONENTES A 388.7 K Y 41.36 BAR

Componente	Alimentación (Fracción Mol)	Vapor (Fracción Mol)	Líquido (Fracción Mol)	Vapor* (Fracción Mol)	Líquido* (Fracción Mol)
Propileno	0.7800	0.829089	0.002788	0.8475	0.0027
Di-isopropil eter	0.0214	0.022752	0.000000	0.0235	0.0003
Isopropanol	0.0506	0.053790	0.000100	0.0502	0.0454
Agua	0.1190	0.063527	0.997116	0.0468	0.9505
Acetona	0.0007	0.000755	0.000002	0.0007	0.0005
Hexano	0.0280	0.297685	0.000000	0.0310	0.0000
N-propanol	0.0003	0.000319	0.000001	0.0002	0.0006

* Experimental, Ver Dluzniewski y Adler (47).

VII -C. DISCUSION DE ASPECTOS NUMERICOS

Los resultados numéricos muestran que el programa "MIEL" requiere tiempos de computación modestos.

Para el ejemplo 1 el Programa "MIEL", suponiendo inicialmente todo líquido, separando el líquido en las fases líquido y vapor, y eliminando la fase líquida requiere un tiempo CPU (UNIVAC-1100/80) de 2.01 S. Gautam y Seider (9) necesitan un tiempo CPU (UNIVAC 90/70) de 2.14 S. y Castillo y Grossmann (10) reportan un tiempo CPU (UNIVAC - 1106) de 17 S. para calcular las composiciones de una fase vapor al equilibrio, cuando solamente se supuso la fase vapor al equilibrio, únicamente 1 S. fue utilizado; el Programa "MIEL" para este caso requirió un tiempo de 0.137 S.

En el ejemplo 4, suponiendo un líquido y separando éste en las fases líquido 1 - líquido 2 el programa "MIEL" requirió un tiempo CPU (UNIVAC - 1100/80) de 0.48 S. para este caso Castillo y Grossmann (10) reportan un tiempo CPU (UNIVAC 1106) de 2 S.

En el ejemplo 5, al suponer una fase vapo- y separando esta en las fases líquido-vapor el programa "MIEL" utilizó un tiempo CPU (UNIVAC- 1100/80) de 1.69 S. para este caso Castillo y Grossmann (10) suponen la existencia de las fases líquido-vapor al equilibrio y reportan un tiempo CPU (UNIVAC-1106) de 69 S. Debido a esto, no es compartido el comentario realizado por Castillo y Grossmann (10) con respecto a la observación hecha por Dluzniewski y Adler (47), de que el procedimiento de equilibrio de vaporización instantánea estándar es computacionalmente más eficiente comparado al de la minimización de la energía libre de Gibbs cuando es conocido que las dos fases existen; ya que en el procedimiento de la minimización de la Energía Libre se puede trabajar conociendo a priori el número de fases existentes al equilibrio o determinando estas, en el primero de estos casos al igual que en el procedimiento de vaporización instantánea lo más importante para que cualquiera de los dos métodos converja con mayor rapidez es la estimación inicial.

CONCLUSIONES

El programa "MIEL" para la computación del equilibrio químico y/o de fases se formuló con una programación lineal mediante la -- implementación del método de Newton.

Cuando el número de moles de todas las especies en una fase - se aproximan a cero, el renglón y columna correspondiente de la matriz jacobiana se aproximan a cero, de la misma manera que Gautam y Seider (8), para evitar singularidad, la ecuación y variables respectivas son eliminadas del espacio buscado, cuando una fase es eliminada prematuramente, un mínimo restringido es obtenido.

El algoritmo de separación de fases propuesto por Gautam y -- Seider (9) proporciona eficiencia y confiabilidad cuando la distribución de fases es desconocida al equilibrio.

Se incluyeron en el Programa "MIEL", dos ecuaciones de estado para realizar la predicción de los coeficientes de fugacidad en el vapor dos modelos de solución y uno de contribución de grupos para el cálculo de los coeficientes de actividad en el líquido.

La minimización de la energía libre se realizó basado en el método utilizando por Gautam y Seider (8), pero utilizando las restricciones de balance de masa en la forma en que lo realizan Castillo y Grossmann (10).

Los resultados muestran que el Programa "MIEL" tiene las propiedades de generalidad, confiabilidad y rapidez para representar cálculos de equilibrio químico y/o de fases. Además, puede ser aplicado a una gran variedad de problemas, incluyendo los casos en que es conocido o desconocido el número de fases presentes al equili -- brio, por lo tanto, su aplicación en simuladores es factible.

PARTE III

TERMODINAMICA DE SOLUCIONES ACUOSAS CONTENIENDO UNO O MAS ELECTROLITOS DEBILES VOLATILES

AMPLIACION DEL PROGRAMA

"M I E L"

(MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE)

"TERMODINAMICA DE SOLUCIONES ACUOSAS CONTENIENDO UNO O MAS ELECTROLITOS DEBILES VOLATILES"

R E S U M E N

El programa de cómputo "MIEL" descrito en la parte II(Minimización de la Energía Libre) se modifico para poder incluir el cálculo termodinámico del equilibrio líquido-vapor en soluciones acuosas conteniendo uno o más electrolitos débiles volátiles: amonáco, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y dióxido de azufre, con un dominio de aplicación de 0° a 250°C y un rango de concentración en fase líquida de dilución infinita a aproximadamente 20 molal. El programa utiliza el criterio de minimización de la energía libre de Gibbs (en la forma en que es utilizado por Gautam y Seider) para determinar la composición molar de las especies iónicas y/o moleculares en cada una de las fases presentes en el sistema al equilibrio, cuando se alimentan datos de temperatura, presión y composición molar de alimentación. Para el cálculo de coeficientes de fugacidad se tiene implementado el modelo de ecuaciones viriales de Tarakad y Danner y para el cálculo de los coeficientes de actividad se utiliza la ecuación de Edwar. Se presentan varios resultados numéricos.

"TERMODINAMICA DE SOLUCIONES ACUOSAS CONTENIENDO UNO O MAS ELECTROLITOS DEBILES VOLATILES"

INTRODUCCION

El uso de simuladores para el análisis y diseño de procesos involucrando electrolitos, está muy limitado por la falta de correlaciones termodinámicas adecuadas para sistemas conteniendo dichas especies químicas. Para muchos sistemas de importancia industrial, las correlaciones existentes son aplicables únicamente a sistemas particulares y sobre un rango limitado de concentraciones, por lo que estas, no proveen una base para tratar nuevos sistemas o para extender el intervalo de datos existentes, debido a que las no idealidades no son consideradas de una manera general y consistente.

Como respuesta al desarrollo ecológico, económico y político, la industria química y del petróleo debe recuperar más eficientemente los electrólitos débiles volátiles de los efluentes de una planta. Para cumplir con este fin, es necesario estudiar el equilibrio líquido-vapor de soluciones acuosas de electrolítos déblies volátiles. Los electrolítos débiles volátiles de mayor importancia industrial son: amoníaco, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y dióxido de azufre. La literatura existente para los principales casos comúnmente encontrados en la industria (soluciones acuosas conteniendo dos o más electrolitos débiles volátiles) es muy limitada, ya que la mayoría de los datos experimentales disponibles corresponden a soluciones diluídas y a temperatura ambiente.

Una representación adecuada del equilibrio líquido-vapor de los sistemas NH_3-H_2S-H_2O y NH_3-CO_2-H_2O es de gran importancia en los cálculos de desorción de agua amarga. Esto fué trabajado recientemente con la ayuda de la correlación de Van Krevelen (49), pero su validez está limitada a sistemas ricos en amoníaco. Es necesaria una repre-

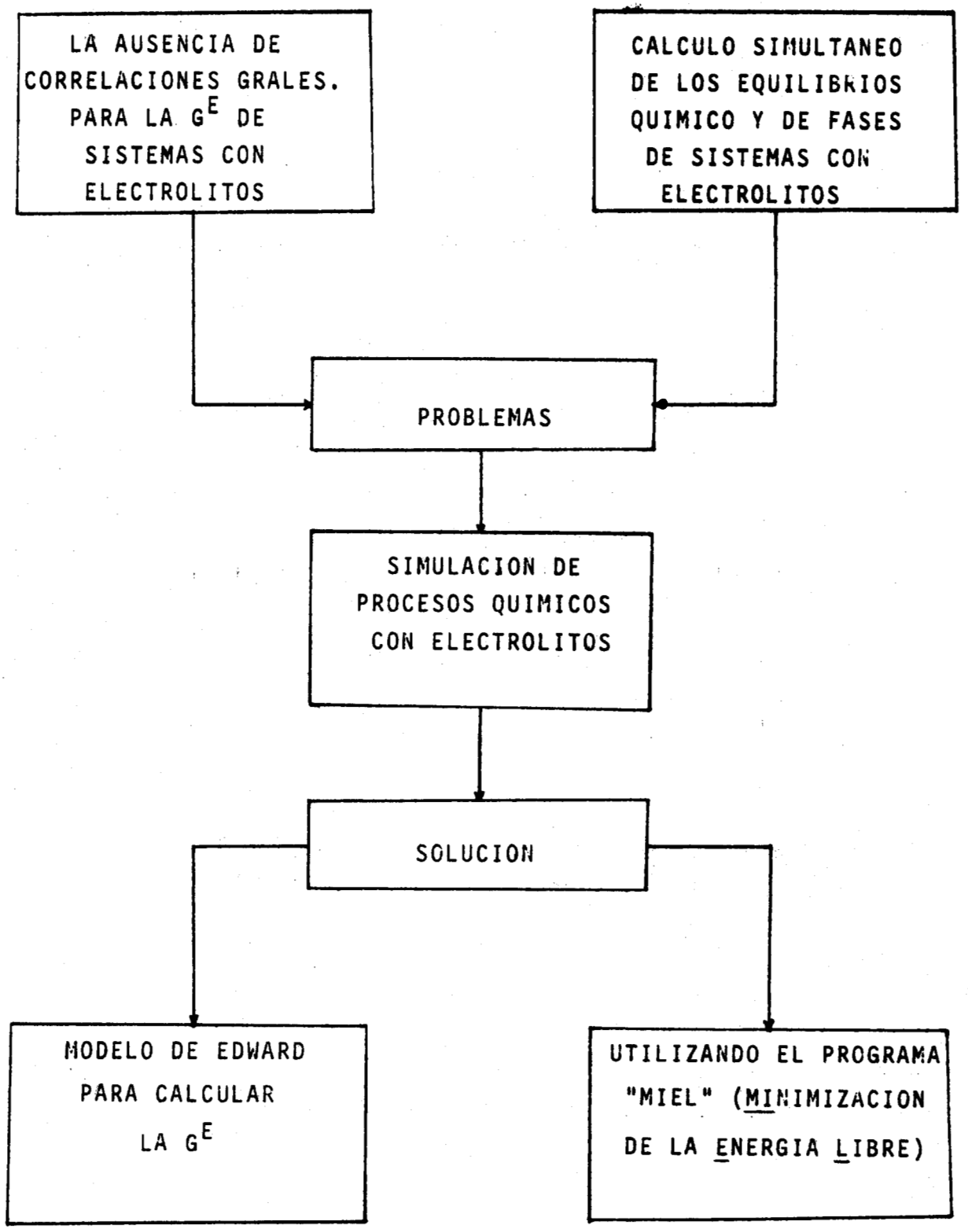
sentación precisa para suluciones diluídas, especialmente para entender las dificultades comúnmente encontradas para alcanzar muy bajos niveles de concentración de amoníaco en la refinación de aceites. Además se forman altas concentraciones de NH_3 y H_2S en el reflujo de corrientes de desorbedores y la correlación de Van Krevelen no puede extrapolarse a tales niveles (50). También es necesario el estudio del equilibrio líquido-vapor de estos sitemas para el cálculo de procesos de limpieza de gases involucrando absorción de gases ácidos en solución acuosa. Obviamente, se requiere para el cálculo de absorbedores y desorbedores de gases ácidos de un modelo general que sea válido en un amplio intervalo de concentraciones.

En la industria química, frecuentemente se utiliza agua para enfriar y barrer corrientes de procesos. En la gasificación de carbono, el agua absorbe no únicamente pequeñas cantidades de nitrógeno, hidrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos ligeros y fenol, sino también cantidades considerables de amoníaco, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y dióxido de azufre. Por lo tanto, para diseñar el equipo de purificación de aguas de desecho, debemos calcular el equilibrio de fases de mezclas acuosas conteniendo aquéllos solutos que son volátiles pero que también se disocian parcialmente en la fase líquida. Para describir cómo se comportan estos solutos en el sistema, debemos satisfacer el equilibrio químico y de fases, tomando en cuenta las restricciones de balance de masa y electroneutralidad.

Como ha podido mostrarse, las propiedades de soluciones electrolíticas muy concentradas son la base de cálculos de equilibrio de fases fluídas necesarios en aplicaciones de ingeniería química, especialmente en el diseño de procesos de separación.

Hay dos problemas fundamentales en la simulación de procesos químicos con electrolitos (fig.11): el primero, es la representación de las propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas en tér-

FIG. 11 PROBLEMAS PRESENTADOS Y SOLUCIONES DADAS EN SIMULACION DE PROCESOS QUIMICOS CON ELECTROLITOS

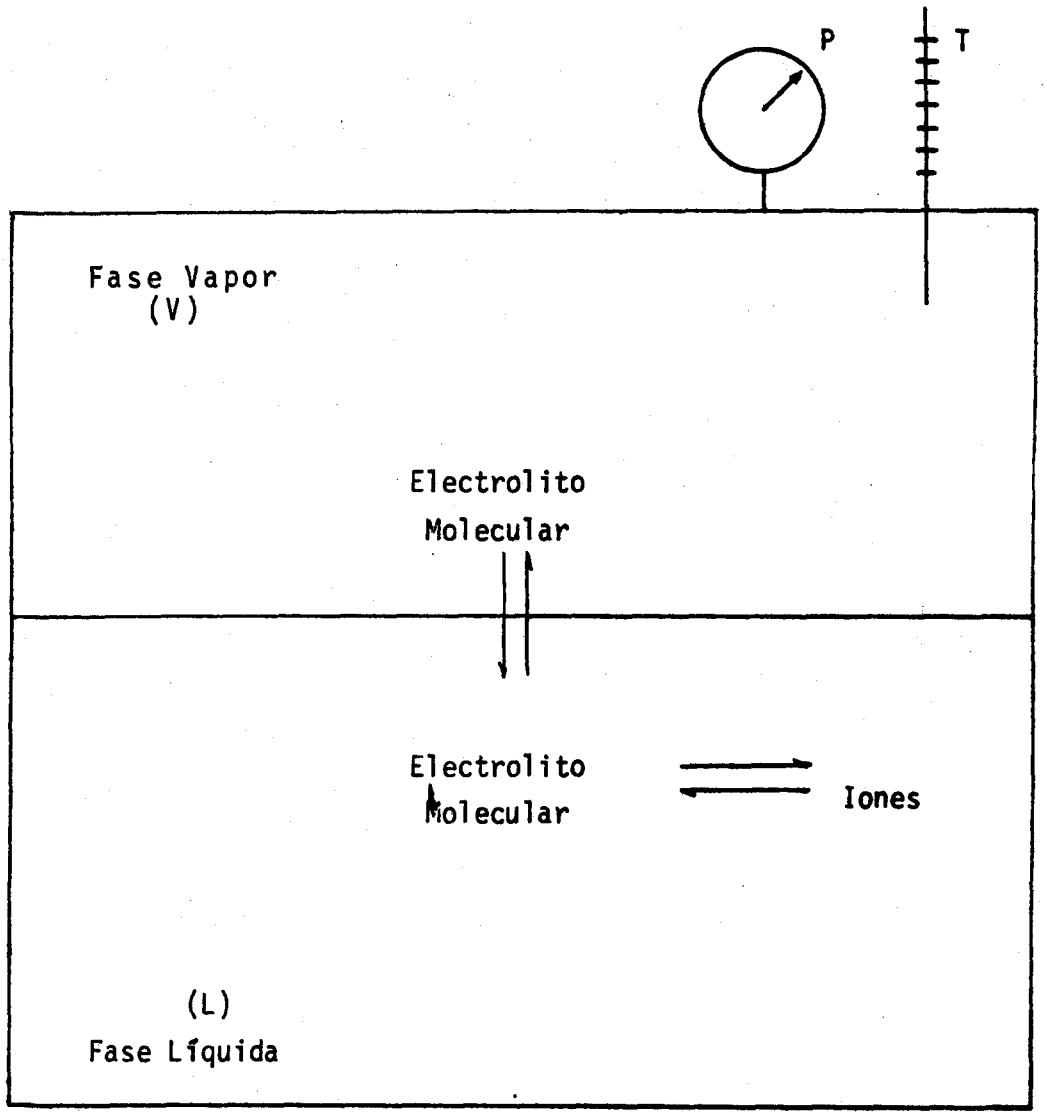


minos de expresiones de la energía libre de Gibbs de exceso; el segundo, son los cálculos simultáneos de los equilibrios químico y de fases de sistemas electrolíticos. La ausencia de correlaciones generales para la energía libre de Gibbs de exceso de sistemas electrolíticos, es una de las causas más importantes de la falta de desarrollo en la simulación de sistemas con electrolitos. La complejidad del cálculo simultáneo del equilibrio químico y de fases de sistemas con electrolitos origina otro gran problema para la unidad de operación del modelo de dichos sistemas.

En este trabajo los dos problemas expuestos, se resolvieron utilizando el programa "M I E L" , para calcular simultáneamente el equilibrio químico y de fases y el modelo de Edwards (51),para calcular la energía libre de Gibbs de exceso.

Este trabajo está basado en el tratamiento termodinámico propuesto por Edwards y colaboradores (51,52,53),y tiene como propósito el de predecir el equilibrio líquido-vapor de soluciones conteniendo electrolitos débiles volátiles de interés en la industria química y en las condiciones en que comúnmente se encuentran en la misma. Los electrolitos estudiados son amoníaco, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y dióxido de azufre para el intervalo de temperatura de 0°-170°C y el de concentración en fase líquida, de dilución infinita a aproximadamente 20 molal. Este tratamiento, sin embargo, está construido de tal manera que las composiciones al equilibrio de un sistema multicomponente puede ser predicho a partir de parámetros binarios y de consideraciones teóricas.

El sistema que deseamos describir está representado por la fig. 12: a una temperatura y presión dadas los electrolitos débiles y el agua se equilibran entre dos fases, la fase vapor (V) y la fase líquida. Además, en la fase líquida existe la formación de especies iónicas debido a la disociación parcial del electrolito. Se considera que las fuerzas electrostáticas entre los iones tienen la mayor con



EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN UN
SISTEMA SOLUTO-DISOLVENTE

FIG.12

tribución a la no idealidad de soluciones diluídas (54). Sumado a estas interacciones de largo alcance entre los iones, la predicción de las propiedades de soluciones iónicas de electrolitos a altas concentraciones requiere tomar en cuenta las interacciones de corto alcance entre todas las especies. Esto es especialmente importante en el caso de disociación parcial (cuando están presentes en la solución iones, electrolito no disociado y moléculas de solvente) para la inclusión de estas interacciones se utiliza la ecuación analítica para el coeficiente de actividad en la fase líquida propuesta por Edwards (51), la cual es una modificación de la de Pitzer (55), y para determinar el equilibrio químico y de fases se utiliza el criterio de minimización de la energía libre de Gibbs (56).

CAPITULO VIII

RELACIONES TERMODINAMICAS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR INVOLUCRANDO SOLUCIONES ELECTROLITICAS

CAPITULO VIII

RELACIONES TERMODINAMICAS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR INVOLUCRANDO SOLUCIONES ELECTROLITICAS

Para un sistema líquido-vapor incluyendo soluciones electrolíticas acuosas a temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs está dada por:

$$G = \sum_{j=1}^{c'} \mu_j^v n_j^v + \sum_{j=1}^{c} \mu_j^L n_j^L \qquad (113)$$

donde c' es el número de componentes excluyendo los iones, c es el número de componentes totales, n_j es el número de moles del componente j, μ_j es el potencial químico de la especie j y los superíndices L y v se refieren a las fases líquido y vapor respectivamente.

Para la fase vapor el potencial químico está dado por:

$$\mu_j^v = \mu_j^{o v} + RT \ln f_j^v \qquad j = 1,\ldots,c' \qquad (114)$$

donde $\mu_j^{o v}$ es el potencial químico del componente j en el estado gas ideal a la temperatura del sistema y presión de una atmósfera, f_j^v es la fugacidad del componente j en la fase vapor a las condiciones del sistema y está dada por (5):

$$f_j^v = y_j \phi_j P \qquad j = 1,\ldots,c' \qquad (115)$$

en la cual y_j es la fracción molar del componente j en la fase vapor, ϕ_j es el coeficiente de fugacidad del componente j en la fase vapor y P es la presión del sistema.

Para la fase líquida el potencial químico está dado por:

$$\mu_w^L = \mu_w^o + RT \ln f_w^L \qquad (116)$$

$$\mu_j^L = \mu_j^{\circ V} + RT \ln f_j^L \qquad j = 2,\ldots,c' \qquad (117)$$

$$\mu_j^L = \mu_j^{\circ L} + RT \ln a_j \qquad j = c'+1,\ldots,c \qquad (118)$$

donde μ_w° es el potencial químico de referencia del agua a la temperatura del sistema, $\mu_j^{\circ L}$ es el potencial químico del componente j en una solución ideal hipotética ($\gamma_j^* = 1$) a molalidad unidad, la temperatura del sistema y presión de una atmósfera, f_j^L es la fugacidad del componente j en la fase líquida y está dada por:

$$f_w^L = a_w f_w^\circ \qquad (119)$$

$$f_j^L = m_j \gamma_j^* H_{jw} \qquad j = 2,\ldots,c' \qquad (120)$$

y

$$a_j = m_j \gamma_j^* \qquad j = c'+1,\ldots,c \qquad (121)$$

donde m_j, es la molalidad del componente j, γ_j^* es el coeficiente de actividad del componente j, H_{jw} es la constante de Henry, a_w es la actividad del agua y f_W° es la fugacidad del agua en el estado de referencia.

La consideración de que la energía libre de Gibbs de formación en el estado de referencia para las especies elementales es cero, permite tomar a $\mu_j^{\circ V}$ y $\mu_j^{\circ L}$ como $\Delta G_f^{\circ V}$ y $\Delta G_f^{\circ L}$ respectivamente, esto es, como la energía libre de formación del componente j a la temperatura del sistema y presión de una atmósfera (apéndice B).

Al equilibrio la función de energía libre de Gibbs debe ser un mínimo con las variables n_j satisfaciendo las siguientes restricciones (8),(ver fig.13):

1. Balance de masa

Cuando el número de reacciones de ionización independientes sea igual a $c - \rho$, donde ρ es el rango de la matriz átomo (m_{jk}), la conservación de los elementos químicos (ecuación de balance de átomos) debe satisfacerse.

$$b_k = \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} n_j^V + \sum_{j=1}^{c} m_{jk} n_j^L \qquad k = 1,\ldots,E \qquad (122)$$

donde b_k es el número de moles totales del elemento k, m_{jk} es el número de átomos del elemento k en el compuesto j, y E es el número de elementos.

2. Ecuación de electroneutralidad

$$\sum_{j=c'+1}^{c} z_j n_j^L = 0 \qquad (123)$$

donde z_j es la carga del ión j en la fase acuosa.

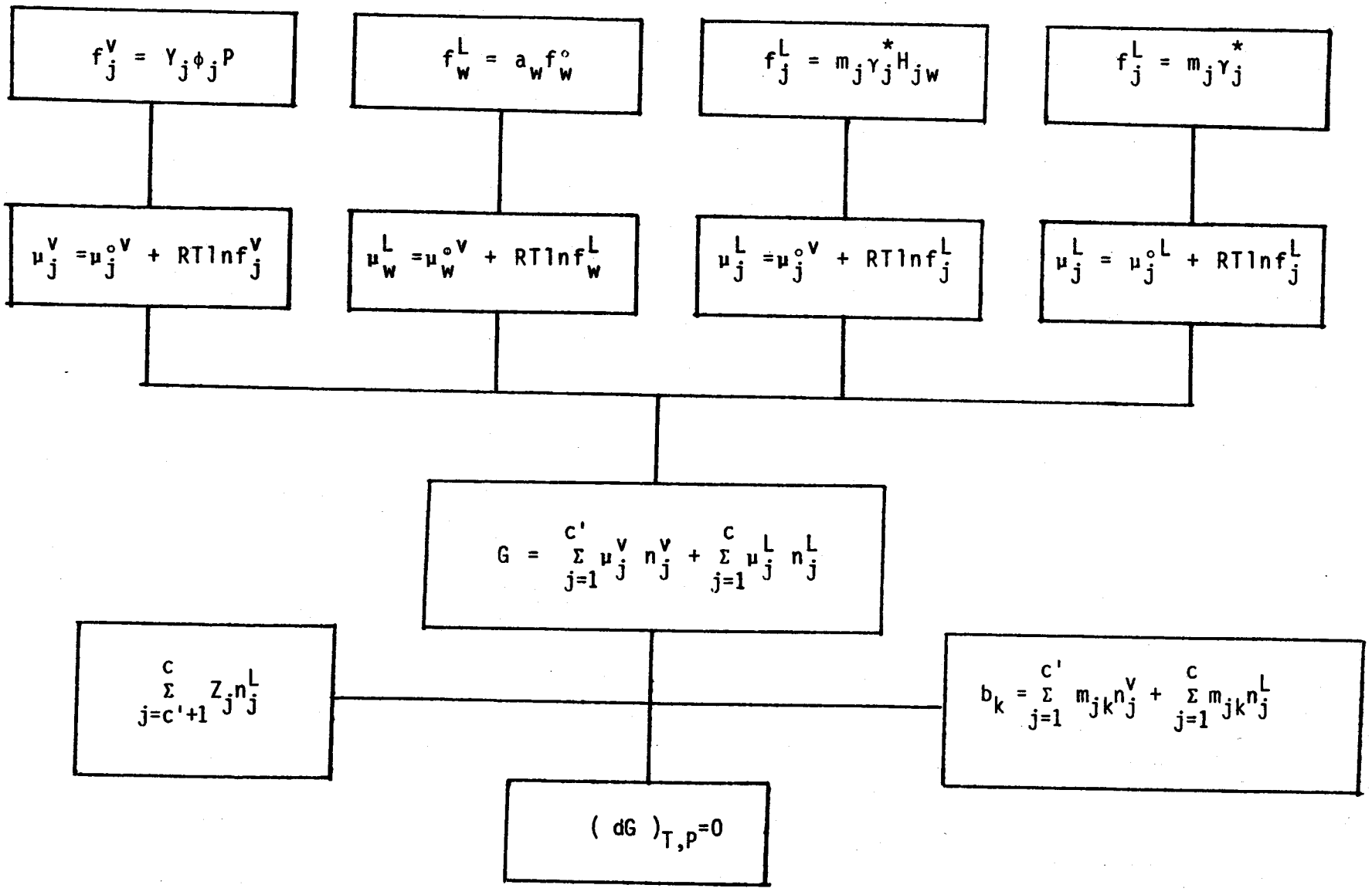
3. Condición de no-negatividad

El número de moles de cada componente en cada fase debe ser mayor o igual a cero, esto es:

$$\left.\begin{array}{l} n_j^V \geqq 0 \\ n_j^L \geqq 0 \end{array}\right\} j = 1,\ldots,c \qquad (124)$$

Ocasionalmente las restricciones de balance de masa y electroneutralidad no son linealmente independientes por lo cual se utiliza el procedimiento de ortogonalización de Gram-Schidt (57) para identificar si hay dependencia entre las restricciones, si se encuentra que no son independientes la ecuación de electroneutralidad es eliminada del sistema para evitar singularidades en la matriz jacobiana (apéndice A).

FIG. 13 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA PARA SISTEMAS ELECTROLITICOS



CAPITULO I X

MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS

CAPITULO IX

MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS

La ecuación (16), es analíticamente diferenciable, por lo tanto, se puede desarrollar la energía libre de Gibbs en series de Taylor. Dicho desarrollo es truncado en el término cuadrático, con el propósito de hacer una aproximación cuadrática de la función original y al derivar obtener un sistema de ecuaciones lineales (se supone que $\partial\gamma_j/\partial n_j = \partial\phi_j/\partial n_j = 0$).

Para nuestro sistema de interés en que se tiene equilibrio químico y de fases simultáneo se obtiene(8) (apéndice A):

$$
\begin{aligned}
Q\{N\} = G\{n\} &+ \sum_{j=1}^{c'} \frac{\partial G}{\partial n_j^v} (N_j^v - n_j^v) \\
&+ \sum_{j=1}^{c} \frac{\partial G}{\partial n_j^L} (N_j^L - n_j^L) \\
&+ \tfrac{1}{2} \sum_{j=1}^{c'} \sum_{j'=1}^{c'} \frac{\partial^2 G}{\partial n_j^v \partial n_{j'}^v} (N_j^v - n_j^v)(N_{j'}^v - n_{j'}^v) \\
&+ \tfrac{1}{2} \sum_{j=1}^{c} \sum_{j'=1}^{c} \frac{\partial^2 G}{\partial n_j^L \partial n_{j'}^L} (N_j^L - n_j^v)(N_{j'}^L - n_{j'}^L) \qquad (125)
\end{aligned}
$$

donde el vector n contiene los valores supuestos de los moles del componente j en las fases líquido y vapor (n_j^L y n_j^v); al equilibrio N es un vector de número de moles cercano al n vector, esto es, la energía libre de la mezcla de equilibrio (de composición desconocida) se expresa en términos de la mezcla de composición conocida y de incrementos desconocidos, estos representan el cambio necesario para llevar la composición inicial supuesta a la composición final de equilibrio.

N es calculado para el mínimo de Q sujeto a las restricciones de balance de masa y ecuación de electroneutralidad utilizando la téc

nica de los multiplicadores de Lagrange (12,13).

$$F\{N\} = Q\{N\} + RT \sum_{k=1}^{E} \pi_k \left[b_k - \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} N_j^v - \sum_{j=1}^{c} m_{jk} N_j^L\right] - RT\, \pi_e \sum_{j=c'+1}^{c} z_j N_j^L \qquad (126)$$

en la cual se utilizan E + 1 multiplicadores de Lagrange: E multiplicadores de Lagrange π_k, uno por cada elemento químico del sistema y un multiplicador de Lagrange π_e para introducir la restricción de electroneutralidad.

La función F{N} se minimiza de la siguiente manera:

$$\frac{\partial F\{N\}}{\partial N_j^v} = \frac{\partial F\{N\}}{\partial N_j^L} = \frac{\partial F\{N\}}{\partial \pi_k} = \frac{\partial F\{N\}}{\partial \pi_e} = 0 \qquad (127)$$

con $j = 1,\ldots,c$
$k = 1,\ldots,E$

debido a que Q es una función cuadrática de N, las ecuaciones resultantes son lineales con las siguientes incógnitas:

N_j^v, N_j^L, π_k, y π_e

Las ecuaciones resultantes al derivar la función F{N} y

$$N_v = \sum_{j=1}^{c'} N_j^v \quad , \quad N_L = \sum_{j=1}^{c} N_j^L \qquad (128)$$

son reducidas a 3 + E ecuaciones lineales con incógnitas N_v, N_L, π_k y π_e. Esto se realiza con el propósito de evitar matrices singulares y moles negativos.

Con la solución de este nuevo sistema de ecuaciones se puede calcular el valor de las N_j^v y N_j^L de la forma siguiente:

$$N_j^v = n_j^v \left[- \frac{\mu_j^v\{n\}}{RT} + \frac{N_v}{n_v} + \sum_{k=1}^{E} \P_k m_{jk}\right] \quad j=1,\ldots,c' \qquad (129)$$

$$N_j^L = n_j^L \left[- \frac{\mu_j^L\{n\}}{RT} + \frac{N_L}{n_L} + \sum_{k=1}^{E} \P_k m_{jk} + \P_e z_j\right] \quad j=1,\ldots,c \qquad (130)$$

estas N_j^v y N_j^L representan una primera aproximación a la composición en la cual la energía libre de Gibbs es mínima. El procedimiento se repite asignando como nueva estimación de las n_j^v, n_j^L los valores obtenidos previamente de N_j^v y N_j^L, únicamente hasta que la diferencia entre subsecuentes iteraciones sea tan pequeña que se satisfaga el criterio de convergencia elegido

CAPITULO X

EVALUACION DE FUGACIDADES

CAPITULO X
EVALUACION DE FUGACIDADES

X -A EVALUACION DE LA FUGACIDAD EN LA FASE LIQUIDA

La fase líquida podemos considerarla formada por tres tipos de componentes: el agua, las especies moleculares y las especies iónicas. Las fugacidades para cada uno de estos componentes están dadas por las relaciones siguientes:

$$f_w^L = m_w \gamma_w f_w^o = a_w f_w^o \qquad (131)$$

$$f_j^L = m_j \gamma_j^* H_{jw} \qquad j=2,\ldots,c' \qquad (132)$$

$$a_j = m_j \gamma_j^* \qquad j=c'+1\ldots c \qquad (133)$$

donde m_j es la molalidad del componente j (moles del componente j por kilogramo de agua) definida como:

$$m_j = \frac{n_j}{m} 1000 \qquad (134)$$

La fugacidad del agua en el estado de referencia, f_w^o, está dada por:

$$f_w^o = P_w^s \phi_w^s \exp [\bar{v}_w (P - P_w^s)/RT] \qquad (135)$$

donde P_w^s es la presión de vapor saturado del agua y esta calculada con la siguiente ecuación:

$$P_w^s = \exp \{70.4346943-7362.6981/T+0.006952085T - 9.00 \ln T\} \qquad (136)$$

ϕ_w^s es el coeficiente de fugacidad del agua a la temperatura del sistema y se calcula con la ecuación siguiente:

$$\phi_w^s = \exp \{\frac{P_w^s}{RT} B_{ww}\} \qquad (137)$$

donde B_{ww} es el segundo coeficiente virial y es calculado por el método de Tarakad y Danner (ver evaluación de la fugacidad en la fase vapor), $\bar{v}_w$ es el volumen molar del agua y se calcula utilizando la ecuación de Rackett modificada (58):

$$\frac{1}{\rho_w} = \frac{RT_{cw}}{P_{cw}} [z_w (1 + (1 - T_{rw})^{2/7})] \tag{138}$$

$$\bar{v}_w = M_w \left(\frac{1}{\rho_w} \right) \tag{139}$$

donde ρ_w es la densidad del agua líquida, T_{cw} es la temperatura crítica del agua, P_{cw} es la presión crítica del agua, T_{rw} es la temperatura reducida ($T_{rw} = T/T_{cw}$) y z_w es una constante que es características del agua y tiene un valor de 0.2338.

La actividad del agua se determina de la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\ln a_w = M_w \frac{2A_\phi I^{3/2}}{1 + 1.2\ I} - \sum_{i \neq w} \sum_{j \neq w} m_i m_j [\beta_{ji}^{(0)} + \beta_{ji}^{(1)} \exp(-2\ I)] - M_w \sum_{i \neq w} m_i \tag{140}$$

donde M_w es el peso molecular del agua, A_ϕ es un parámetro de Debye-Huckel que es función de la temperatura y está dado por:

$$A_\phi = -1.306568 + 0.1328238 \times 10^{-1} T - 0.3550803 \times 10^{-4} T^2 + 0.3381968 \times 10^{-7} T^3 \tag{141}$$

I es la fuerza iónica de la solución:

$$I = \tfrac{1}{2} \sum_j z_j^2 m_j \tag{142}$$

donde z_j es la carga iónica del ión j en la solución.

La constante de Henry, H_{jw}, es independiente de la composición, sin embargo es dependiente de la temperatura y en menor grado, de la presión. Esta es característica de la interacción de un soluto y solvente dados, y está definida por:

$$H_{jw} = \lim_{m_j \to 0} \frac{y_j \phi_j P}{m_j} \qquad j = 2, \ldots, c' \tag{143}$$

Las dimensiones de H_{jw} son presión/concentración y en este trabajo tiene unidades de $(atm)(kg)(mol)^{-1}$.

La dependencia de la constante de Henry con la presión está expresada por:

$$\ln H_{jw}(P) = \ln H_{jw}(P_w^s) + \bar{v}_j^{\infty} (P - P_w^s)/RT \qquad (144)$$

donde $H_{jw}(P_w^s)$ es la constante de Henry evaluada a la presión de saturación del agua y como función de la temperatura, $\bar{v}_j^{\infty}$ es el volumen molar parcial del soluto a dilución infinita y es calculado por la siguiente relación:

$$\bar{v}_j^{\infty} = A_j + B_j T + C_j T^2 \qquad j=2,\ldots,c' \qquad (145)$$

los coeficientes A_j, B_j y C_j están dados en la tabla No. 16.

La constante de Henry como una función de la temperatura fué obtenida a partir de reducción de datos binarios en el intervalo de temperatura de 0° a 170°C (Fig. 14) y está representada por la ecuación semiempírica siguiente:

$$\ln H_{jw}(P_w^s) = B_{j1}/T + B_{j2}\ln T + B_{j3}T + B_{j4} \qquad j=2,\ldots,c' \qquad (146)$$

En la tabla No. 17 se dan los parámetros B_{j1}, B_{j2}, B_{j3} y B_{j4}.

El coeficiente de actividad γ^*_j (el cual es asimétrico, ref. 2), describe las interacciones físicas entre las diferentes especies de soluto en la fase líquida.

$$\ln\gamma_j^* = -A_\phi z_j^2\left[\frac{\sqrt{I}}{1+1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2}\ln(1+1.2\sqrt{I})\right]$$
$$+ 2\sum_{i\neq w} m_i \left\{\beta_{ji}^{(0)} \frac{\beta_{ji}^{(1)}}{2I}\left[1 - (1+2\sqrt{I})\exp(-2\sqrt{I})\right]\right\}$$
$$- \frac{z_j^2}{4I^2}\sum_{i\neq w}\sum_{k\neq w} m_i m_k \beta_{ik}^{(1)} \left\{1 - (1+2\sqrt{I} + 2I)\exp(-2\sqrt{I})\right\}$$

FIG. 14

CONSTANTE DE HENRY A DIFERENTES TEMPERATURAS

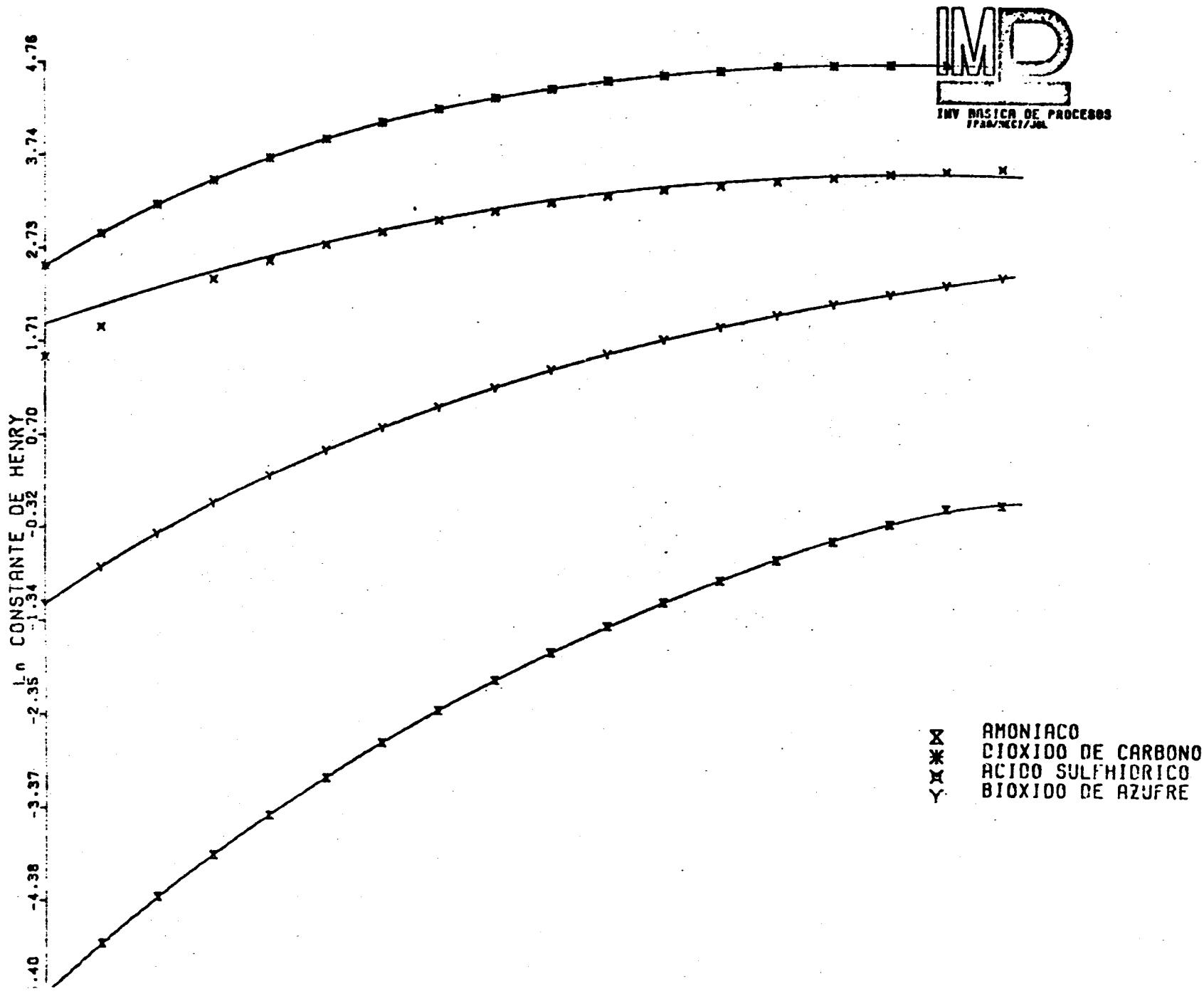


TABLA No. 16

EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL VOLUMEN MOLAR PARCIAL DEL SOLUTO A DILUCION INFINITA

$$\bar{v}_j^{\infty} = A_j + B_j T + C_j T^2$$

COMPONENTE	A_j	B_j	C_j
NH_3	28.70	-9.16771×10^{-10}	5.20×10^{-4}
CO_2	32.415	2.30×10^{-3}	5.70×10^{-4}
H_2S	34.81	3.20×10^{-3}	6.00×10^{-4}
SO_2	40.315	4.30×10^{-3}	6.90×10^{-4}

$$j=2,\ldots,c \qquad (147)$$

La ecuación anterior describe dos tipos de interacción (fig.15), uno de ellos es el resultado de la no idealidad de la solución debido a las fuerzas coulómbicas(electrostáticas) entre los iones, este tipo de interacción es bastante considerable cuando las distancias entre los iones no es demasiado pequeña. El término de Debye-Huckel de la teoría clásica de electrolitos representa este tipo de interacción y es una función de la composición a través de su dependencia con la fuerza iónica de la solución. Debido a que el primero y el tercero de los términos de esta ecuación tienen consideraciones de interacción coulómbica, estos términos desaparecen para una molécula neutra en donde $z_j=0$.

El otro tipo de interacción describe las interacciones de corto alcance (Van der Waals) entre las diferentes especies de soluto. Estas interacciones pueden ser divididas en tres clases:

1) Interacción molécula-molécula
2) Interacción molécula-ión
3) Interacción ión-ión

Cada una de estas interacciones son explicadas a continuación:

Interacción Molécula-Molécula

$\beta_{jj}^{(0)}(j=2,\ldots c')$ es el parámetro de interacción entre dos especies moleculares iguales, este es función de la temperatura y es calculado con la siguiente relación:

$$\beta_{jj}^{(0)} = E_j + F_j/T \qquad j=2,\ldots,c' \qquad (148)$$

E_j y F_j están dados en la tabla No.18, estos parámetros están sujetos a la precisión limitada de los datos hasta ahora disponibles y su intervalo de aplicación con respecto a la temperatura es de 0° a 170°C.

FIG.15 TIPOS DE COMPONENTES E INTERACCIONES EN FASE ACUOSA

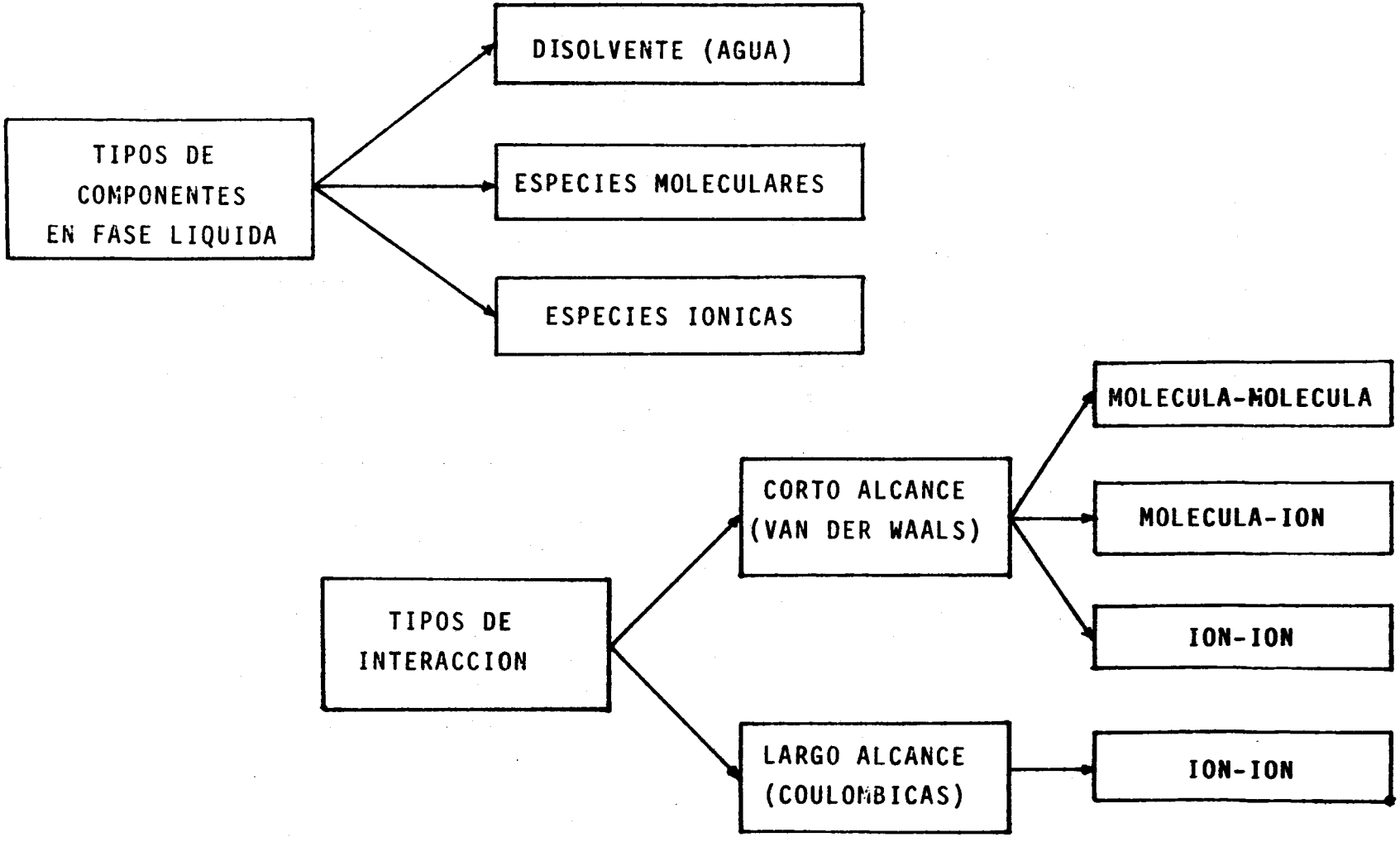


TABLA No. 17

EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE CONSTANTES DE HENRY PARA ELECTROLITOS DEBILES EN AGUA (51)

$$\ln \underline{H} = B_1/T + B_2 \ln T + B_3 T + B_4$$

$$\underline{H} = \text{kg - atm/mol; } T, \text{ °K}$$

ELECTROLITO	B_1	B_2	B_3	B_4	INTERVALO DE VALIDEZ °C
NH_3	-157.552	28.1001	-0.049227	-149.006	0 - 150
CO_2	-6789.04	-11.4519	-0.010454	94.4914	0 - 250
H_2S	-13236.8	-55.0551	0.0595651	342.595	0 - 150
SO_2	-5578.8	- 8.76152	0.0	68.418	0 - 100

TABLA No. 18

PARAMETROS E Y F PARA LA ECUACION (50)
(Ref. 51)

ELECTROLITO	E, kg/mol	F, (kg/mol)°K
NH_3	-0.0260	12.29
CO_2*	-0.4922	149.20
H_2S	-0.2106	61.56
SO_2	0.0275	0

* Intervalo de temp.: 0 a 100°C.

Para estimar los parámetros de interacción molécula-molécula entre dos especies diferentes, usamos la regla de aproximación:

$$\beta_{ji}^{(0)} = \tfrac{1}{2}[\beta_{jj}^{(0)} + \beta_{ii}^{(0)}] \qquad j=2,\ldots,c' \quad i=2,\ldots,c' \quad j\neq i \qquad (149)$$

Debido a que los datos experimentales para obtener los $\beta_{ji}^{(1)}$ ($j=2,\ldots c'$; $i=2,\ldots c'$) son inadecuados, suponemos que los parámetros:

$$\beta_{ji}^{(0)} = 0 \qquad j=2,\ldots c' \quad i=2,\ldots c' \qquad (150)$$

Interacción Molécula-Ión

$\beta_{ji}^{(0)} = \beta_{ij}^{(0)}$ ($j=2,\ldots,c'$; $i=c'+1,\ldots,c$) es el parámetro de interacción entre dos especies, una molécular y una iónica.

Debido a la insuficiencia de datos experimentales para determinar estos parámetros, usamos una aproximación propuesta por Bromley (59) para ión-ión y ampliada por Edwards, et.al. (53) a molécula-ión:

$$\beta_{jj}^{(0)} = \beta_j + \beta_i \qquad j=2,\ldots,c' \quad i=c'+1,\ldots,c \qquad (151)$$

donde β_j es característica del soluto molécular, mientras que β_i es característica del ión. En la tabla No.19 se dan algunos valores de estos parámetros de interacción, algunos se tienen como independientes de la temperatura mientras que otros se encuentran como una función de ella.

$$\beta_{ji}^{(0)} = 0 \qquad j=2,\ldots,c' \quad i=c'+1,\ldots,c \qquad (152)$$

Este es supuesto igual a cero debido a las mismas razones expuestas para molécula-molécula.

Interacción Ión-Ión

Las fuerzas coulómbicas entre iones de igual carga no permiten que se aproximen uno al otro, por lo tanto, siguiendo a Bronsted (60),suponemos que para los iones "j" e "i" de igual carga:

$$\beta_{ji}^{(0)} = \beta_{ij}^{(0)} = 0 \quad \text{si } z_j = z_i \qquad \begin{matrix} j=c'+1,\ldots,c \\ i=c'+1,\ldots,c \end{matrix} \qquad (153)$$

Debido a la insuficiencia de datos experimentales para determinar los parámetros de interacción ión-ión, para estimarlos , usamos la aproximación propuesta por Bromley (59):

$$\beta_{ji}^{(0)} = \beta_j + \beta_i \quad \text{si } j \neq i,\ z_j \neq z_i \qquad \begin{matrix} j=c'+1,\ldots,c \\ i=c'+1,\ldots,c \end{matrix} \qquad (154)$$

siguiendo la sugerencia de Pitzer y Mayorga (61), $\beta_i^{(0)}$ y $\beta_i^{(1)}$ para interacciones ión-ión son empíricamente interrelacionados por:

$$\beta_i^{(1)} = 0.018 + 3.06\ \beta_i^{(0)} \qquad (155)$$

La tabla No. 20 presenta algunos parámetros $\beta_i^{(0)}$ de interacción ión-ión. La dependencia con la temperatura de estos parámetros es supuesta despreciable. Debe notarse que los únicos parámetros $\beta_{ji}^{(1)}$ diferentes de cero son los correspondientes a las interacciones ión-ión.

TABLA No. 19

VALORES ESTIMADOS PARA PARAMETROS DE INTERACCION MOLECULA-ION PARA 0 A 170°C (51)

MOLECULA-ION	$\beta_{ji}^{(0)}$ (kg/mol)
$NH_3 - NH_4$	0
$NH_3 - HCO_3^-$	$0.135 - 1.165 \times 10^{-3}T + 2.05 \times 10^{-6}T^2$
$NH_3 - CO_3^{-2}$	0.06
$NH_3 - HS^-$	$0.16 - 1.24 \times 10^{-3}T + 2.20 \times 10^{-6}T^2$
$NH_3 - S^{-2}$	0.032
$NH_3 - HSO_3^-$	-0.038
$NH_3 - SO_3^{-2}$	0.044
$NH_3 - NH_2COO^-$	0
$NH_3 - H^+$	0.015
$NH_3 - OH^-$	$0.227 - 1.47 \times 10^{-3}T + 2.6 \times 10^{-6}T^2$
$CO_2 - NH_4^+$	$0.037 - 2.38 \times 10^{-4}T + 2.83 \times 10^{-7}T^2$
$CO_2 - HS^-$	0
$CO_2 - S^{-2}$	0.053
$CO_2 - HSO_3^-$	-0.03
$CO_2 - HCO_3^-$	0
$CO_2 - CO_3^-$	0
$CO_2 - SO_3^{-2}$	0.068
$CO_2 - NH_2COO^-$	0.017
$CO_2 - OH^-$	$0.26 - 1.62 \times 10^{-3}T + 2.89 \times 10^{-6}T^2$
$CO_2 - H^+$	0.033
$H_2S - NH_4^+$	$0.120 - 2.46 \times 10^{-4}T + 3.99 \times 10^{-7}T^2$
$H_2S - HCO_3^-$	-0.037
$H_2S - CO_3^{-2}$	0.077
$H_2S - HSO_3^-$	-0.045
$H_2S - SO_3^{-2}$	0.051
$H_2S - NH_2COO^-$	-0.032
$H_2S - H^+$	0.017
$H_2S - OH^-$	$0.26 - 1.72 \times 10^{-3}T + 3.07 \times 10^{-6}T^2$

TABLA No. 19 (Continuación)

MOLECULA - ION	$\beta_{ji}^{(0)}$ (kg/mol)
H_2S - HS^-	0
H_2S - S^{-2}	0
SO_2 - NH_4^+	-0.05
SO_2 - HCO_3^-	-0.86
SO_2 - CO_3^{-2}	0.94
SO_2 - HS^-	-0.58
SO_2 - S^{-2}	0.28
SO_2 - NH_2COO^-	-0.79
SO_2 - H^+	0
SO_2 - OH^-	0.08
SO_2 - HSO_3^-	0
SO_2 - SO_3^{-2}	0

Estos son resultados preliminares sujetos a cambios según sean mejorados los valores.

TABLA No. 20

VALORES ESTIMADOS PARA PARAMETROS DE INTERACCION ION-ION *†.

(51)

$$\beta_{ji}^{(0)} = \beta_{j}^{(0)} + \beta_{j}^{(0)}$$

ION	$\beta_{j}^{(0)}$ o $\beta_{i}^{(0)}$ (kg/mol)
NH_4^+	- 0.028
HCO_3^-	- 0.049
CO_3^{-2}	- 0.034
HS^-	0.074
S^{-2}	0.007
HSO_3^-	- 0.035
SO_3^{-2}	- 0.017
NH_2COO^-	0.078
H^+	0.120
OH^-	0.088

* Parámetros de interacción entre iones del mismo signo tienen valor de cero.

† Estos son resultados preliminares sujetos a cambios según sean mejorados los valores.

X . EVALUACION DE LA FUGACIDAD EN LA FASE VAPOR

Debido a que los iones son no volátiles (la disociación en fase vapor de un electrolito es apreciable únicamente a altas temperaturas) las únicas especies presentes en fase vapor son el agua y los electrólitos moleculares contenidos en el sistema. La fugacidad para estas especies está dada por

$$f_j^v = y_j \phi_j P \qquad j = 1,\ldots, C' \qquad (156)$$

donde y_j es la fracción molar del componente j, ϕ_j es el coeficiente de fugacidad del componente j y P es la presión del sistema. La secuencia de cálculo para la evaluación de la fugacidad de las especies moleculares en la fase vapor se encuentra representada en -- la fig. 16.

A densidades bajas o moderadas, una ecuación de estado confiable es la ecuación virial cortada después del segundo termino.

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} + \ldots \qquad (157)$$

Donde v es el volumen molar, P es la presión total, T es la temperatura absoluta y R es la constante de los gases; B es el segundo coeficiente virial el cual depende de la temperatura y de la composición pero es independiente de la presión o densidad. Para un sistema conteniendo C' componentes, la dependencia de B de la composición esta dada por

$$B = \sum_{i=1}^{C'} \sum_{j=1}^{C'} y_i y_j B_{ij} \qquad (158)$$

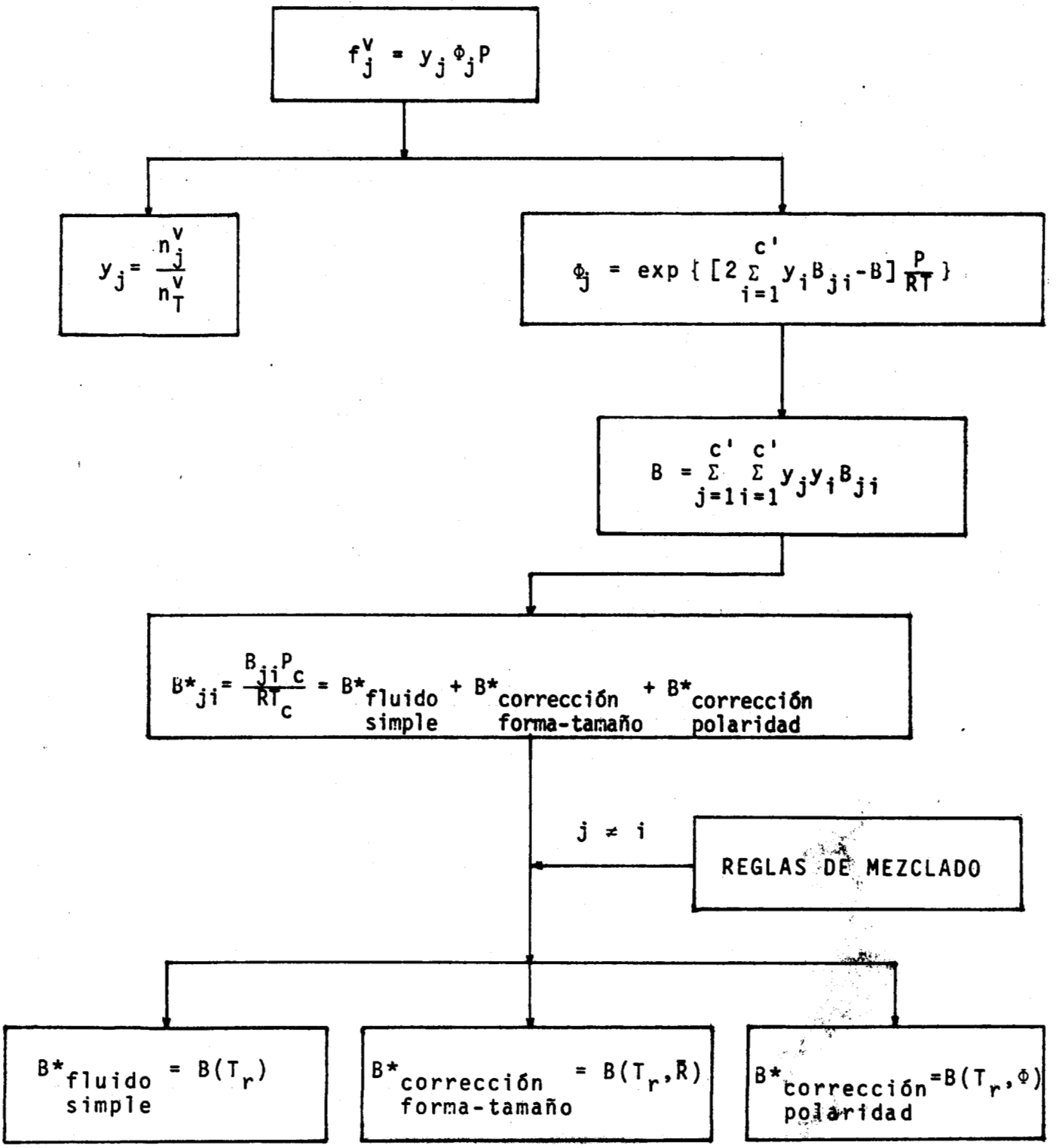
donde $B_{ij} = B_{ji}$ y y es la fracción mol.

El coeficiente de fugacidad está determinado de la relación termodinámica

$$\ln \phi_i = \int_0^P \frac{\bar{Z}_i - 1}{P} dP \qquad (159)$$

donde $\bar{Z}_i = \frac{P\bar{V}_i}{RT}$

FIG. 16 EVALUACION DE LAS FUGACIDADES DE LAS ESPECIES MOLECULARES EN FASE VAPOR



y el volumen molar parcial está definido por

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,\ P,\ n_j \ldots} \tag{161}$$

En la ecuación (161), V es el volumen total conteniendo n_i moles del componente i, n_j moles del componente j, etc. La diferenciación es llevada a cabo tal que, la temperatura, la presión y todos los números de moles (excepto n_i) son tomados constantes.

Cuando las ecuaciones (157) y (158) son substituidas en la ecuación (159), obtenemos

$$\ln \phi_i = \left(2 \sum_{j=1}^{c'} y_j B_{ij} - B\right) \frac{P}{RT} \tag{162}$$

donde B_{ji} es el segundo coeficiente virial caracterizando la interacción entre un par de moléculas "j" e "i". B_{ji} es calculado utilizando el método de estados correspondientes desarrollado por Tarakad y Danner (62), este requiere de cuatro parámetros e incluye el tratamiento de fluidos polares. Los cuatro parámetros son la temperatura crítica, la presión crítica, el radio de giro, y un factor de polaridad.

Para densidades moderadas, la ecuación (162) provee una muy buena aproximación. Esta aproximación debe ser usada unicamente para densidades menores que un medio de la densidad crítica. Como una regla aproximada, la ecuación virial truncada después del segundo termino es valida para el rango (6):

$$P \leq \frac{T}{2} \quad \frac{\sum_{i=1}^{c'} y_i P_{ci}}{\sum_{i=1}^{c'} y_i T_{ci}} \tag{163}$$

donde P_{ci} y T_{ci} se refieren a la temperatura y a la presión críticas del componente i. Para muchas operaciones industriales tales como destilación, absorción, o separaciones de vaporización instantanea a presiones moderadas, la ecuación (162) puede ser satisfactoria.

El segundo coeficiente virial representa la no idealidad de la fase vapor únicamente a densidades moderadas y está dado por la siguiente ecuación:

$$B^* = \frac{BP_c}{RT_c} = B^*_{\substack{\text{Fluído}\\ \text{Simple}}} + B^*_{\substack{\text{Corrección}\\ \text{Forma-Tamaño}}} + B^*_{\substack{\text{Corrección}\\ \text{Polar}}} \tag{164}$$

donde:

$$B^*_{\substack{\text{Fluído}\\ \text{Simple}}} = \left(\frac{BP_c}{RT_c}\right)_{\substack{\text{Fluído}\\ \text{Simple}}} = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \tag{165}$$

$$B^*_{\substack{\text{Corrección}\\ \text{Forma-Tamaño}}} = \left(\frac{BP_c}{RT_c}\right)_{\substack{\text{Corrección}\\ \text{Forma-Tamaño}}} = \left(-0.00787 + \frac{0.0812}{T_r^2} - \frac{0.0646}{T_r^3}\right)\bar{R} - \left(\frac{0.00347}{T_r^2} - \frac{0.000149}{T_r^7}\right)\bar{R}^2 \tag{166}$$

$$B^*_{\substack{\text{Corrección}\\ \text{Polar}}} = \left(\frac{BP_c}{RT_c}\right)_{\substack{\text{Corrección}\\ \text{Polar}}} = -\frac{0.028}{T_r^7}\,\Phi \tag{167}$$

B^* es el segundo coeficiente virial reducido, y T_r es la temperatura reducida definida como:

$$T_r = T/T_c \tag{168}$$

En las ecuaciones anteriores la temperatura y presión crítica son parámetros primarios que caracterizan el comportamiento físico. Para moléculas cuyo campo de fuerza se desvía de la simetría esférica, el radio de giro definido por Thompson (63), es usado para describir los efectos de no esfericidad. Para moléculas cuyas propiedades son también afectadas significativamente por la presencia de centros de carga electrostática , en la forma de dipolos y multipolos

grandes, es utilizado un parámetro de polaridad empírico para corregir estos efectos.

El radio de giro $\bar{R}$, es definido estrictamente en términos de estructura molecular, este no es afectado por efectos de polaridad o asociación.

El factor de polaridad Φ, representa los efectos de polaridad en las propiedades físicas de un fluído. La naturaleza del tercer y cuarto parámetros hace posible separar los efectos de estructura molecular de los efectos de polaridad.

En la tabla No. 21 están dados los parámetros necesarios para el cálculo de los coeficientes viriales.

B_{ii} y B_{jj} son los segundos coeficientes viriales de los componentes puros y pueden ser calculados utilizando la ecuación (164), B_{ji} es el coeficiente virial para la interacción de dos componentes diferentes y puede calcularse utilizando la ecuación (164) y las reglas de mezclado apropiadas para los parámetros $P_{c_{ji}}$, $T_{c_{ji}}$, $\bar{R}_{ji}$ y Φ_{ji}.

La regla de mezclado utilizada para calcular la temperatura crítica, $T_{c_{ji}}$ es:

$$T_{c_{ji}} = \sqrt{T_{c_j} T_{c_i}}\,(1-K_{ji}) \qquad (169)$$

para calcular la presión crítica $P_{c_{ji}}$ utilizamos la siguiente regla de mezclado:

$$P_{c_{ji}} = \frac{4T_{c_{ji}}(P_{c_j}V_{c_j}/T_{c_j} + P_{c_i}V_{c_i}/T_{c_i})}{(V_{c_j}^{1/3} + V_{c_i})^3} \qquad (170)$$

por último, las reglas de mezclado usadas para calcular $\bar{R}_{ji}$ y Φ_{ji}

TABLA No. 21

CONSTANTES CRITICAS, RADIO DE GIRO Y FACTOR DE POLARIDAD PARA: H_2O, NH_3, CO_2, H_2S Y SO_2 (45,62)

COMPONENTE	T_c(°K)	P_c(atm)	V_c $\frac{cm^3}{gmol}$	$\overline{R}$ (A)	Φ
Agua	647.3	217.6	56.0	0.615	1.220
Amoníaco	405.6	113.3	72.5	0.853	0.917
Dióxido de carbono	304.2	72.8	94.0	0.992	0.152
Acido sulfhídrico	373.2	88.2	98.5	0.638	0.301
Dióxido de azufre	430.8	77.8	122.0	1.674	0.512

son:

$$\bar{R}_{ji} = (\bar{R}_j + \bar{R}_i)/2 \tag{171}$$

y

$$\Phi \begin{cases} \Phi_j + \Phi_i/2 & \text{para interacciones polar-polar} \\ 0 & \text{para interacciones polar-no polar y no polar-no polar} \end{cases} \tag{172}$$

La constante K_{ji} es calculada de la siguiente manera:

1. Para mezclas en que ambos componentes entren en la categoría de gases permanentes la ecuación que debe usarse es:

$$K_{ji} = 1-8\sqrt{V_{c_j} V_{c_i}} \,/\, (V_{c_j}{}^{1/3} + V_{c_i}{}^{1/3})^3 \tag{173}$$

2. Para mezclas binarias conteniendo agua, $K_{ji} = 0.35$
3. Para todos los binarios conteniendo dióxido de carbono:

$$K_{ji} = 0.05\ (V_{c_j}/V_{c_{CO_2}}) \tag{174}$$

CAPITULO XI

PROCEDIMIENTO DE CALCULO PARA SISTEMAS ELECTROLITICOS

CAPITULO XI

PROCEDIMIENTO DE CALCULO PARA SISTEMAS ELECTROLITICOS

XI -A SISTEMAS SOLUTO-DISOLVENTE

La solubilidad de un electrolito débil volátil es el resultado de dos equilibrios (Fig.12): el de fases y el químico.

1. Equilibrio de fases (líquido-vapor)

   Dadas las condiciones de temperatura, presión y moles de alimentación, existirá transferencia neta de masa de las especies desde o hacia la fase acuosa, hasta que el potencial químico de cada una de las especies sea igual en ambas fases.

2. Equilibrio químico (iónico)

   El electrolito débil molecular presente en la fase acuosa se disociará parcialmente en sus iones correspondientes hasta que se alcancen las condiciones de equilibrio.

Considerando lo anterior, el tratamiento termodinámico para el análisis del equilibrio líquido-vapor de un electrolito débil en solución acuosa se realiza utilizando cuatro principios. Estos serán expuestos usando como ejemplo el sistema amoníaco-agua.

En este sistema están presentes cuatro especies, dos moleculares (agua y amoníaco) y dos iónicas (iones amonio e hidroxilo). Además, si se considera la disociación del agua debemos considerar la presencia de protones:

$$(NH_3)_g \rightleftarrows (NH_3)_{ac} \rightleftarrows (NH_4^+) + (OH^-) \qquad (175)$$

$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+ \qquad (176)$$

El primer principio es un balance de masa en la fase líquida:

$$C_{NH_3} = m_{NH_3} + m_{NH_4^+} \tag{177}$$

donde C_{NH_3} es la concentración estequiométrica del electrolito débil, m_{NH_3} es la concentración del electrolito molecular y $m_{NH_4^+}$ es la concentración del ión amonio, originada por la disociación parcial del electrolito.

El segundo principio es un balance de carga en la fase acuosa:

$$m_{NH_4^+} + m_{H^+} = m_{OH^-} \tag{178}$$

donde m_{OH^-} es la concentración de iones hidroxilo y m_{H^+} es la concentración de protones. Para este caso se está tomando en cuenta la disociación del agua.

Si no se considera la disociación del agua, la ecuación de balance de carga es:

$$m_{NH_4^+} = m_{OH^-} \tag{179}$$

El equilibrio químico entre las especies disociada y no disociada del electrolito débil constituye el tercer principio:

$$K_b = \frac{a_{NH_4^+} \; a_{OH^-}}{a_{NH_3}} \tag{180}$$

donde K_b es la constante de equilibrio de disociación y $a_{NH_4^+}$, a_{OH^-} y a_{NH_3} representan las actividades de los iones amonio e hidroxilo, y del amoníaco molecular respectivamente. La acitividad está relacionada a la molalidad a través del coeficiente de actividad γ_j^*, por la ecuación:

$$a_j = m_j \gamma_j^* \tag{181}$$

donde $\gamma_j^* \to 1$ cuando $\sum_i m_i \to 0$ y el subíndice i se refiere a toda especie de soluto.

La constante de equilibrio está dada como una función de la tem

peratura por :

$$\ln K = A_1/T + A_2 \ln T + A_3 T + A_4 \qquad (182)$$

donde los parámetros A_1, A_2, A_3 y A_4 están dadas en la tabla No.22.

El cuarto principio es el equilibrio entre las fases líquida y vapor.

El potencial químico del electrolito debe ser igual en ambas fases:

$$\mu^{V}_{NH_3} = \mu^{L}_{NH_3} \qquad (183)$$

El proceso de minimización de la energía libre de Gibbs utilizado en el presente trabajo es equivalente a utilizar los cuatro principios, debido a que están implicados en dicho proceso. Sin embargo, el proceso de minimización necesita de una estimación inicial de las condiciones del sistema, por lo cual estos principios son utilizados haciendo ciertas aproximaciones para obtener dicha estimación inicial de las condiciones del sistema, por lo cual, estos principios son utilizados haciendo ciertas aproximaciones para obtener dicha estimación inicial.

Para predecir el equilibrio líquido-vapor de un sistema soluto - disolvente dadas una temperatura, presión y composición molar de alimentación es utilizada la secuencia siguiente (fig.17):

1. Suponiendo que no existe disociación en fase acuosa, se realiza el cálculo del equilibrio de fases líquido-vapor para determinar la composición molar de cada una de las especies presentes en las fases líquida y vapor. Este cálculo se lleva a cabo utilizando el algoritmo de minimización de la energía libre de Gibbs.
2. Conocida una estimación inicial del número de moles de soluto molecular en la fase acuosa, se determina la molalidad de este y la constante de equilibrio a las condiciones del sistema y se

TABLA No. 22

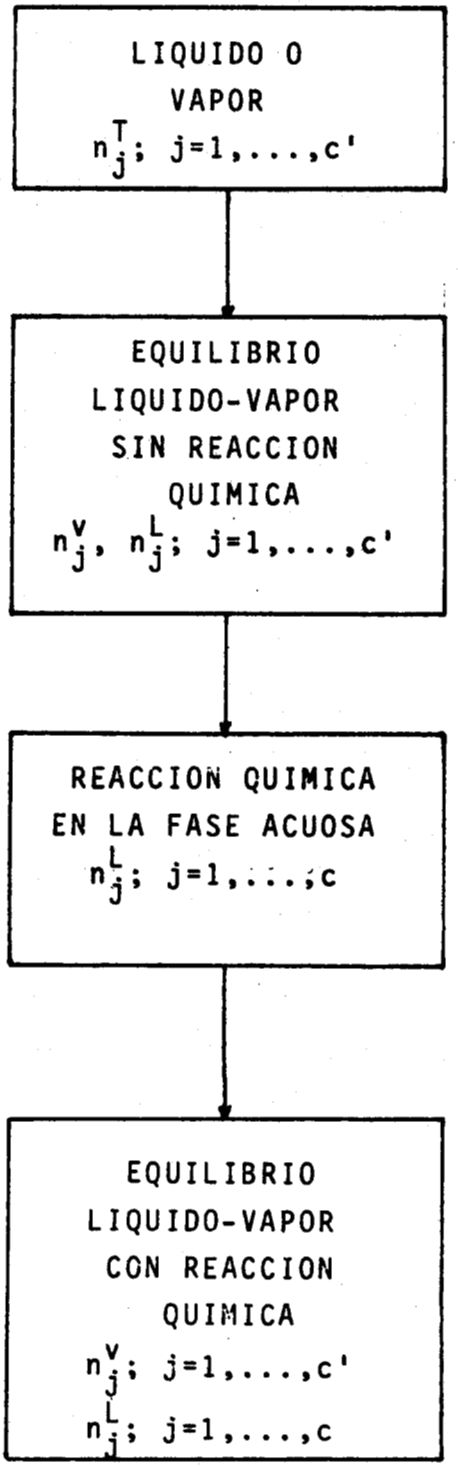
EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE CONSTANTES DE DISOCIACION DE ELECTROLITOS DEBILES EN AGUA

(51)

$$\ln \underline{K} = A_1/T + A_2 \ln T + A_3 T \pm A_4$$

ELECTROLITO	A_1	A_2	A_3	A_4	INTERVALO DE VALIDEZ. °C
NH_3	- 3335.7	1.4971	- 0.0370566	2.76	0 - 225
CO_2	-12092.1	-36.7816	0.0	235.482	0 - 225
HCO_3^-	-12431.7	-35.4819	0.0	220.067	0 - 225
H_2S	-12995.4	-33.5471	0.0	218.599	0 - 150
HS^-	$\underline{K}$ = 0.018 Kw				
SO_2	- 637.396	0.0	- 0.0151337	- 1.96211	0 - 50
H_2O	-13445.9	-22.4773	0.0	140.932	0 - 225
HSO_3^-	$\underline{K} = 1.02 \times 10^{-7}$				

FIG. 17 SECUENCIA DE CALCULO PARA DETERMINAR LAS COMPOSICIONES DE EQUILIBRIO EN SISTEMAS ELECTROLITICOS ACUOSOS A T Y P CONSTANTES



propone la formación de especies iónicas por la disociación parcial del electrolito molecular. Utilizando los tres primeros principios mencionados anteriormente y suponiendo que $\gamma_j^* = 1$ calculamos las concentraciones de las especies iónicas y moleculares en fase acuosa.

Para el ejemplo amoníaco-agua, suponiendo $\gamma_j^*=1$ la ecuación(180) queda como:

$$K = \frac{m_{NH_4^+} \; m_{OH^-}}{m_{NH_3}} \tag{184}$$

pero por la ecuación (179), la ecuación anterior resulta

$$K = \frac{(m_{NH_4^+})^2}{m_{NH_3}} \tag{185}$$

sustituyendo (177) y (185) obtenemos

$$K = \frac{(C_{NH_3} - m_{NH_3})^2}{m_{NH_3}} \tag{186}$$

ordenando la ecuación anterior:

$$m_{NH_3}^2 - (K_b + 2C_{NH_3})\, m_{NH_3} + C^2_{NH_3} = 0 \tag{187}$$

y finalmente, resolviendo esta ecuación cuadrática podemos obtener la concentración de amoníaco que quedó sin disociarse y sustituyendo el resultado en las ecuaciones (177) y (179) obtenemos las correspondientes concentraciones de NH_4^+ y OH^-.

3. Conocido el número de moles de las especies moleculares en la fase vapor, así como la concentración molal de las especies iónicas y moleculares en la fase acuosa, son introducidas estas estimaciones iniciales en el proceso iterativo del algoritmo de minimización de la energía libre de Gibbs. En esta última etapa no existe ninguna consideración.

Esta secuencia de cálculo es hecha para todos los solutos de interés, con temperaturas que van de 0° a 170°C y un intervalo de concentración en fase líquida de dilución infinita a aproximadamente 20 molal, por el programa de cómputo "MIEL".

XI -B SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Cuando un electrolito débil se encuentra en solución, la única reacción química que se lleva a cabo es la disociación química. Para concentraciones muy diluídas este efecto es apreciable, ya que una fracción considerable del electrolito se encuentra disociada. Sin embargo, a concentraciones moderadas, únicamente una pequeña fracción del electrolito débil se encuentra en forma iónica.

Como un ejemplo, cuando el amoníaco se encuentra en solución como único soluto, la reacción de disociación es:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \qquad (188)$$

similarmente, para el ácido sulfhídrico, la reacción es:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \qquad (189)$$

la mayor parte de cada uno de estos electrolitos se encuentran en la solución en forma molecular. El pH de la solución es tal que la segunda disociación del ión sulfhídrico es despreciable.

Sin embargo, si ambos, el amoníaco y el ácido sulfhídrico están presentes en la solución, las concentraciones relativas de las formas iónica y molecular del electrolito cambian dramáticamente. Además de que las reacciones descritas en las ecuaciones (188) y (189) - siguen ocurriendo, ahora tienen lugar las reacciones entre el ácido débil (sulfhídrico) y la base débil (amoníaco):

$$NH_3 + H_2S \rightleftarrows NH_4^+ + HS^- \qquad (190)$$

$$NH_3 + HS^- \rightleftarrows NH_4^+ + S^{-2} \qquad (191)$$

Debido a que estas reacciones ácido-base ocurren mucho más rápidamente que las reacciones de disociación simples, las concentraciones iónicas son fuertemente incrementadas, dependiendo de la concentración del ácido y de la base débil en la solución, la fracción en forma molecular del electrolito débil puede reducirse considera-

blemente. Debido a que estas especies están directamente en equilibrio con la fase vapor, la presión parcial del electrolito débil en ella también puede verse reducida.

Situaciones semejantes se presentan en los sistemas ternarios: $NH_3-CO_2-H_2O$, $NH_3-SO_2-H_2O$.

Cuando en el sistema están presentes todas las especies de interés, las reacciones químicas involucradas son:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \quad (192)$$

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \quad (193)$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{-2} \quad (194)$$

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \quad (195)$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{-2} \quad (196)$$

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \quad (197)$$

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{-2} \quad (198)$$

$$NH_3 + HCO_3^- \rightleftarrows NH_2COO^- + H_2O \quad (199)$$

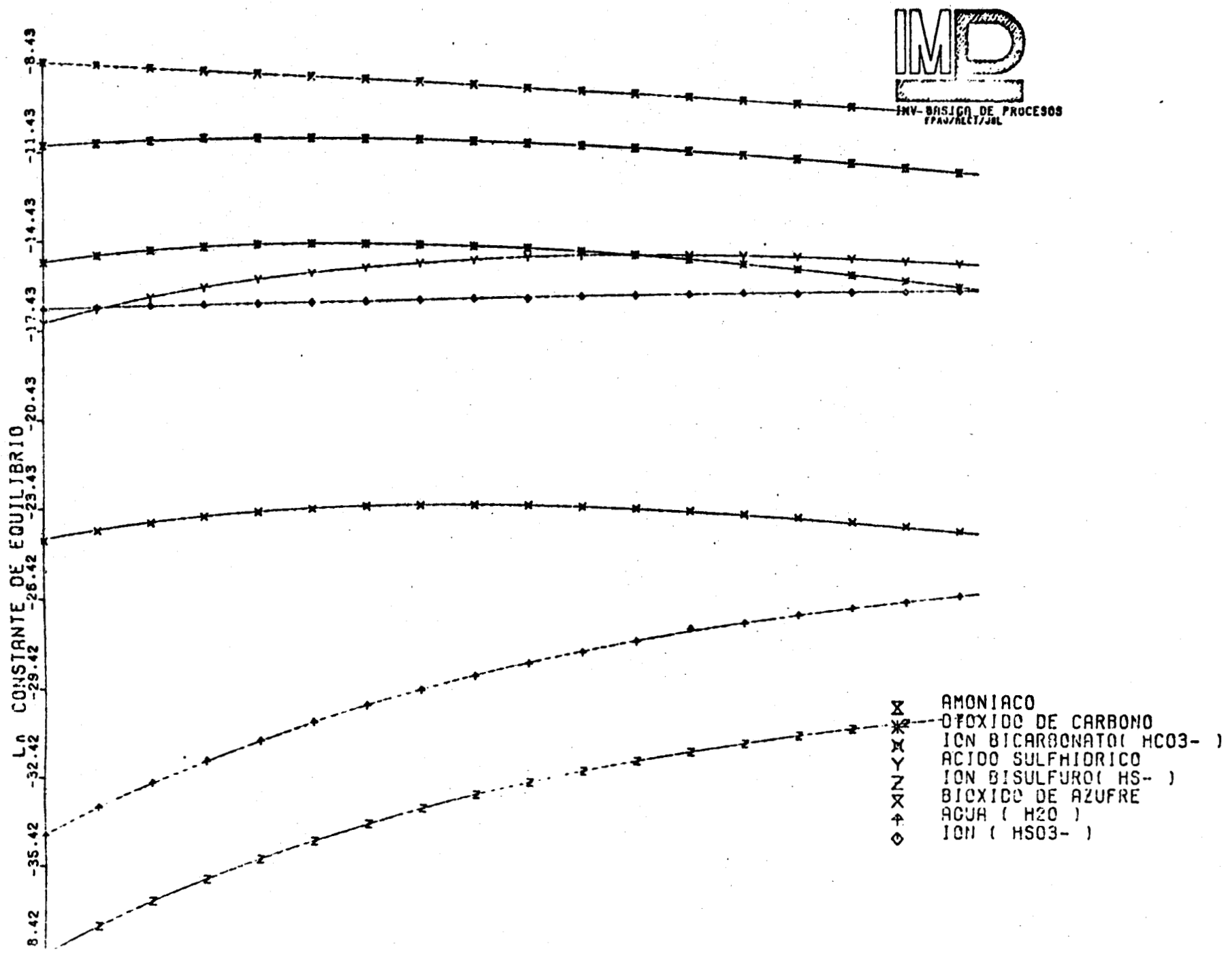
$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad (200)$$

Este sistema está formado por cinco especies moleculares y diez especies iónicas, las cuales están relacionadas por las ecuaciones anteriores. Para cada una de estas reacciones se calcula la constante de equilibrio a la temperatura del sistema (fig 18) con la ecuación (182).

Para resolver este tipo de sistemas, en los que además del equilibrio de fases existen varias reacciones químicas se utiliza el algoritmo de minimización de la energía libre de Gibbs, pero de la

misma manera que para sistemas soluto-disolvente, necesitamos de una estimación inicial de las concentraciones de las especies a las condiciones del sistema. La forma de determinar esta estimación inicial es la misma que la utilizada para el caso soluto-disolvente, sólo que como en este sistema se tienen varias reacciones químicas, los cálculos se realizan considerando cada una de las reacciones como independientes (como si fuera la única reacción existente).

FIG. 18 CONSTANTE DE EQUILIBRIO
A DIFERENTES TEMPERATURAS



CAPITULO XII

PREDICCIONES TEORICAS Y ANALISIS DE RESULTADOS

XII -A PREDICCIONES TEORICAS

El programa "MIEL" en la parte correspondiente a electrolitos, es utilizado para la predicción del equilibrio líquido-vapor de soluciones acuosas electrolíticas conteniendo uno o más electrolitos débiles volátiles, cuando se dan los datos de temperatura, presión y moles de alimentación. El programa utiliza el criterio de minimización de la energía libre de Gibbs para determinar la composición molar de las especies iónicas y/o moleculares en cada una de las fases presentes en el sistema al equilibrio; además, determina las composiciones molales en la fase acuosa, las presiones parciales y las fracciones molares en la fase vapor y el pH de la solución acuosa.

El programa "MIEL" fué utilizado siguiendo el procedimiento de cálculo explicado en los capítulos anteriores, en varios sistemas soluto-disolvente y multicomponentes a diferentes condiciones de temperatura, presión y composición molar inicial. Los resultados son mostrados en las tablas (23-45).

Con el propósito de ejemplificar el procedimiento de cálculo que realiza el programa "MIEL", es resuelto el sistema amoníaco-agua haciendo énfasis solamente en los resultados de principal importancia del proceso.

El sistema amoníaco-agua es resuelto para las condiciones de entrada siguientes:

Moles de agua alimentados:	6.572
Moles de amoníaco alimentados:	4.781
Temperatura del sistema:	344.3°K
Presión del sistema:	1.08 Bar

Además de estos, otros datos de entrada son necesarios para resolver el problema.

El sistema amoníaco-agua está formado por cinco especies, dos moleculares (agua y amoníaco) y tres iónicas (ión amonio, ión hidroxilo y protones), y por las fases líquida y vapor en las cuales se reparten dichas especies (bajo la consideración de que en la fase vapor no hay formación de especies iónicas). Cuando el amoníaco se encuentra en solución, la única reacción química que se lleva a cabo es la disociación química (hidrólisis). La extensión de esta dependerá de las condiciones de temperatura y de concentración estequiométrica del amoníaco.

Las energías de Gibbs de formación en los estados de referencia de las cinco especies presentes en el sistema a la temperatura de 344.3°K son:

ESPECIE	$\Delta G°_f$(cal/mol)
H_2O	-54 137.0
NH_3	- 2 827.3
NH_4^+	-16 842.2
OH^-	-34 756.6
H^+	0.0

Se considera como sistema inicial una fase vapor a la temperatura, presión y composición molar indicada anteriormente. La energía libre de Gibbs de este sistema inicial es:

$$G_{sist.\ inicial} = -374\ 283.7 \text{ cal/mol}$$

Las restricciones de balance de masa (ecuaciones de balance de átomo) para este sistema serán las siguientes:

para el Nitrógeno

$$b_N = (1)n^V_{NH_3} + (1)n^L_{NH_3} + (1)n^L_{NH_4^+} = 4.781$$

para el Oxígeno

$$b_O = (1)n^V_{H_2O} + (1)n^L_{H_2O} + (1)n^L_{OH^-} = 6.572$$

para el Hidrógeno

$$b_H = (2)n^V_{H_2O} + (3)n^V_{NH_3} + (2)n^L_{H_2O} + (3)n^L_{NH_3} + (4)n^L_{NH_4^+} + (1)n^L_{OH^-} + (1)n^L_{H^+} = 27.519$$

En donde hay una restricción de balance de átomo por cada elemento diferente en el sistema.

La ecuación de electroneutralidad para este sistema es:

$$(+1)n^L_{NH_4^+} + (+1)n^L_{H^+} + (-1)n^L_{OH^-} = 0$$

La expresión de la energía libre de Gibbs que será minimizada sujeta a las restricciones de balance de átomo y electroneutralidad es:

$$G = \mu^V_{H_2O}\, n^V_{H_2O} + \mu^V_{NH_3} n^V_{NH_3} + \mu^L_{H_2O}\, n^L_{H_2O} + \mu^L_{NH_3} n^L_{NH_3} + \mu^L_{NH_4^+}\, n^L_{NH_4^+} + \mu^L_{OH^-}\, n^L_{OH^-} + \mu^L_{H^+}\, n^L_{H^+}$$

Para minimizar la energía libre de Gibbs, ésta se desarrolla en series de Taylor hasta el término cuadrático y las restricciones son introducidas mediante la técnica de los multiplicadores de Lagrange. Se necesitan para este sistema sólo tres multiplicadores, uno por cada restricción de balance de átomo. Se encontró dependencia lineal entre las restricciones por lo cual la restricción de electroneutralidad fué eliminada del sistema (Apéndice C). Después de todas las operaciones implicadas se obtiene un sistema de cinco ecuaciones lineales con cinco incógnitas. La solución de dicho sistema de ecuaciones dentro de un proceso iterativo nos lleva a obtener el número de moles de las especies iónicas y/o moleculares en las fases líquida y vapor al equilibrio, esto es realizado a continuación.

Suponiendo que no existe disociación en fase acuosa, se realiza el cálculo del equilibrio de fases para determinar la composición molar del agua y del amoníaco en las fases líquida y vapor. Los resultados obtenidos son los siguientes

COMPONENTE	ALIMENTACION (MOLES)	FASE VAPOR (MOLES)	FASE LIQUIDA (MOLES)
H_2O	6.572	1.424	5.148
NH_3	4.791	4.243	.548

Conocida una estimación inicial del número de moles de soluto molecular en la fase acuosa, se determina la molalidad de este y la constante de equilibrio a la temperatura del sistema. Se propone la formación de especies iónicas para la reacción de hidrólisis del amoníaco.

La molalidad del amoníaco es la siguiente:

$$m_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{m_{H_2O}} 1000 = 5.908$$

La constante de equilibrio es:

$$\ln K = \frac{-3335.7}{T} + 1.4971 \ln T - 0.0370566\ T + 2.76$$

que para la temperatura del sistema de 344.3°K dá

$$K = 1.77 \times 10^{-5}$$

Las reacciones que se llevan a cabo en la solución acuosa son las siguientes:

$$NH_{3(ac)} \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Utilizando molalidades (se supone que $\gamma_j^*=1$), las constantes de equilibrio para estas reacciones pueden expresarse por las siguientes ecuaciones

$$K_{NH_3} = \frac{m_{NH_4^+}\ m_{OH^-}}{m_{NH_3}} = 1.77 \times 10^{-5}$$

$$K_W = m_{H^+}\ m_{OH^-} = 1.66 \times 10^{-13}$$

Realizando las operaciones convenientes según se indica en el capítulo de sistemas soluto-disolvente, obtenemos la estimación inicial de las especies iónicas y moleculares en la fase acuosa. Los resultados obtenidos son los siguientes:

COMPONENTE	ALIMENTACION (MOLALIDAD)	FASE ACUOSA (MOLALIDAD)
H_2O	55.509	55.509
NH_3	5.908	5.898
NH_4^+		0.0102
OH^-		0.010
H^+		$\approx 10^{-11}$

Las molalidades encontradas son convertidas a moles. Conocido el número de moles de las especies moleculares en la fase vapor, así como la concentración molar de las especies iónicas y moleculares en la fase acuosa, disponemos ya de la estimación inicial del sistema para poder inicializar el proceso de minimización explicado anteriormente. En este último proceso ya no hay ninguna consideración supuesta. Los datos de los moles estimados y de los resultados obtenidos después de seis iteraciones del algoritmo de minimización son dados a continuación:

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION	ESTIMACION INICIAL		AL EQUILIBRIO	
		VAPOR (Moles)	LIQUIDO (Moles)	VAPOR (Moles)	LIQUIDO (Moles)
H_2O	6.572	1.424	5.147	1.564	5.009
NH_3	4.791	4.243	0.547	4.186	0.605
NH_4^+			9.48×10^{-4}		3.33×10^{-4}
OH^-			9.48×10^{-4}		3.33×10^{-4}
H^+			1.51×10^{-12}		3.81×10^{-13}

Las molalidades de los solutos en la solución acuosa son:

COMPONENTE	MOLALIDAD
NH_3	6.706
NH_4^+	3.69×10^{-3}
OH^-	3.69×10^{-3}

H^+ 4.22×10^{-12}

Las presiones parciales encontradas son:

$$P_{H_2O} = 0.294 \text{ bar}$$
$$P_{NH_3} = 0.788 \text{ bar}$$

El pH de la solución es 11.3

Y la energía libre de Gibbs al equilibrio es

$$G_{final} = -375\ 872.6 \text{ cal/mol}$$

el cambio de la energía libre de Gibbs del sistema fué una disminución de

$$\Delta G = G_{final} - G_{inicial} = -1\ 588.9 \text{ cal/mol}$$

A continuación probamos que los resultados obtenidos cumplan los requisitos termodinámicos correspondientes a un estado de equilibrio (Capítulo I).

Con respecto al equilibrio de fases, sabemos que las fugacidades y los potenciales químicos de las especies que se encuentran tanto en la fase vapor como en la fase líquida deben ser iguales. Las fugacidades y potenciales químicos obtenidos al equilibrio para las especies moleculares agua y amoníaco son las siguientes:

COMPONENTE	μ_j^V(cal/mol)	μ_j^L(cal/mol)	f_j^V(bares)	f_j^L(bares)
H_2O	-55 001.56	-55 001.56	0.2826	0.2826
NH_3	- 3 002.50	- 3 002.50	0.7741	0.7741

Con respecto al equilibrio químico, sabemos que para una reacción química dada se debe cumplir lo siguiente:

$$\sum_j \nu_j \mu_j^L(\text{productos}) - \sum_i \nu_i \mu_i^L\ (\text{reactivos}) = 0$$

para la reacción

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Todos los coeficientes estequiométricos son iguales a la unidad, por lo tanto

$$(\mu^L_{OH^-} + \mu^L_{NH_4^+}) - (\mu^L_{H_2O} + \mu^L_{NH_3}) = 0$$

con los potenciales químicos obtenidos al equilibrio resulta lo siguiente:

$$-37\ 174.12 - 20\ 829.93 - (-55\ 001.56 - 3\ 002.5) = 0.01 \text{ cal/mol}$$

para la reacción

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

también, todos los coeficientes estequiométricos son iguales a la unidad, por lo tanto

$$(\mu^L_{H^+} + \mu^L_{OH^-}) - \mu^L_{H_2O} = 0$$

con los potenciales químicos obtenidos al equilibrio resulta lo siguiente:

$$-17\ 827.44 - 37\ 174.12 - (-55\ 001.56) = 0$$

La aplicación de estos criterios de equilibrio termodinámico demuestra que los resultados obtenidos corresponden al estado de equilibrio.

Un factor muy importante que debe tenerse en cuenta en la predicción del equilibrio líquido-vapor de sistemas electrolíticos, es la consideración de la disociación química. Cuando un electrolito débil se encuentra en solución, la única reacción química que se lleva a cabo es la disociación química. Para concentraciones muy diluídas este efecto es apreciable, ya que una fracción considerable del electrolito se encuentra disociada. Sin embargo, a concentraciones moderadas, únicamente una pequeña fracción del electrolito débil se encuentra en forma iónica. En el sistema amoníaco-agua que

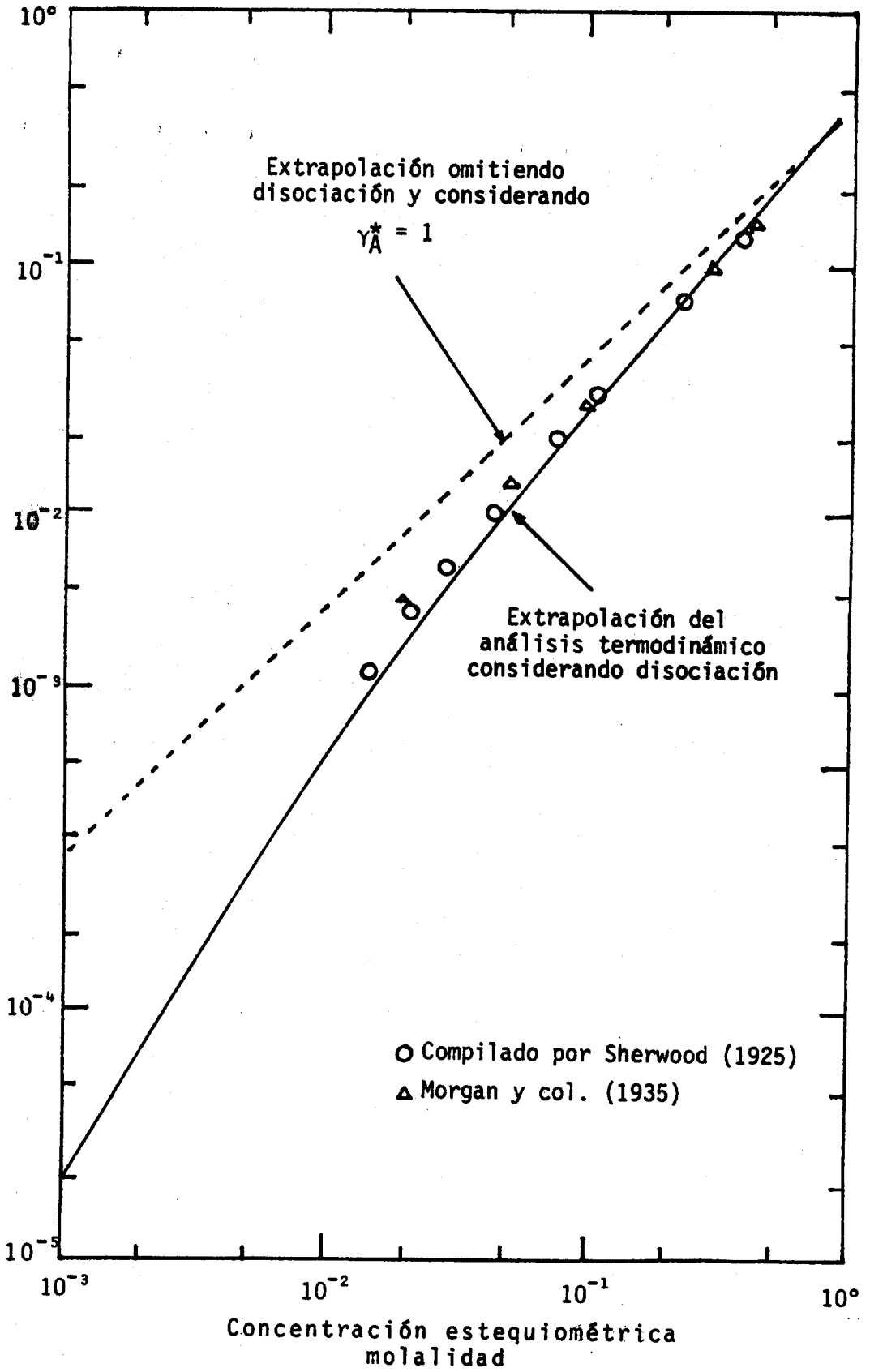
estamos estudiando, la concentración del amoníaco en la solución acuosa es moderada, sin embargo se puede apreciar el efecto de considerar la disociación química en las presiones parciales y las composiciones de equilibrio como se muestran a continuación:

	SIN DISOC.QUIMICA		CON DISOC. QUIMICA	
COMPONENTE	FRACC. MOL EN EL VAPOR	PRESION PARC.(bar)	FRACC. MOL EN EL VAPOR	PRESION PARC.(bar)
H_2O	0.272	0.294	0.251	0.271
NH_3	0.728	0.788	0.749	0.809

La figura 19 ilustra la importancia de considerar la disociación de un electrolito débil en la predicción del equilibrio líquido-vapor. La curva punteada dá los resultados calculados (51)como si el dióxido de azufre fuera un no-electrolito en una solución ideal. La curva continua dá los resultados predichos (51)tomando en cuenta la disociación. A altas concentraciones la concordancia es buena, pero esta se va haciendo peor conforme se baja la concentración.

FIG. 19

SOLUBILIDAD DE DIOXIDO DE AZUFRE EN AGUA A 10°C



Aunque en el programa "MIEL" se tienen implementadas varias ecuaciones de estado [Peng-Robinson(22), Soave(21),etc.] para calcular los coeficientes de fugacidad en la predicción del equilibrio líquido-vapor de sistemas electrolíticos, en este trabajo se implementó y utilizó el modelo de coeficientes viriales de Tarakad y Danner. Las predicciones con ecuaciones de estado son mejores que las obtenidas con el modelo de coeficientes viriales, sin embargo, para utilizar las ecuaciones de estado necesitamos los parámetros de interacción involucrados en el sistema particular de trabajo y estos no siempre son disponibles. Por otro lado, para utilizar el modelo de coeficientes viriales se dispone de los parámetros necesarios, los cuales son independientes del sistema particular de trabajo.

Los resultados obtenidos utilizando el modelo de Tarakad y Danner para la fase vapor y el modelo de Edwards para la fase líquida son analizados en esta sección.

Es importante hacer notar que además de que hay pocos datos experimentales de sistemas electrolíticos, la mayoría de estos no reportan las concentraciones "verdaderas", sino que sólo proporcionan concentraciones "aparentes", esto es, que para un soluto dado no se especifica qué cantidad de este se encuentra en forma iónica y qué cantidad se encuentra en forma molecular, sino que sólo se informa de una concentración total (global) del soluto en la solución acuosa.

La parte de los resultados obtenidos que será comparada con los datos experimentales dependerá de la información de que se dispone en la literatura de estos últimos, ya que por lo general es reportada sólo una de las cuatro variables siguientes:

- Número de moles
- Fracciones molares
- Molalidades

-Presiones parciales

Otro factor muy importante que hay que tener en consideración al comparar los resultados calculados con los reportados experimentalmente, es que la determinación experimental de las composiciones de equilibrio de sistemas electrolíticos es bastante compleja, lo cual origina que se tengan errores experimentales considerables. Debido a esto, cuando se llegan a tener en algunos casos errores del 20 al 30% con respecto a los experimentales, las predicciones son consideradas todavía satisfactorias.

CAPITULO XII -B

TABLAS DE RESULTADOS

TABLA 23

SISTEMA AGUA - AMONIACO

TEMPERATURA: 438.7 °K

PRESION: 13.58 bar

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††: $K = 6.19 \times 10^{-6}$

CONSTANTE de HENRY**: $H = 9.91 \times 10^{-1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION † PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO * (No. Moles)
H_2O	7.821	7.069	3.213	4.607		2.825	4.995
NH_3	3.470	6.514	2.961	0.509	6.129	2.883	0.587
NH_4^+				1.56×10^{-4}	1.88×10^{-3}		
OH^-				1.56×10^{-4}	1.88×10^{-3}		
H^+				9.87×10^{-12}	1.19×10^{-10}		

pH = 9.87

† = Presión en bares

* = Macriss, et.al. (64)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm - kg/mol

TABLA 24

SISTEMA AGUA-AMONIACO

TEMPERATURA: 405.37°K

PRESION: 6.41 bar

CONSTANTE DE EQUILIBRIO††: K= 1.01×10^{-5}

CONSTANTE DE EQUILIBRIO**: H= 5.28×10^{-1}

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H_2O	7.360	2.749	2.557	4.803		2.365	4.995
NH_3	3.957	3.662	3.407	0.549	6.354	3.370	0.587
NH_4^+				2.22×10^{-4}	2.56×10^{-3}		
OH^-				2.22×10^{-4}	2.56×10^{-3}		
H^+				4.13×10^{-4}	4.77×10^{-11}		

pH= 10.27

† = Presión en bares

* = Macriss, et.al. (64)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 25 SISTEMA AGUA-AMONIACO

TEMPERATURA: 383.15°K

PRESION: 3.65 bar

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††: $K = 1.31 \times 10^{-5}$

CONSTANTE DE HENRY** : $H = 3.15 \times 10^{-1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H_2O	7.055	1.330	2.130	4.942		2.059	4.995
NH_3	4.280	2.323	3.690	0.590	6.630	3.693	0.587
NH_4^+				2.67×10^{-4}	3.00×10^{-3}		
OH^-				2.67×10^{-4}	3.00×10^{-3}		
H^+				1.93×10^{-12}	2.17×10^{-11}		

pH = 10.61

† = Presión en bares

* = Macriss, et.al. (64)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm.-kg/mol

TABLA 26

SISTEMA AGUA-AMONIACO

TEMPERATURA: 355.37°K

PRESION: 1.57 bar

CONSTANTE DE EQUILIBRIO†† : $K = 1.66 \times 10^{-5}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H = 1.45 \times 10^{-1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. MOles)
H_2O	6.705	0.469	1.715	4.990		1.709	4.995
NH_3	4.650	1.109	4.048	0.601	6.691	4.063	0.587
NH_4^+				3.17×10^{-4}	3.53×10^{-3}		
OH^-				3.17×10^{-4}	3.53×10^{-3}		
H^+				6.39×10^{-13}	7.11×10^{-12}		

pH = 11.09

† = Presión en bares

* = Macriss, et.al. (64)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 27

SISTEMA AGUA-AMONIACO

TEMPERATURA: 322.04°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††: K= 1.87×10^{-5}

PRESION: 0.47 bar

CONSTANTE DE HENRY **: H= 4.51×10^{-2}

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H_2O	6.300	0.104	1.269	5.031		1.304	4.996
NH_3	5.079	0.366	4.466	0.613	6.765	4.491	0.587
NH_4^+				3.50×10^{-4}	3.86×10^{-3}		
OH^-				3.50×10^{-4}	3.86×10^{-3}		
H^+				1.14×10^{-13}	1.26×10^{-12}		

pH = 11.84

† = Presión en bares

* = Macriss, et.al. (64)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 28 SISTEMA AGUA-AMONIACO

TEMPERATURA: 277.59°K

PRESION: 0.05 bar

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††: $K = 1.48 \times 10^{-5}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H = 5.7 \times 10^{-3}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H_2O	5.795	7.4×10^{-3}	0.797	4.997		0.799	4.995
NH_3	5.613	4.7×10^{-2}	5.037	0.576	6.401	5.026	0.5872
NH_4^+				3.17×10^{-4}	3.52×10^{-3}		
OH^-				3.17×10^{-4}	3.52×10^{-3}		
H^+				5.03×10^{-15}	5.59×10^{-14}		

pH = 13.19

† = Presión en bares

* = Macriss, et. al. (64)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 29 SISTEMA AGUA-AMONIACO

TEMPERATURA: 344.26°K CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††: K= 1.77×10^{-5}

PRESION: 1.08 bar CONSTANTE DE HENRY **: H= 1.01×10^{-1}

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H_2O	6.572	0.294	1.558	5.014		1.576	4.995
NH_3	4.781	0.788	4.175	0.606	6.71	4.204	0.587
NH_4^+				3.33×10^{-4}	3.69×10^{-3}		
OH^-				3.33×10^{-4}	3.69×10^{-3}		
H^+				3.81×10^{-13}	4.22×10^{-12}		

pH = 11.32

† = Presión en bares

* = Macriss, et.al. (64)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 30 SISTEMA AGUA-AMONIACO

TEMPERATURA: 344.26°K

PRESION: 2.35 bar

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††: $K = 1.77 \times 10^{-5}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H = 1.01 \times 10^{-1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H_2O	5.079	0.254	0.623	4.456		0.638	4.441
NH_3	6.370	2.104	5.160	1.210	15.083	5.196	1.174
NH_4^+				1.25×10^{-4}	1.55×10^{-3}		
OH^-				1.25×10^{-4}	1.55×10^{-3}		
H^+				3.47×10^{-14}	4.32×10^{-13}		

pH = 12.19

† = Presión en bares

* = Macriss, et.al. (64)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 31 SISTEMA AGUA-AMONIACO

TEMPERATURA: 344.26°K CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††: K= 1.77×10^{-5}

PRESION: 4.38 bar CONSTANTE DE HENRY **: H= 1.01×10^{-1}

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H_2O	4.172	0.212	0.285	3.886		0.286	3.885
NH_3	7.331	4.173	5.612	1.719	24.554	5.569	1.761
NH_4^+				3.29×10^{-5}	4.69×10^{-4}		
OH^-				3.29×10^{-5}	4.69×10^{-4}		
H^+				2.83×10^{-15}	4.05×10^{-14}		

pH = 13.08

† = Presión en bares

* = Macriss, et.al. (64)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 32

SISTEMA AGUA-AMONIACO

TEMPERATURA: 344.26°K

PRESION: 7.72 bar

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ++ : $K = 1.77 \times 10^{-5}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H = 1.01 \times 10^{-1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION+ PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H_2O	3.486	0.172	0.135	3.351		0.155	3.331
NH_3	8.056	7.550	5.926	2.130	35.278	5.708	2.348
NH_4^+				6.64×10^{-6}	1.01×10^{-4}		
OH^-				6.64×10^{-6}	1.01×10^{-4}		
H^+				1.83×10^{-16}	3.03×10^{-15}		

pH = 14.06

+ = Presión en bares

* = Macriss, et.al. (64)

++ = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 33 SISTEMA ACIDO SULFHIDRICO-AGUA

TEMPERATURA: 310.9°K

PRESION: 6.89 bar

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††: K= 1.45×10^{-7}

CONSTANTE DE HENRY **: H= 1.25×10^{1}

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol)
H_2O	7.000	8.29×10^{-2}	1.20×10^{-2}	9.91×10^{-1}		1.06×10^{-2}	9.91×10^{-1}
H_2S	3.000	6.812	9.88×10^{-1}	9.19×10^{-3}	5.14×10^{-1}	9.89×10^{-1}	8.20×10^{-3}
HS^-				1.68×10^{-6}	9.44×10^{-5}		
S^{-2}				5.09×10^{-11}	2.85×10^{-9}		
H^+				1.68×10^{-6}	9.44×10^{-5}		
OH^-				4.94×10^{-12}	2.76×10^{-10}		

pH = 4.02

† = Presión en bares

* = Selleck, et.al. (65)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 34 SISTEMA ACIDO SULFHIDRICO-AGUA

TEMPERATURA: 310.9°K

PRESION: 10.34 bar

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††: $K = 1.0 \times 10^{-7}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H = 1.282 \times 10^{1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol)
H_2O	7.000	0.085	0.0082	0.9869		0.0075	0.9877
H_2S	3.000	10.26	0.9918	0.0130	0.736	0.9925	0.0123
HS^-				$\cong 10^{-6}$	1.4×10^{-4}		
H^+				$\cong 10^{-6}$	1.4×10^{-4}		

pH = 3.9

† = Presión en bares

* = Selleck, et.al. (65)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 35 SISTEMA ACIDO SULFHIDRICO-AGUA

TEMPERATURA: 310.9°K

PRESION: 13.79 bar

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††: $K = 1.45 \times 10^{-7}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H = 1.25 \times 10^{1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol)
H_2O	7.000	9.03×10^{-2}	6.55×10^{-3}	9.82×10^{-1}		6.00×10^{-3}	9.83×10^{-1}
H_2S	3.000	1.37×10^{1}	9.93×10^{-1}	1.74×10^{-2}	9.84×10^{-1}	9.94×10^{-1}	1.65×10^{-2}
HS^-				2.29×10^{-6}	1.29×10^{-4}		
S^{-2}				4.93×10^{-11}	2.78×10^{-9}		
H^+				2.29×10^{-6}	1.29×10^{-4}		
OH^-				3.70×10^{-12}	2.09×10^{-10}		

pH = 3.88

† = Presión en bares

* = Selleck, et.al. (65)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 36 SISTEMA ACIDO SULFHIDRICO-AGUA

TEMPERATURA: 344.3 °K

PRESION: 10.34 bar

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††: $K = 2.73 \times 10^{-7}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H = 2.13 \times 10^{1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol)
H_2O	7.000	4.21×10^{-1}	4.07×10^{-2}	9.92×10^{-1}		3.57×10^{-2}	9.92×10^{-1}
H_2S	3.000	9.920	9.59×10^{-1}	7.91×10^{-3}	4.42×10^{-1}	9.64×10^{-1}	7.60×10^{-3}
HS^-				7.17×10^{-8}	4.01×10^{-6}		
S^{-2}				1.12×10^{-7}	6.25×10^{-6}		
H^+				5.19×10^{-7}	2.90×10^{-5}		
OH^-				1.03×10^{-10}	5.77×10^{-9}		

pH = 4.53

† = Presión en bares

* = Selleck, et.al. (65)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 37 SISTEMA ACIDO SULFHIDRICO-AGUA

TEMPERATURA: 344.3°K

PRESION: 17.23 bar

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††: $K=2.74 \times 10^{-7}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H= 2.13 \times 10^{1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol)
H_2O	7.000	4.99×10^{-1}	2.89×10^{-2}	9.87×10^{-1}		2.29×10^{-2}	9.87×10^{-1}
H_2S	3.000	16.738	9.71×10^{-1}	1.29×10^{-2}	7.28×10^{-1}	9.77×10^{-1}	1.28×10^{-1}
HS^-				9.55×10^{-8}	5.37×10^{-6}		
S^{-2}				1.35×10^{-7}	7.60×10^{-6}		
H^+				6.36×10^{-7}	3.58×10^{-5}		
OH^-				8.84×10^{-11}	4.97×10^{-9}		

pH = 4.44

† = Presión en bares

* = Selleck, et.al. (65)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 38 SISTEMA ACIDO SULFHIDRICO-AGUA

TEMPERATURA: 344.3°K

PRESION: 20.68 bar

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††: $K = 2.74 \times 10^{-7}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H = 2.13 \times 10^{1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol)
H_2O	7.000	5.44×10^{-1}	2.63×10^{-2}	9.84×10^{-1}		1.99×10^{-2}	9.84×10^{-1}
H_2S	3.000	20.14	9.73×10^{-1}	1.53×10^{-2}	8.65×10^{-1}	9.80×10^{-1}	1.54×10^{-2}
HS^-				1.05×10^{-7}	5.93×10^{-6}		
S^{-2}				1.43×10^{-7}	8.06×10^{-6}		
H^+				6.77×10^{-7}	3.82×10^{-5}		
OH^-				8.44×10^{-11}	4.76×10^{-9}		

pH = 4.41

† = Presión en bares

* = Selleck, et.al. (65)

†† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 39 SISTEMA AMONIACO-DIOXIDO DE CARBONO-AGUA

TEMPERATURA: 373.15°K

PRESION: 2.02 bar

CONSTANTE DE HENRY **: $H_1 = 2.42 \times 10^{-1}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H_2 = 1.08 \times 10^{2}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Molalidad)
H_2O	61.004	5.59×10^{-13}	0.475	0.927		0.550	
NH_3	7.85	1.45×10^{-5}	0.398	5.12×10^{-2}	3.064	0.355	3.087
CO_2	1.86	3.95×10^{-7}	0.126	3.28×10^{-5}	1.96×10^{-3}	0.095	0.003
NH_4^+				1.15×10^{-2}	0.689		
HCO_3^-		7.07×10^{-11}		6.03×10^{-3}	3.614		
CO_3^{-2}				1.25×10^{-3}	7.50×10^{-2}		
H^+				1.08×10^{-10}	6.51×10^{-9}		
OH^-				1.01×10^{-6}	6.58×10^{-5}		
NH_2COO^-		0.437		2.97×10^{-3}	0.178		

pH = 8.34

† = Presión en bares

* = Edwards, et.al. (51)

** = En atm-kg/mol

TABLA 40 SISTEMA AMONIACO-DIOXIDO DE CARBONO-AGUA

TEMPERATURA: 373.15°K

PRESION: 2.11 bar

CONSTANTE DE HENRY **: $H_1 = 2.42 \times 10^{-1}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H_2 = 1.07 \times 10^{2}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac.mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. Mol)	LIQUIDO* (Molalidad)
H_2O	60.744	5.59×10^{-13}	0.461	0.932		0.524	
NH_3	6.45	1.45×10^{-5}	0.299	4.04×10^{-2}	2.405	0.274	2.279
CO_2	3.16	3.95×10^{-7}	0.239	6.85×10^{-5}	4.08×10^{-3}	0.202	0.0056
NH_4^+				1.44×10^{-2}	0.857		
HCO_3^-		7.07×10^{-11}		8.38×10^{-3}	0.500		
CO_2^-				1.26×10^{-3}	7.53×10^{-2}		
H^+				1.71×10^{-10}	1.02×10^{-8}		
OH^-				9.09×10^{-7}	5.41×10^{-5}		
NH_2COO^-		0.437		3.48×10^{-3}	0.207		

pH = 8.15

† = Presión en bares

* = Edwards, et.al. (51)

** = En atm-kg/mol

TABLA 41 SISTEMA AMONIACO-DIOXIDO DE CARBONO-AGUA

TEMPERATURA: 422.04 °K

PRESION: 8.27 bar

CONSTANTE DE HENRY **: $H_1 = 7.38 \times 10^{-1}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H_2 = 1.34 \times 10^{2}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	CTE. DE † EQUILIBRIO	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol ap.)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol. ap.)
H_2O	15.587	2.28×10^{-12}	5.66×10^{-1}	9.49×10^{-1}	9.53×10^{-1}	6.03×10^{-1}	9.55×10^{-1}
NH_3	2.493	8.02×10^{-6}	2.23×10^{-1}	4.11×10^{-2}	4.62×10^{-2}	2.09×10^{-1}	3.98×10^{-2}
CO_2	1.920	1.82×10^{-7}	2.10×10^{-1}	1.02×10^{-4}	4.53×10^{-3}	1.87×10^{-1}	4.61×10^{-3}
NH_4^+				4.52×10^{-3}			
HCO_3^-		4.25×10^{-11}		3.78×10^{-3}			
CO_3^{-2}				8.13×10^{-5}			
H^+				4.85×10^{-10}			
OH^-				1.03×10^{-6}			
NH_2COO^-		1.77×10^{-1}		5.71×10^{-4}			

pH = 7.71

* = Owens, et.al. (66)

† = Utilizando unidades de molalidad

** = En atm-kg/mol

TABLA 42 SISTEMA AMONIACO-DIOXIDO DE CARBONO-AGUA

TEMPERATURA: 422.04°K

PRESION: 49.98 bar

CONSTANTE DE HENRY **: $H_1 = 7.38 \times 10^{-1}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H_2 = 1.34 \times 10^{2}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol ap.)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol ap.)
H_2O	10.783	2.28×10^{-12}	0.182	0.962	0.975	0.115	0.963
NH_3	0.282	8.02×10^{-6}	8.42×10^{-3}	7.82×10^{-3}	2.1×10^{-2}	8.23×10^{-3}	2.00×10^{-2}
CO_2	8.935	1.82×10^{-7}	0.810	4.16×10^{-3}	2.57×10^{-2}	0.876	1.71×10^{-2}
NH_4^+				1.29×10^{-2}			
HCO_3^-		4.25×10^{-11}		1.24×10^{-2}			
CO_3^{-2}				4.01×10^{-5}			
H^+				6.95×10^{-9}			
OH^-				3.02×10^{-7}			
NH_2COO^-		0.177		3.94×10^{-4}			

pH = 6.63

† = Presión en bares

* = Owens, et.al.(66)

** = En atm-kg/mol

TABLA 43

SISTEMA AGUA-AMONIACO-ACIDO SULFHIDRICO

TEMPERATURA: 422.04°K

PRESION: 8.27 bar

CONSTANTE DE HENRY **: $H_1 = 7.38 \times 10^{-1}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H_2 = 3.37 \times 10^{1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	CTE. DE † EQUILIBRIO	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol ap.)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol ap)
H_2O	15.388	2.28×10^{-12}	5.73×10^{-1}	9.60×10^{-1}	9.60×10^{-1}	5.89×10^{-1}	9.49×10^{-1}
NH_3	2.392	8.02×10^{-6}	2.03×10^{-1}	3.78×10^{-2}	3.78×10^{-2}	1.98×10^{-1}	4.07×10^{-2}
H_2S	2.220	3.09×10^{-7}	2.24×10^{-1}	1.06×10^{-3}	1.32×10^{-3}	2.12×10^{-1}	1.01×10^{-2}
NH_4^+				5.28×10^{-4}			
OH^-				5.13×10^{-6}			
HS^-		1.87×10^{-11}		2.27×10^{-8}			
S^{-2}				2.61×10^{-4}			
H^+				7.30×10^{-11}			

pH = 8.46

† = Utilizando unidades de molalidad

* = Owens, et.al. (66)

** = En atm-kg/mol

TABLA 44 SISTEMA AGUA-AMONIACO-DIOXIDO DE CARBONO-ACIDO SULFHIDRICO

TEMPERATURA: 366.48°K

PRESION: 4.55 bar

CONSTANTE DE HENRY **: $H_1 = 2.01 \times 10^{-1}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H_2 = 1.00 \times 10^{2}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H_3 = 2.68 \times 10^{1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. moles)	CTE. DE † EQUILIBRIO	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol ap.)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol ap.)
H_2O	8.879	4.35×10^{-13}	1.89×10^{-1}	7.52×10^{-1}	7.92×10^{-1}	1.44×10^{-1}	7.43×10^{-1}
NH_3	5.328	1.53×10^{-5}	3.30×10^{-1}	7.57×10^{-2}	2.03×10^{-1}	3.55×10^{-1}	1.77×10^{-1}
CO_2	2.120	4.25×10^{-7}	1.43×10^{-1}	8.81×10^{-5}	6.64×10^{-2}	1.73×10^{-1}	3.84×10^{-2}
H_2S	3.673	7.32×10^{-11}	3.36×10^{-1}	2.34×10^{-4}	4.28×10^{-3}	3.26×10^{-1}	4.08×10^{-2}
NH_4^+				1.01×10^{-1}			
HCO_3^-		3.31×10^{-7}		1.28×10^{-2}			
CO_3^{-2}				2.69×10^{-2}			
HS^-		9.87×10^{-13}		4.69×10^{-6}			
S^{-2}				4.04×10^{-3}			
NH_2COO^-		5.03×10^{-1}		2.64×10^{-2}			
OH^-				2.02×10^{-7}			
H^+				7.20×10^{-11}			

pH = 8.17

† = Utilizando unidades de moalalidad

* = Owens, et.al. (66)

** = En atm-kg/mol

TABLA 45 SISTEMA AGUA-AMONIACO-DIOXIDO DE CARBONO-ACIDO SULFHIDRICO

TEMPERATURA: 422.04°K

PRESION: 42.2 bar

CONSTANTE DE HENRY **: $H_1 = 7.38 \times 10^{-1}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H_2 = 1.34 \times 10^{2}$

CONSTANTE DE HENRY **: $H_3 = 3.37 \times 10^{1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	CTE. DE EQUILIBRIO †	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol ap.)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol ap.)
H_2O	8.603	2.28×10^{-12}	1.73×10^{-1}	7.62×10^{-1}	8.03×10^{-1}	1.13×10^{-1}	7.46×10^{-1}
NH_3	3.301	8.02×10^{-6}	1.51×10^{-1}	1.13×10^{-1}	1.92×10^{-1}	1.57×10^{-1}	1.73×10^{-1}
CO_2	4.802	1.82×10^{-7}	3.86×10^{-1}	1.35×10^{-4}	5.47×10^{-2}	4.38×10^{-1}	4.19×10^{-2}
H_2S	3.294	4.25×10^{-11}	2.89×10^{-1}	3.56×10^{-3}	4.43×10^{-3}	2.91×10^{-1}	3.82×10^{-2}
NH_4^+				6.56×10^{-2}			
HCO_3^-		3.09×10^{-7}		3.16×10^{-2}			
CO_3^{-2}				9.31×10^{-3}			
HS^-		1.87×10^{-11}		1.22×10^{-8}			
S^{-2}				8.71×10^{-4}			
NH_2COO^-		1.77×10^{-1}		1.36×10^{-2}			
OH^-				8.12×10^{-8}			
H^+				5.79×10^{-10}			

pH = 7.41

† = Utilizando unidades de molalidad

* = Owens, et.al. (66)

** = En atm-kg/mol

XII -C ANALISIS DE RESULTADOS

1. El sistema amoníaco-agua fué procesado dentro del programa "MIEL" en dos formas diferentes:

a) En la primera de ellas se consideran seis sitemas a diferentes condiciones de temperatura, presión y concentración de alimentación de amoníaco (Tablas 23 a 28). La secuencia de este barrido se realizó disminuyendo las dos primeras variables e incrementando la última.

En esta serie de sistemas, aunque se encuentran a diferentes condiciones, las concentraciones totales en la fase acuosa son siempre las mismas. En los resultados obtenidos no se mantiene constante esta concentración, sin embargo, conforme se realiza el barrido indicado, las predicciones se van acercando cada vez más respecto a los datos experimentales. En esta misma secuencia observamos un aumento en el pH conforme se avanza en el barrido. esto último es de esperarse, ya que aunque la concentración de alimentación del amoníaco va aumentando, la concentración total en la fase acuosa prácticamente se mantiene constante y como la temperatura va disminuyendo origina que la constante de equilibrio aumente y por lo tanto, que esté más favorecida la disociación (hidrólisis) del amoníaco. En esta serie de sistemas, el porcentaje de error más grande encontrado fué de 24%, sin embargo, en la mayoría de los casos fué menor que el 5%, por lo que los resultados se consideran satisfactorios.

b) En la segunda forma se consideran cuatro sistemas a diferentes condiciones de presión y concentración de alimentación de amoníaco, pero a temperatura constante (Tablas 29 a 32). La secuencia de este barrido se realizó aumentando las dos primeras variables.

De los resultados obtenidos se puede observar que al ir aumentando la presión, la concentración de amoníaco en la fase acuosa se va incrementando y por lo tanto también el pH, esto es, en el primer sistema tenemos a una presión de 1.08 bares, una molalidad de amoníaco de 6.71 m y un pH de 11.32, mientras que en el último sistema, a una presión de 7.72 bares obtenemos una molalidad de 35.28 m y un pH de 14.0. Con respecto a los errores, el máximo encontrado para estos casos fué de 13% en el sistema de mayor presión y concentración molal, en los demás sistemas los errores fueron menores que el 4%. Para el sistema en que se obtuvo el mayor error, debe de tomarse en cuenta que la presión no es muy cercana a la atmosférica y que la concentración del amoníaco en la fase acuosa es bastante elevada, por lo tanto, considerando los límites de aplicación de los modelos de Tarakad y Edwards, los resultados obtenidos son bastante satisfactorios.

2. El sistema ácido sulfhídrico-agua es analizado en dos partes, en la primera se tiene una serie de tres sistemas a la temperatura de 310.9°K y cargas de alimentación de 7.0 moles de agua y 3.0 moles de ácido (Tablas 33 a 35). Estos sitemas son estudiados a las presiones de 6.89, 10.34 y 13.79 bares obteniéndose los siguientes resultados: Al ir aumentando la presión observamos que el pH de la solución acuosa va disminuyendo ligeramente y que las presiones parciales del ácido sulfhídrico van aumentando.

El máximo error encontrado en estos sistemas fué de 13%. La otra serie de sistemas de ácido sulfhídrico-agua (Tablas 36 a 38) se encuentra a la temperatura de 344.3°K y a la misma composición de alimentación anterior, en este caso el sistema fué estudiado a las presiones siguientes: 10.34, 17.23 y 20.68 bares. La tendencia de los resultados obtenidos fué la misma que en el caso anterior, sólo que en este caso las presiones son más elevadas por lo cual los errores obtenidos aumentaron, en este caso se obtuvo un error máxi-

mo de 32% para el sistema de mayor presión, pero este va decreciendo conforme disminuye la presión.

3. Para el caso del sistema con tres componentes, agua-amoníaco-dióxido de carbono las evaluaciones fueron realizadas para dos casos:

a) En el primero, se realizaron dos corridas a temperatura constante (373.15°K) y variación tanto en la presión del sistema (que fué incrementada), como en las concentraciones de las especies químicas, habiendo aumento para el CO_2 y decremento de NH_3 . Los errores máximos obtenidos para las fases líquido y vapor fueron del orden de 32 y 34%, sin embargo, considerando las notas expuestas anteriormente para el caso de sistemas electrolíticos, estos resultados entran dentro de lo permisible (Tablas 39 y 40).

b) En el segundo caso, a temperatura constante para las dos corridas que se realizaron (422.04°K), tablas 41 y 42 ; las concentraciones variaron a la inversa, comparadas con el caso anterior, habiendo una disminución para el CO_2 y un incremento para el NH_3, presentandose como consecuencia, una disminución en el pH.

Claramente se observa la divergencia del caso extremo, cuando la presión llega a ser de 49.987 bares en que los errores máximos para las fases líquido y vapor son de 50.2 y 58%, siendo que para la presión de 8.27 bares son de 17 y 12% respectivamente.

4. El sistema ternario agua-amoníaco-ácido sulfhídrico, fué probado para un sólo caso (Tabla 43) aún cuando la temperatura fué tomada cerca del límite superior, los resultados fueron aceptables. Para la fase vapor los errores fueron menores al 6% y para la fase líquida, como era de esperarse, sólo para el ácido sulfhídirco los resultados fueron muy discordantes, por motivo de no tenerse dispo-

nibles los parámetros de interacción para las especies H_2S-HS^- y H_2S-S^{-2}.

5. Para el sistema amonfaco-agua-dióxido de carbono-ácido sulfhídrico se realizaron dos predicciones (Tablas 44 y 45). Considerando que este sistema ya es bastante complejo de por sí, además de que las presiones están en uno de los casos un poco arriba de la atmosférica y en el otro muy por encima de esta, y que las concentraciones molales y la fuerza iónica en la solución acuosa son elevadas en los dos casos, podemos afirmar que los resultados obtenidos son satisfactorios, aunque en uno de los casos el error para el dióxido de carbono en la fase acuosa se dispara a 73% y en el otro caso el error para el agua en la fase vapor se obtiene de 53%, sin embargo para las demás especies el porciento de error es considerado aceptable.

CONCLUSIONES

C O N C L U S I O N E S

En este trabajo se presentó un tratamiento teórico para predecir el equilibrio líquido-vapor de soluciones conteniendo electrolitos débiles volátiles de interés en la industria química. Los electrolitos estudiados son: amoníaco, dióxido de azufre, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, para el intervalo de temperatura de 0° a 170°C y un intervalo de concentración en la fase líquida de dilución infinita a aproximadamente 20 molal.

La ventaja de este tratamiento teórico (en las condiciones en que es válido) sobre otros anteriores, es la ausencia de límites de concentración, temperatura y cantidades relativas de los electrolitos débiles en la solución. Esto es, el desarrollo termodinámico realizado es general e independiente de los componentes, sus concentraciones y la temperatura que determinan al sistema.

Aunque en algunos casos se obtuvieron errores un poco elevados, los resultados fueron satisfactorios, ya que han de considerarse los dos aspectos siguientes: el primero, es que la determinación experimental de las composiciones de equilibrio de sistemas electrolíticos es bastante compleja, lo cual origina que se tengan errores experimentales considerables; y la segunda, es que las condiciones bajo las cuales los modelos de Tarakad y Edwards son aplicables, están restringidas a presiones moderadas y concentraciones molales del orden de 10 a 20 molal, equivalente aproximadamente a una fuerza iónica 6 molal.

Los resultados obtenidos, y en particular aquéllos casos en que las predicciones resultaron relativamente alejadas de los datos experimentales (debido a las condiciones extremas de temperatura, presión o concentración molal), pueden mejorarse, aunque tal vez no muy considerablemente, mediante las siguientes consideraciones:

1. Disponiendo de más y mejores parámetros de interacción para el modelo de Edwards.

2. Introduciendo parámetros de interacción ternarios para las especies iónicas (son muy importantes cuando se tienen altas molalidades en los sistemas multicomponentes).

3. Disponiendo de un mayor número de coeficientes para la ecuación de capacidad calorífica de las especies iónicas, con lo cual obtendríamos mejores valores para la energía libre de Gibbs de formación.

4. Utilizando nuevos modelos o datos más exactos de las constantes de Henry y de las presiones de vapor.

APLICACIONES INDUSTRIALES

ALGUNAS APLICACIONES DEL ESTUDIO TERMODINAMICO DE SISTEMAS PARA SOLUCIONES ACUOSAS CONTENIENDO UNO O MAS ELECTROLITOS DEBILES VOLATILES

1) DESORCION DE AGUA AMARGA

2) ELIMINACION DE NH_3 EN LA REFINACION DE ACEITES

3) ELIMINACION DE GASES ACIDOS (H_2S,CO_2,SO_2,etc.) EN:
   - i) El gas natural
   - ii) Las corrientes gaseosas de refinaerías
   - iii) La síntesis de productos gaseosos

4) GASIFICACION DE CARBONO (N_2,H_2,CO,hidrocarburos ligeros, fenol, NH_3, CO_2,H_2S,SO_2)

5) ELIMINACION DE CONTAMINANTES (NH_3,H_2S,fenoles, cloruros, cianuros, tiocianatos, alkilmercaptanos)
   - i) En las corrientes de aguas de desecho en las refinerías del petróleo.

6) PROCESOS CON CARBONATO EN CALIENTE
   - i) Eliminación de CO_2 en la síntesis de compuestos gaseosos

7) EQUILIBRIO BIOQUIMICO EN LA SANGRE DURANTE EL PROCESO RESPIRATORIO ($CO_3^{=}$; HCO_3^-, H^+, CO_2, H_2O)

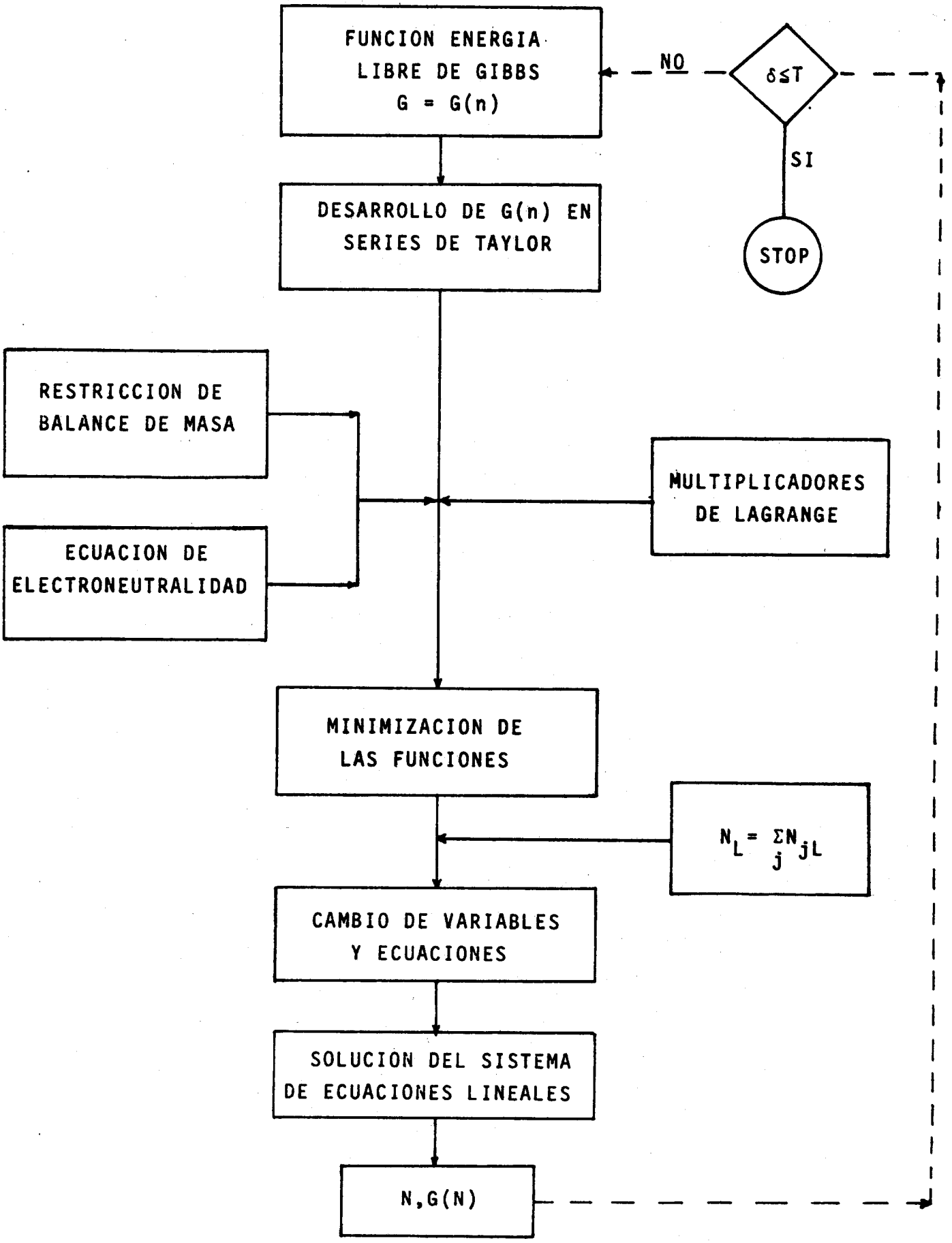
APENDICE A

PROCESO DE MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS

Error

An error occurred while processing this page. See the system log for more details.

FIG. 20 MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS



ferente presente en el sistema, y un multiplicador de Lagrange, π_e para introducir la restricción de electroneutralidad.

7. Tomando el número de fases igual a 2 (líquido y vapor) y el número de elementos diferentes (C,H,N,O,etc.) en el sistema y como resultado de las manipulaciones envueltas, después de hacer un cambio de variables, se obtiene un sistema de 3 + E ecuaciones lineales simultáneas, con igual número de incógnitas, siendo estas el número total de moles en la fase L, N_L y los multiplicadores de Lagrange π_k y π_e.
8. El sistema produce una nueva composición que representa una primera aproximación a la composición en la cual, la energía libre de Gibbs es mínima.
9. El procedimiento es repetido únicamente hasta que la diferencia entre los números de moles determinados y los supuestos sea menor que el criterio de convergencia elegido (δ).

El desarrollo matemático de este proceso es dado a continuación.

La ecuación (A-1) representa la función energía libre de Gibbs que será minimizada sujeta a las restricciones de balance de átomo:

$$b_k = \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} n_j^v + \sum_{j=1}^{c} m_{jk} n_j^L \qquad k=1,\ldots,E \qquad \text{(A-2)}$$

y la ecuación de electroneutralidad:

$$\sum_{j=c'+1}^{c} z_j n_j^L = 0 \qquad \text{(A-3)}$$

expansión en series de Taylor de la función de Gibbs:

$$Q\{N\} = G\{n\} + \sum_{j=1}^{c'} \frac{\partial G}{\partial n_j^v}(N_j^v - n_j^v)$$

$$+ \sum_{j=1}^{C} \frac{\partial G}{\partial n_j^L}(N_j^L - n_j^L)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{C'} \sum_{j'=1}^{C'} \frac{\partial^2 G}{\partial n_j^V \partial n_{j'}^V} (N_j^V - n_j^V)(N_{j'}^V - n_{j'}^V)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{C} \sum_{j'=1}^{C} \frac{\partial^2 G}{\partial n_j^L \partial n_{j'}^L} (N_j^L - n_j^L)(N_{j'}^L - n_{j'}^L) \qquad \text{(A-4)}$$

Aplicación de la técnica de los multiplicadores de Lagrange para integrar las restricciones:

$$F\{N\} = Q\{N\} + RT \sum_{k=1}^{E} \pi_k [b_k - \sum_{j=1}^{C'} m_{jk} N_j^V$$

$$- \sum_{j=1}^{C} m_{jk} N_j^L] - RT\pi_e \sum_{j=c'+1}^{C} z_j N_j^L \qquad \text{(A-5)}$$

Función objetivo por minimizar:

$$F\{N\} = G\{n\} + \sum_{j=1}^{C'} \mu_j^V (N_j^V - n_j^V) + \sum_{j=1}^{C} \mu_j^L (N_j^L - n_j^L)$$

$$+ \frac{1}{2} RT \sum_{j=1}^{C'} n_j^V \left(\frac{N_j^V}{n_j^V} - \frac{N_V}{n_V}\right)^2 + \frac{1}{2} RT \sum_{j=1}^{C} n_j^L \left(\frac{N_j^L}{n_j^L} - \frac{N_L}{n_L}\right)^2$$

$$+ RT \sum_{k=1}^{E} \pi_k (b_k - \sum_{j=1}^{C'} m_{jk} N_j^V - \sum_{j=1}^{C} m_{jk} N_j^L)$$

$$+ RT\pi_e \sum_{j=c'+1}^{C} z_j N_j^L \qquad \text{(A-6)}$$

para minimizar tenemos:

$$\frac{\partial F\{N\}}{\partial N_j^V} = \frac{\partial F\{N\}}{\partial N_j^L} = \frac{\partial F\{N\}}{\partial \pi_k} = \frac{\partial F\{N\}}{\partial \pi_e} = 0 \qquad \text{con } j=1,\ldots,C \quad k=1,\ldots,E \qquad \text{(A-7)}$$

Sistema de ecuaciones lineales por resolver:

$$\frac{\partial F\{N\}}{\partial N_j^V} = \mu_j^V + RT\left(\frac{N_j^V}{n_j^V} - \frac{N_V}{n_V}\right) - RT \sum_{k=1}^{E} \pi_k m_{jk} = 0 \qquad \text{(A-8)}$$

$$\frac{\partial F\{N\}}{\partial N_j^L} = \mu_j^L + RT\left(\frac{N_j^L}{n_j^L} - \frac{N_L}{n_L}\right) - RT \sum_{k=1}^{E} \pi_k m_{jk} - RT\pi_e z_j = 0 \quad \text{(A-9)}$$

$$\frac{\partial F\{N\}}{\partial \pi_k} = RT\left(b_k - \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} N_j^v - \sum_{j=1}^{c} m_{jk} N_j^L\right) = 0 \quad \text{(A-10)}$$

$$\frac{\partial F\{N\}}{\partial \pi_e} = RT \sum_{j=c'+1}^{c} z_j N_j^L = 0 \quad \text{(A-11)}$$

con las ecuaciones obtenidas al derivar la función F{N} y con las siguientes ecuaciones:

$$N_v = \sum_{j=1}^{c'} N_j^v \quad \text{(A-12)}$$

y

$$N_L = \sum_{j=1}^{c} N_j^L \quad \text{(A-13)}$$

realizamos un cambio de variables de la siguiente forma:

de las ecuaciones (A-8) y (A-9) tenemos:

$$N_j^v = n_j^v \left[- \frac{\mu_j^v\{n\}}{RT} + \frac{N_v}{n_v} + \sum_{k=1}^{E} \pi_k m_{jk}\right] \qquad j=1,\ldots,c' \quad \text{(A-14)}$$

y

$$N_j^L = n_j^L \left[- \frac{\mu_j^L\{n\}}{RT} + \frac{N_L}{n_L} + \sum_{k=1}^{E} \pi_k m_{jk} + \pi_e z_j\right] \qquad j=1,\ldots,c \quad \text{(A-15)}$$

Sustituyendo las ecuaciones (A-14) y (A-15) en las ecuaciones obtenidas al derivar la función F{N} y en las expresiones para N_v y N_L obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones (Fig. 21)

$$b_k + \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} n_j^v \mu_j^v + \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{c} m_{jk} n_j^L \mu_j^L$$
$$- \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} n_j^v \frac{N_v}{n_v} - \sum_{j=1}^{c} m_{jk} n_j^L \frac{N_L}{n_L} - \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} n_j^v \sum_{k=1}^{E} \pi_k m_{jk}$$
$$- \sum_{j=1}^{c} m_{jk} n_j^L \sum_{k=1}^{E} \pi_k m_{jk} - \sum_{j=1}^{c} m_{jk} n_j^L z_j \pi_e = 0; \qquad k=1,\ldots,E \quad \text{(A-16)}$$

$$-\frac{1}{RT}\sum_{j=c'+1}^{c} z_j n_j^L \mu_j^L + \sum_{j=c'+1}^{c} z_j n_j^L \sum_{k=1}^{E} \pi_k m_{jk}$$

$$+\sum_{j=c'+1}^{c} z_j^2 n_j^L \pi_e = 0 \qquad \text{(A-17)}$$

$$-\frac{1}{RT}\sum_{j=1}^{c'} n_j^v \mu_j^v + \sum_{j=1}^{c'} n_j^v \sum_{k=1}^{E} \pi_k m_{jk} = 0 \qquad \text{(A-18)}$$

$$-\frac{1}{RT}\sum_{j=1}^{c} n_j^L \mu_j^L + \sum_{j=1}^{c} n_j^L \sum_{k=1}^{E} \pi_k m_{jk} = 0 \qquad \text{(A-19)}$$

donde el número de ecuaciones es igual a 3 + E con las incógnitas N_v, N_L, π_e y π_k con k=1,...,E.

Resolviendo este sistema de ecuaciones dando las composiciones supuestas de n_j^v y n_j^L obtenemos las variables N_v, N_L, π_e y π_k y utilizando las ecuaciones (A-14) y (A-15) calculamos los números de moles N_j^v y N_j^L los cuales representan una primera aproximación a la composición en la cual, la energía libre de Gibbs es mínima. Ahora, estas N_j^v y N_j^L son utilizadas como las n_j^v y n_j^L y el procedimiento es repetido únicamente hasta que:

$$|N_j^v - n_j^v| < \delta = 1 \times 10^{-4} \qquad j=1,\ldots,c'$$

$$|N_j^L - n_j^L| < \delta = 1 \times 10^{-4} \qquad j=1,\ldots,c$$

FIG. 21 MATRIZ DE COEFICIENTES $B_{KK'} = \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} m_{jk'} n_j^v + \sum_{j=1}^{c} m_{jk} m_{jk'} n_j^L$

N_v/n_v	N_L/n_L	$\P_1 \cdots\cdots \P_E$	$\P_e$	CONSTANTES	
$\sum_{j=1}^{c'} m_{j1} n_j^v$	$\sum_{j=1}^{c} m_{j1} n_j^L$	$B_{11} \cdots\cdots B_{1E}$	$\sum_{j=c'+1}^{c} m_{j1} z_j n_j^L$	$b_1 + \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{c'} m_{j1} n_j^v \mu_j^v + \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{c} m_{j1} n_j^L \mu_j^L$	E ecuaciones
$\sum_{j=1}^{c'} m_{jE} n_j^v$	$\sum_{j=1}^{c} m_{jE} n_j^L$	$B_{E1} \cdots\cdots B_{EE}$	$\sum_{j=c'+1}^{c} m_{jE} z_j n_j^L$	$b_E + \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{c'} m_{jE} n_j^v \mu_j^v + \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{c} m_{jE} n_j^L \mu_j^L$	
		$\sum_{j=c'+1}^{c} m_{j1} z_j n_j^L \cdots \sum_{j=c'+1}^{c} m_{jE} z_j n_j^L$	$\sum_{j=c'+1}^{c} z_j^2 n_j^L$	$\frac{1}{RT} \sum_{j=c'+1}^{c} z_j n_j^L \mu_j^L$	1 ecuación
		$\sum_{j=1}^{c'} m_{j1} n_j^v \cdots\cdots \sum_{j=1}^{c'} m_{jE} n_j^v$ $\sum_{j=1}^{c} m_{j1} n_j^L \cdots\cdots \sum_{j=1}^{c} m_{jE} n_j^L$		$\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{c'} n_j^v \mu_j^v$ $\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{c} n_j^L \mu_j^L$	P=2 ecuaciones

APENDICE B

POTENCIAL QUIMICO EN EL ESTADO DE REFERENCIA

APENDICE B

POTENCIAL QUIMICO EN EL ESTADO DE REFERENCIA

El sistema de trabajo, está formado por tres tipos de componentes que son: el disolvente (agua), los solutos moleculares y los solutos iónicos; los estados de referencia elegidos para tales especies en este estudio son los siguientes:

a) Para el agua y especies moleculares existentes en la fase vapor, sus potenciales químicos en el estado de referencia son tomados como los potenciales químicos en el estado gas ideal a la temperatura del sistema y presión de una atmósfera.

b) En la fase acuosa existen tres tipos de componentes y el estado de referencia para cada uno de ellos es el siguiente:

   i) Para el disolvente (agua), es el potencial químico del agua en estado puro a la temperatura del sistema y presión de una atmósfera.

   ii) Para las especies iónicas y moleculares, es el potencial químico en una solución ideal hipotética ($\gamma_j^*=1$) a molalidad unidad, la temperatura del sistema y presión de una atmósfera.

Por convención, la consideración de que la energía libre de Gibbs de formación en el estado de referencia para las especies elementales es cero, permite tomar a $\mu_j^{o,V}$ y $\mu_j^{o,L}$ como $\Delta G_f^{o,V}$ y $\Delta G_f^{o,L}$ respectivamente, esto es, como la energía libre de formación del componente "j" a la temperatura del sistema y presión de una atmósfera.

B-I CALCULO DE LAS ENERGIAS LIBRES DE GIBBS DE FORMACION

A partir de la definición de energía libre de Gibbs: G= H-TS aplicada a una reacción química en el estado de referencia a temperatura constante para la formación de compuestos, se obtiene(fig.22):

$$\Delta G^{\circ}_{f_T} = \Delta H^{\circ}_{f_T} - T\Delta S^{\circ}_{f_T} \qquad (B\text{-}1)$$

donde las entalpías estándar de formación se calculan mediante la expresión (11,67):

$$\Delta H^{\circ}_{f_T} = \Delta H^{\circ}_{f_{298}} + [H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298}]_{comp.} - [H^{\circ}_{i_T} - H^{\circ}_{i_{298}}]_{elem.} \qquad (B\text{-}2)$$

Las entropías de formación para el estado de referencia a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta S^{\circ}_{f_T} = S^{\circ}_{T_{comp.}} - \sum_{i=1}^{n} \nu_i S^{\circ}_{i_{T_{elem.}}} \qquad (B\text{-}3)$$

Estas ecuaciones son válidas tanto para las especies iónicas como para las moleculares; los términos particulares que les corresponden a cada una de ellas se obtienen en la siguiente forma:

$$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = \int_{298}^{T} C_p dT \qquad (B\text{-}4)$$

por otro lado:

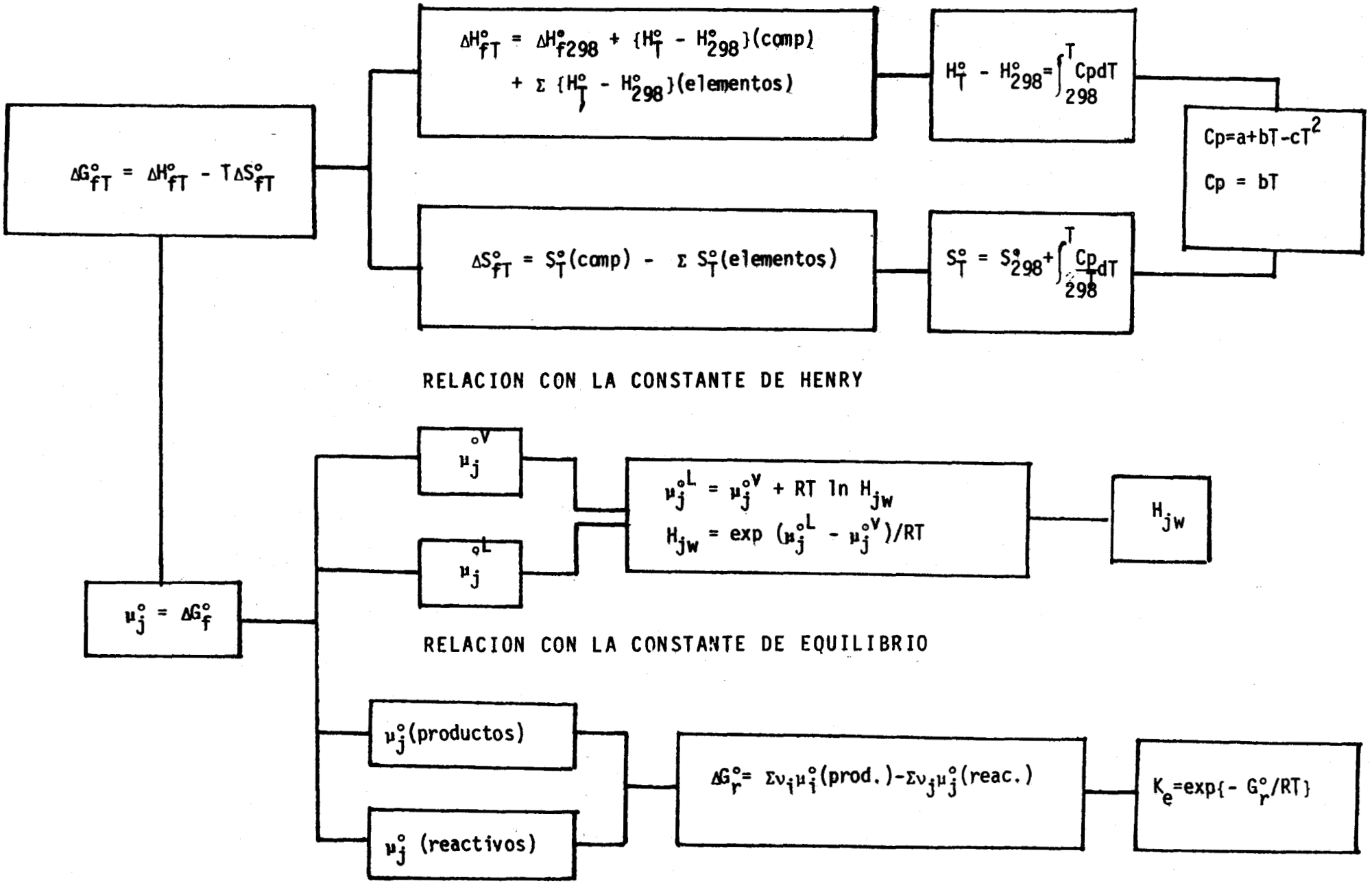
$$S^{\circ}_T = S^{\circ}_{298} + \int_{298}^{T} \frac{C_p dT}{T} \qquad (B\text{-}5)$$

la capacidad calorífica es calculada bajo las siguientes consideraciones:

para gases y elementos puros se tiene:

$$C_p = a + bT - cT^{-2} \qquad (B\text{-}6)$$

FIG. 22 CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE FORMACION



para los iones presentes en la fase líquida, se utiliza la ecuación:

$$C_p = bT \qquad (B\text{-}7)$$

las constantes a,b y c para las especies correspondientes son obtenidas de las tablas 46 a 48.

Realizando las sustituciones e integraciones correspondientes, se obtiene para la ecuación (B-1):

$$\Delta G^\circ f_{T_{comp.}} = \Delta H^\circ f_{298_{comp.}} + a_{comp.}(T-298) + \frac{b_{comp}}{2}(T^2 - 298^2)$$
$$+ c_{comp.}(T^{-1} - 298^{-1}) - \sum_{i=1}^{n} \nu_i [a_{elem}(T-298) + \frac{b_{elem}}{2}(T^2 - 298^2)$$
$$+ c_{elem}(T^{-1} - 298^{-1})] - T\{S^\circ_{298_{comp}} + a_{comp} \ln\frac{T}{298}$$
$$+ b_{comp}(T-298) + \frac{c_{comp}}{2}(T^{-2} - 298^{-2}) - \sum_{i=1}^{n} \nu_i [S^\circ_{298_{elem}} +$$
$$+ a_{elem} \ln\frac{T}{298} + b_{elem}(T-298) + \frac{c_{elem}}{2}(T^{-2} - 298^{-2})]\} \qquad (B\text{-}8)$$

que corresponde a la energía libre de Gibbs de formación en el estado gas ideal a la temperatura T, aplicable a cada una de las especies moleculares presentes en el sistema.

En cuanto los iones que se forman, tal evaluación está dada por:

$$\Delta G^\circ f_{T_{ión}} = \Delta H^\circ f_{T_{ión}} + \sum_{i=1}^{n} \nu_i \left[\frac{b_{ion}}{2}(T^2 - 298^2)\right] -$$
$$\sum_{i=1}^{n} \nu_i [a_{elem}(T - 298) + \frac{b_{elem}}{2}(T^2 - 298^2) +$$
$$c_{elem}(T^{-1} - 298^{-1})] - T\{S^\circ_{298_{ion}} + b_{ion}(T - 298) -$$

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_i [S^\circ_{298_{elem}} + a_{elem} \ln\frac{T}{298} + b_{elem} (T-298) + \frac{c_{elem}}{2}$$

$$(T^{-2} - 298^{-2})]\} \qquad \text{(B-9)}$$

Para estas dos últimas ecuaciones, las diferencias de entropías en el estado de referencia a 298°K: $S^\circ_{298_{comp}} - \sum_{i=1}^{n} \nu_i S^\circ_{i_{298_{elem}}}$ y $S^\circ_{298_{ion}} - \sum_{i=1}^{n} \nu_i S^\circ_{i_{298_{elem}}}$ corresponden a sus respectivas $\Delta S^\circ_{f_{298_{comp}}}$ y $\Delta S^\circ_{f_{298_{ion}}}$, donde, para ambos casos se calculan a partir de (B-1) como:

$$\Delta S^\circ_{f_{298}} = \frac{\Delta H^\circ_{298} - \Delta G^\circ_{f\ 298}}{298} \qquad \text{(B-10)}$$

los datos $\Delta H^\circ_{f_{298}}$ y $\Delta G^\circ_{f_{298}}$ se tabulan en las tablas 47 y 48 .

TABLA No. 46

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE SUSTANCIAS INORGANICAS EN EL ESTADO GAS IDEAL (67)

COMPUESTO	ΔH°_{f298}	ΔG°_{f298}	$C_p = a + bTX10^{-3} - CT^{-2}X10^{5}$		
			a	b	c
H_2O	-57.796	-54.634	7.30	2.46	0.0
NH_3	-11.02	- 3.94	7.11	6.00	0.37
CO_2	-94.051	-94.255	10.57	2.10	2.06
H_2S	- 4.93	- 8.02	7.81	2.96	0.46
SO_2	-70.944	-71.748	11.04	1.88	1.84

TABLA No. 47

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LOS ELEMENTOS EN SU ESTADO DE REFERENCIA (67)

ELEMENTO	$C_p = a + bTX10^{-3} - CT^{-2}X10^{5}$		
	a	b	c
$C_{(s)}$	4.03	1.14	2.04
$H_{2(g)}$	6.52	0.78	-0.12
$O_{2(g)}$	7.16	1.00	0.40
$N_{2(g)}$	6.83	0.90	0.12
$S_{(s)}$	3.58	6.24	0.00

TABLA No. 48

PROPIEDADES TERMIDINAMICAS DE SUSTANCIAS INORGANICAS EN SOLUCION ACUOSA (67)

COMPUESTO	Kcal/mol ΔH°_{f298}	Kcal/mol ΔG°_{f298}	$C_p = a + bT\times10^{-3} - CT^{-2}\times10^{5}$ a	b	c
H_2O	-68.35	-56.687	12.65	11.38	1.73
CO_2	-95.90	-92.20		106	
H_2S	- 9.50	- 6.66		106	
SO_2	-77.194	-71.871		84	
ION					
NH_4^+	-31.67	-18.82		64.1	
HCO_3^-	-165.39	-140.26		-29.6	
CO_3^{-2}	-164.84	-126.47		- 200	
HS^-	- 4.2	- 2.88		- 113	
S^{-2}	7.9	20.50		- 321	
HSO_3^-	-149.67	-126.15		36	
SO_3^{-2}	-431.9	-116.3		- 215	
OH^-	- 54.97	- 37.594		- 110	

B-II RELACION DE $\Delta G°_f(\mu°)$ CON LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Para un sistema en el cual se está realizando una reacción química de la forma:

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD \qquad (B\text{-}11)$$

el cambio de energía libre de Gibbs se expresa por (15)

$$\Delta G = \Delta G°_r + RT \ln \frac{a_C^c \; a_D^d}{a_A^a \; a_B^b} \qquad (B\text{-}12)$$

donde las "a" representan las actividades respectivas de los reactivos A,B y los productos C,D; los exponentes a,b,c y d corresponden a los coeficientes estequiométricos de las especies químicas.

La relación de actividades, varía en función de las concentraciones de las especies químicas existentes en el medio, pero, cuando estas llegan a un estado de equilibrio, se cumple la condición:

$$K = \frac{a_C^c \; a_D^d}{a_A^a \; a_B^b} \qquad (B\text{-}13)$$

donde K es la constante de equilibrio; además en dicho estado:

$$\Delta G = 0 \qquad (B\text{-}14)$$

por lo tanto, la ec. (C-12) resulta ser:

$$\log_{10} K_p = - \frac{\Delta G°_r}{2.302585 \; RT} \qquad (B\text{-}15)$$

lo cual dá lugar a que:

$$K_p = 10^{\left[- \frac{\Delta G°_r}{2.302585 \; RT}\right]} \qquad (B\text{-}16)$$

Esta ecuación permite que a partir de la evaluación de $\Delta G°_r$, sea posible el cálculo de la constante de equilibrio K, o viceversa.

Por otro lado, en base a la expresión de energía libre de Gibbs en el estado de referencia para una reacción química:

$$\Delta G°_r = \left[\sum_{i=1}^{n} \nu_i \Delta G°_{i_f}\right]_{prod} - \left[\sum_{j=1}^{n} \nu_j \Delta G°_{j_f}\right]_{react} \qquad \text{(B-17)}$$

al tener datos de $\Delta G°_r$ y $\Delta G°_f$ ya sea para los productos o los reactivos (i o j), mediante las ecuaciones correspondientes (B-8) o (B-9), se puede obtener el valor de la energía libre de Gibbs en el estado de referencia restante.

B-III RELACION DE ΔG°_f (μ°) CON LA CONSTANTE DE HENRY

Cuando un sistema de dos fases se encuentra a la misma temperatura (T) y presión (P), la condición de equilibrio se satisface cuando el potencial químico de cada especie química es el mismo en ambas fases, es decir:

$$\mu_j^V = \mu_j^L \qquad j=1,\ldots,c' \quad \text{(B-18)}$$

donde, de las ecuaciones (17) y (18) resulta:

$$\mu_j^V = \mu_j^{\circ V} + RT \ln y_j \phi_j P \qquad \text{(B-19)}$$

y para la fase líquida:

$$\mu_j^L = \mu_j^{\circ L} + RT \ln m_j \gamma_j \qquad j=2,\ldots,c' \quad \text{(B-20)}$$

igualando estas dos últimas expresiones para cumplir con (B-18) se obtiene:

$$\mu_j^{\circ L} + RT \ln m_j \gamma_j = \mu_j^{\circ V} + RT \ln y_j \phi_j P \qquad \text{(B-21)}$$

y de ahí:

$$\mu_j^{\circ L} - \mu_j^{\circ V} = RT \ln \frac{y_j \phi_j P}{m_j \gamma_j} \qquad \text{(B-22)}$$

excluyendo especies iónicas y disolvente (agua), para considerar sólo las especies moleculares (NH_3, H_2S, SO_2, CO_2), si la concentración de estas tiende a cero, se cumplen las siguientes condiciones:

$$\text{cuando } m_j \to 0 \quad \begin{cases} \gamma_j \to 1 \\ H_{jw} = \lim\limits_{m \to 0} \dfrac{y_j \phi_j P}{m_j} \end{cases} \qquad j=2,\ldots,c' \quad \text{(B-23)}$$

por tanto, la ecuación (B-22) se convierte en:

$$\mu_j^{\circ L} = \mu_j^{\circ V} + RT \ln H_{jw} \qquad j=2,\ldots,c' \quad \text{(B-24)}$$

o bien:

$$H_{jw} = e^{\left[\frac{1}{RT}\ \mu_j^{oL} - \mu_j^{oV}\right]} \qquad j=2,\ldots,c' \quad \text{(B-25)}$$

Lo que conduce finalmente, a que, al tener datos de ambos potenciales químicos en el estado de referencia, pueda obtenerse el valor de la constante de Henry para cada componente; o bien, al tener datos de dicha constante y de alguno de estos potenciales, se pueda obtener el valór del otro potencial químico.

APENDICE C

DETERMINACION DEL RANGO DE LA MATRIZ DE ATOMOS Y EL NUMERO DE REACCIONES DE IONIZACION INDEPENDIENTES

APENDICE C

DETERMINACION DEL RANGO DE LA MATRIZ DE ATOMOS Y EL NUMERO DE REACCIONES DE IONIZACION INDEPENDIENTES

Dada la composición inicial del sistema, escogemos las principales especies presentes en el sistema al equilibrio, la selección es a priori por un razonable análisis de cuales son las probables para estar presentes. La selección por supuesto varía con la temperatura, presión y alimentación seleccionada.

Para el sistema amonfaco-agua las especies seleccionadas para estar presentes al equilibrio son:

$$H_2O,\ NH_3,\ NH_4^+,\ OH^-,\ H^+$$

El número de componentes independientes usualmente puede ser tomado igual al número de elementos químicos diferentes presentes en el sistema de reacción. Aunque el número de componentes nunca puede ser más grande que el número de elementos químicos, en ocasiones puede ser menor.

El criterio analítico general para determinar el número de componentes independientes, se desarrolla en el siguiente proceso:

Construir una tabla de doble entrada, colocando en la columna cabecera los elementos químicos presentes en el sistema y enlistar las diferentes especies en la columna de la derecha. Para el sistema amonfaco-agua resulta lo siguiente:

	N	O	H
H_2O	0	1	2
NH_3	1	0	3
NH_4^+	1	0	4
OH^-	0	1	1
H^+	0	0	1

Las entradas, son los subíndices de cada uno de los elementos en las diferentes fórmulas químicas de los constituyentes del sistema. El número de componentes independientes en el sistema, es igual al orden del determinante diferente de cero más grande que pueda ser escrito de la tabla. Considerando la tabla como una matriz, el número de componentes independientes es igual al rango de esta matriz. Obviamente se empezará con determianantes de orden igual al número de columnas (elementos químicos), usando el total de columnas y un número igual de renglones cualesquiera.

Para el sistema amoníaco-agua en el cual tenemos cinco especies químicas y tres elementos químicos diferentes, partimos de una matriz de tres por tres obteniéndose lo siguiente:

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & 3 \\ 1 & 0 & 4 \end{vmatrix} = -1 \begin{vmatrix} 1 & 3 \\ 1 & 4 \end{vmatrix} + 0 \begin{vmatrix} 0 & 2 \\ 1 & 4 \end{vmatrix} - 0 \begin{vmatrix} 0 & 2 \\ 1 & 3 \end{vmatrix} = -1$$

por lo tanto, el rango de la matriz de átomos es igual a tres, esto es:

$$\rho = 3$$

Ya que el número de especies químicas presentes en el sistema amoníaco-agua es igual a cinco y el rango de la matriz de átomos es igual a tres, obtenemos que en el sistema debe de haber sólo dos reacciónes de ionización independientes, esto es:

$$R = c - \rho = 5 - 3 = 2$$

Las reacciones químicas que se proponen son las siguientes:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \qquad (C\text{-}1)$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad (C\text{-}2)$$

Considerando únicamente lo referente a la fase acuosa, las restricciones de balance de masa y electroneutralidad serían las siguientes:

$$c_{NH_3} = m_{NH_3} + m_{NH_4^+} \qquad (C-3)$$

$$m_{NH_4^+} + m_{H^+} = m_{OH^-} \qquad (C-4)$$

Si utilizamos las restricciones de balance de átomo y ecuación de electrcneutralidad, tendríamos lo siguiente:

$$b_N = n^i_{NH_3} = n^f_{NH_3} + n^f_{NH_4^+} \qquad (C-5)$$

$$b_O = n^i_{H_2O} = n^f_{H_2O} + n^f_{OH^-} \qquad (C-6)$$

$$b_H = 3n^i_{NH_3} + 2n^i_{H_2O} = 3n^f_{NH_3} + 2n^f_{H_2O} + 4n^f_{NH_4^+} + n^f_{OH^-} + n^f_{H^+} \qquad (C-7)$$

$$(+1)n^f_{NH_4^+} + (+1)n^f_{H^+} + (-1)n^f_{OH^-} = 0 \qquad (C-8)$$

Si consideramos que todas las especies se encuentran en la misma solución, es completamente equivalente hablar de molalidad, molaridad o número de moles, ya que es un factor lo que hace la diferencia entre ellas. Debido a esto la ecuación (C-3) es equivalente a la ecuación (C-5).

Por otro lado, si las ecuaciones (C-5) y (C-6) las sustituimos en la ecuación (C-7), obtenemos:

$$3n^f_{NH_3} + 3n^f_{NH_4^+} + 2n^f_{H_2O} + 2n^f_{OH^-} = 3n^f_{NH_3} + 2n^f_{H_2O} + 4n^f_{NH_4^+} + n^f_{OH^-} + n^f_{H^+} \qquad (C-9)$$

esta última ecuación se reduce a:

$$n^f_{OH^-} = n^f_{NH_4^+} + n^f_{H^+} \qquad (C-10)$$

la cual es igual a la ecuación (C-8) y es equivalente a la ecuación (C-4) por lo mencionado anteriormente.

De este desarrollo realizado, podemos concluir principalmente dos cosas: uno, que la introducción de las restricciones de balance de átomos y de electroneutralidad utilizadas en el criterio de minimización de la energía libre de Gibbs, es equivalente a la introducción de las restricciones de balance de masa y electroneutralidad usadas convencionalmente. Y dos, que para este sistema amoníaco-agua hay dependencia lineal entre las restricciones, ya que a partir de las restricciones del balance de átomos podemos llegar a la ecuación de electroneutralidad. Debido a esto la ecuación de electroneutralidad no es considerada para la solución de este sistema.

SIMBOLOGIA

a_{nm} = Parametro de interacción de grupos.

A_k = Area de superficie de grupos de Vander Waals

A = $ap/R^2\ T^2$

a_w = Actividad del agua

A_1-A_4 = Constantes de la ecuación

A_ϕ = Parámetro de Debye-Huckel, ecuación

a^b_{jf} = Actividad de la especie j en una mezcla binaria con la especie m

A_j = Parámetro de la ecuación

a_j = Actividad de la especie j en una fase multicomponente

b_k = Número de moles del elemento k

B_j = Parámetro de la ecuación

B_{j1}, B_{j2}, B_{j3}, B_{j4} = Parámetros de la ecuación

Bij = Segundo coeficiente virial caracterizando la interacción entre el par de moléculas "j" e "i"

B = Segundo coeficiente virial, bP/RT

B* = Segundo coeficiente virial reducido ($=BP_c/RT_c$)

B_{ww} = Segundo coeficiente virial caracterizando la interacción entre dos moléculas de agua

c = Número de especies químicas

c' = Número de especies químicas excluyendo iones

C = Concentración estequiométrica

C_j = Parámetro de la ecuación

C_p = Capacidad calorífica

E = Número de elementos

E_j = Parámetro de la ecuación

f_{jL} = Fugacidad del componente j en la fase L a la T y P del sistema

f_j^v = Fugacidad de la especie "j" en la fase vapor

f_j^L = Fugacidad de la especie "j" en la fase líquida

f_w^L = Fugacidad del agua en la fase líquida

f_w^o = Fugacidad del agua en el estado de referencia

f_j^o = Fugacidad del componente j puro en la fase líquida a T y P del sistema

F = Función objetivo no restringida

F_j = Parámetro de la ecuación

G = Energía libre de Gibbs total

$G_{p1\ p2}$ = Energía libre de Gibbs después de la formación de las fases prueba p1 y p2

H = Entalpia

H_{jw} = Constante de Henry, atm-kg/mol

$H_{jw}(P)$ = Constante de Henry, del soluto molecular "j" a la presión P

$H_{jw}(P^s)$ = Constante de Henry evaluada a la presión de saturación

I = Fuerza iónica = $1/2\ \Sigma Z_i^2\ m_i$

K_{ji} = Constante de interacción

K_b = Constante de disociación de equilibrio

K_p = Constante de equilibrio

L_j = Definido por la ec. 99

m_j = Molalidad de la especie "j", moles de j/kg de agua

m_{jk} = Número de moles del elemento "k" en la especie "j"

M_w = Peso molecular del agua, 0.018 kg/mol

n_j^t = Moles totales del compuesto j en el sistema

n_j^v = Número de moles supuestos de la especie j en la fase vapor

n_j^L = Número de moles supuestos de la especie j en la fase líquida

n_{jL} = Moles del compuesto j en la fase L

n = Número de moles; vector supuesto para los moles del compuesto j en la fase L

n_j^c = Moles de la especie condensada j

N = Número de moles después de la iteración del método de Newton

N_j^V = Número de moles determinados de la especie j en la fase vapor

N_j^L = Número de moles determinados de la especie j en la fase líquida

N_V = Número de moles totales en la fase vapor

N_L = Número de moles totales en la fase líquida

P = Presión; número de fases en la mezcla (vapor, líquido, o solido)

P_w^s = Presión de saturación del agua a la temperatura del sistema

P_c = Presión crítica

P_{cw} = Presión crítica del agua

q_1 = Parametro estructural definido por la ec. 102

Q = Aproximación cuadrática de la energía libre de Gibbs

Q_k = Parametro de área de grupo en la molécula k

$\bar{R}$ = Radio de giro, A

R_k = Parametro de volúmen de grupo en la molécula k

R = Constante universal de los gases

r_1 = Parametro estructural definido por la ec. 102

S = Entropia; número de especies condensadas, se presentan en unicamente una fase pura, son normalmente solidos y no se distribuyen entre otras fases.

T = Temperatura absoluta

T_c = Temperatura crítica

T_r = Temperatura reducida ($T_r = T/T_c$)

T_{cw} = Temperatura crítica del agua

u_{ji} , u_{ii} = Es una medida de la energía de interacción entre dos grupos i e i

V_k = Volumen de grupo de Van Der Waals

v = Volumen molar

V = Volumen

v_j = Volumen molar parcial del componente j

V_c = Volumen crítico

$\bar{V}_w$ = Volumen molar parcial del agua

$\bar{V}_j^{\infty}$ = Volumen molar parcial del soluto molécular a dilución infinita

w = Factor Acentrico

X_{jL} = Fracción mol de la especie j en la fase L

y_{jL} = Fracción mol de la especie molécular j en la fase L

Z_j = Carga iónica de la especie j

Z_w = Constante característica del agua, 0.2338

Z = Factor de compresibilidad (=Pv/RT); número de coordinación

SIMBOLOS GRIEGOS

$\beta_{ji}^{(\circ)}$, $\beta_{ji}^{(1)}$	=	Parámetros de interacción binaria
δ	=	Límite de tolerancia
Δ	=	Vector que define la dirección buscada
ΔG	=	Variación de la energía libre de Gibbs
$\Delta G_f^{\circ V}$, ΔG_j^f	=	Energía libre de formación en el estado gas ideal a la presión de una atmósfera y temperatura del sistema
$\Delta G_f^{\circ L}$	=	Energía libre de formación en el estado solución ideal hipotéeica ($*_j$=1) a molalidad unidad, temperatura del sistema y presión de -- 1 atm.
ϕ_j^V	=	Coeficiente de fugacidad de la especie j en la fase vapor
ϕ_{jL}	=	Coeficiente de fugacidad de la especie j en la fase L
ϕ_w^s	=	Coeficiente de fugacidad del agua en el estado de saturación
Φ	=	Factor de polaridad
$\nu_k^{(i)}$	=	Número de grupos de tipo K en la molecula i
ν	=	Coeficiente estequimétrico
$\P_k, \P_e, \P_j$	=	Multiplicadores de Lagrange
ρ	=	Rango de la matríz átomo: densidad del agua líquida a la temperatura del sistema
μ_j	=	Potencial químico de la especie j
μ_j°	=	Potencial químico de la especie j en el estado de referencia
μ_w^L	=	Potencial químico del agua en la fase líquida

μ_w^o	=	Potencial químico del agua en el estado de referencia
γ_j	=	Coeficiente de actividad molal
γ_{jL}	=	Coeficiente de actividad del compuesto j en la fase L
τ_{ij}	=	Parametro binario de la ecuación NRTL
Σ	=	Sumatoria
Θ	=	Fracción de área promedio
Φ	=	Fracción de segmento promedio
Γ_k	=	Coeficiente de actividad residual de grupo
ψ_{mk}	=	Definida por la ec. (109)

SUBINDICES

c = Crítica; número de especies químicas

f = Denota formación de las especies a partir de sus elementos

i, j, j' = Especies o componentes

k = Número de elemento, solvente

L = Fase líquida; fase (vapor, líquido)

m = Especie en la fase fuente con la mayor actividad

m' = Especie en la fase fuente con la mayor a_{jf}^{b}

P_1, P_1, P_2 = Fases prueba

r = Reducida; reacción química, especie química

V = Fase vapor

W = Agua

SUPERINDICES

b = Mezcla binaria

c = Especie condensada, combinatorial

E = Exceso

i = Inicial

id = Ideal

f = Final

F = Fase fuente

L = Fase líquida

v = Fase vapor

° = Estado de referencia

* = Convención asimétrica; forma reducida; menor energía

R = Residual

s = Saturación

t = Total

∞ = Dilución infinita; infinito, límite superior de una integral

q = Número de iteraciones

Pr = Presión de referencia

P = Presión

BIBLIOGRAFIA

1.- Smith, J. M. y Van Ness, H. C.
"Introduction to Chemical Engeenering Thermodynamics"
Mc Graw-Hill, Book, Co. E. E. U. U. (1975).

2.- Prausnitz, M. J.
"Molecular Thermodynamics Of Fluid-Phase Equilibria"
Prentice-Hall, E.E.U.U. (1969).

3.- King, M. B.
"Phase Equilibrium In Mixtures"
Pergamon Press, Hungria (1969).

4.- Perry, R. H. y Chilton, C. H.
"Chemical Engeenering Hanbook"
5th. Edition, Mc. Graw-Hill, Book, Co. E.E.U.U. (1973).

5.- Null, R. H.
"Phase Equiubrium In Process Design"
Wiley-Interscience, E.E.U.U. 91970).

6.- Prausnitz, M. J., Anderson, F. T., Grens, A. E., Eckert, A. C., Hshem, R. y O'Connell, P. J.
"Conputer Calculations For Multicomponent Vapor-Liquid And -- Liquid-Liquid equilibria"
Prentice-Hall, Inc., E.E.U.U. (1980).

7.- Ayres, H. G.
"Analisis Quimico Cuantitativo"
Harla, México (1970).

8.- Gautam, R. y Seider, W. D.
"Computation Of Phase And Chemical Equilibrium; Part I. Local And Constrained Minima In Gibbs Free Energy"
Aiche J. 25(2), 991(1979).

9.- Gautam, R. y Seider, W.D.
"Computation Of Phase And Chemical Equilibrium, Part II. Phase-Splitting"
Riche J. 25(2), 999(1979).

10.- Castillo, J. y Grossmann, I. E.
"Computation Of Phase And Chemical Equilibria"
Comp. And Chem. Eng. 5, 99(1981).

11.- Stull, D., Westrum, E. y Sinde, G.
"The Chemical Thermodynamics Of Organic Compounds"
John Willey y Sons, E.E.U.U. (1969).

12.- Jenson, G. V.
"Metodos Matemáticos en Ingenieria Química"
Ed. Alhambra, E.E.U.U. (1969).

13.- Salas, S.
"Calculo de una y varias variables"
Tomo II, Ed. White, México.

14.- Oliver, R. C., Stephanov, S. E. y Baier, R. W.
"Calculating Free-Energy Minimization"
Chem. Engng. 69, 121 (1962).

15.- Balziser, R. E., Samuels, M. R. y Eliassen, J. D.
"Chemical Engineering Thermodynamics"
Prentice-Hall.

16.- Prausnitz, J. M., Eckert, C. A., Orye, R. V. y O'Conell, J. P.
"Computer Calculations For Multicomponent Vapour-Liquid -- Equilibria"
Prentice-Hall, Inc., E.E.U.U. (1967).

17.- Wichterle, I.
"High Pressure Vapour-Liquid Equilibrium. III"
Fluid Phase Equilibria, 1, 305 (1977/1978).

18.- Beattie, J. A.
Chem. Rev. 44, 141 (1949).

19.- Redlich, O. y Kwong, J. N. S.
Chem. Rev. 44, 233 (1949).

20.- Sánchez, J. S. y Leiva, M. A.
Rev. Inst. Méx. Pet. 12(2), 24(1980).

21.- Soave, G.
"Equilibriun Constrants From a Modified Redlich-Kwong Equation Of State"
Chem. Eng. Sci. 27, 1197 (1972).

22.- Peng, D. Y. y Robinson, D. B.
"A New Two-Constant Equation Of State"
Ind. Eng. Chem. Fundam. 15(1), 59(1976).

23.- Oellbich, L., Plocker, U., Prausnitz, J.M. y Knapp, H.
Int. Chem. Eng. 21,1 (1981).

24.- Stanley, M. Walas
"Phase Equilibria In Chemical Engineering"
Butterworth Publishers, E.E.U.U. (1985).

25.- Abrams, D. S. y Prausnitz, J. M.
"Statistical Thermodynamics Of Liquid Mixtures: A New Expresion For The Excess Gibbs Energy Of Partly Or Completely Miscible -- Systems"
Aiche J. 21, 116 (1975).

26.- Bondi, A.
"Physical Properties Of Molecular Crystals, Liquids And Glasses"
Wiley, New York (1968).

27.- Munjal, S., Muthu, O., Khurma, J. R. y Smith, B. D.
"Constants For Selected Activity Coeficient Correlations For 103 New Vle Data Sets"
Fluid Phase Equilibria 12, 51 (1983).

28.- Anderson, T.F. y Prausnitz, J. M.
"Application Of The Uniquac Equation To Calculation Of Multi-Component Phase Equilibria. 1. Vapor-Liquid Equilibria"
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17(4), 552 (1978).

29.- Anderson, T. F. y Prausnitz, J. M.
"Application Of The Uniquac Equation To Calculation Of Multi-Component Phase Equilibria. 2. Liquid-Liquid Equilibria"
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17(4), 561 (1978).

30.- Fredenslund, A., Jones, R.L. y Prausnitz, J.M.
Aiche J. 21, 1086 (1975).

31.- Fredenslund, A., Gmehling, J., y Rasmussen, P.
"Vapor-Liquid Equilibria Using Unifac: A Group Contribution Method"
Elsevier, 1977.

32.- Fredenslund, A., Gmehling, J., Michelson, M. L., Rasmussen, P. y Prausnitz, J. M.
Aiche j. 16,450 (1977).

33.- Jorgensen, S.S., Kolbe, B., Gmehling, J., y Rasmussen, P.
"Vapor-Liquid Equilibria By Unifac Group Contribution. Revi--sion And Estension"
Ind. Eng. Process Des. Dev. 18(4), 714 (1979).

34.- Gmehling, J., Rasmussen, P., y Fredenslund, A.
"Vapor-Liquid Equilibria By unifac Group Contribution. Revi--sion And Extension. 2"
Ind. Eng. Ghem. Process Des. Dev. 21, 118 (1982).

35.- Almeida, E., Gmehling, J., Weidlich, H., y Rasmussen, P.
"Vapor-Liquid Equilibria By Unifac Group Contribution. Revi--sion And Extension. 3"
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 22, 676 (1983)

36.- Georgeton, G.K., y Sommerfeld, J. T.
"Estimating Vapor-Liquid Equilibria With Unifac"
Chem. Eng. Oct. 17, 61(1983).

37.- Magnussen, T., Rasmussen, P., y Fredenslund, A.
"Unifac Parameter Table For Prediction Of Liquid-Liquid Equilibria"
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20, 331 (1981).

38.- Renon, H. y Prausnitz, J. M.
"Local Compositions In Thermodynamic Excess Functions For Liquid Mixtures"
Aiche J. 14(1), 135 (1968).

39.- Cholinski, J., Palczewka-Tulinska, M., Szafranska, A. y --
Wyrzykowskastankiewicz
"A New Method Of Parameter Adiusthemt And Diagnostic Checks--

On Gamma Models Used In Vapor-Liquid Equilibrium Calculations"
Chem. Eng. Sci. 36, 173 (1981).

40.- Marina, J. M., y Dimitrios P. Tassios
"Effective Local Compositions In Phase Equilibrium Correla -- tions"
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 12(1), 67 (1963).

41.- Huron, M.J., Vidal, J., y Asselineau, L.
"Predicting NRTL Parameters For Binary Hydrocarbon Mixtures For Calculating Liquid-Vapor Equilibriums Of Multicomponent Systems"
Chem. Eng. Sci. 31, 443 (1976).

42.- Heidemann, R.A., y Mandhane, J. M.
"Some Properties Of The NRTL Equation In Correlating Liquid-Liquid Equilibria Data"
Chem. Eng. Sci. 28, 1213 (1973).

43.- Sanderson, R.V. y Chien, H. H.
"Simultaneous Chemical And Phase Equilibrium Calculation"
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 12,1(1973).

44.- George, B. Broun, L.P., Farmer, C. H., Bothod, P. y Manning, F.S.
"Computation Of Multicomponent Multiphase Equiubrium"
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 15,3 (1973).

45.- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., y Sherwood, T. K.
"The Properties Of Gases And Liquids"
3rd. Edn. Mc. Graw-Hill, New York (1976).

46.- Soares, M. E., Medina, A. G., Mc Derhott, C., y Ashton, N.
"Three Phase Flash Calculations Using Free Energy Minimiza -- tion"
Chem. Eng. Sci. 37(4), 521(1982).

47.- Dluzniewski, J. H., y Adler, S. B.
"Calculation Of Complex Reaction And/Or Phase Equilibria Problems"
I. Chem. E. Sympos. Series Nº 35, Int. Chem. Eng. (London), 4,21 (1972).

48.- George, B.
Ph.D. Thesis, The University Of Tulsa (1973).

49.- Beycmok, M. R.
"Aqueous Wastes From Petroleum And Petrochemical Plants"
Wiley, London, 1967

50.- Gantz, R. G.
Oil Gas J. 73(20), 80 (1975).

51.- Edwards, T. J., Mavrer, G., Newman, J. y Prausnitz, J.M.
"Vapor-Liquid Equilibria In Multicomponen aqueous Solutions Of Volatile Weak Electrolytes"
Aiche J. 24(6), 966 (1978).

52.- Edward, T. J.
"Thermodynamics Of Aqueous Soutions Containning One Of More Weak Electrolytes"
M.S. Thesis, Univ. Of California, Berkeley (1974).

53.- Edwards, T. J., Neuman, J. y Prausnitz, J.M.
"Thermodynamics Of Aqueous Solutions Containing Volatile Weak Electrolytes"
Aiche J. 21(2), 248 (1975)

54.- Cruz, Jol., y Renon, H.
"A New Thermodynamic Representation Of Binary Electrolyte -- Solutions Nonideality In The Whole Range Of Concentrations"
Aiche J. 24 (5), 817 (1978).

55.- Pitzer, K. S.
"Thermodynamics Of Electrolytes. I. Theoretical Basis And General Equations"
The Journal Of Physical Chemistry, 77(2), 268 (1973).

56.- Gautam, R. y Seider, W. D.
"Computation Of Phase And Chemical Equilibrium. Part. III. -- Electrolytic Solutions"
Aiche J. 25(6), 1006 (1976).

57.- Strang, G.
"Linear Algebra And Its Applications"
Academic Press, New York (1976)

58.- Spencer, S. y Adler, S.
J. Chem. Eng. Data 23,82(1978).

59.- Bromley, L. A.
"Aproximate Individual Ion Values Of /3 (OR B) In Extended Debye-Huckel Theory For Uni-Univalent Aqueous Solutions At 298.15K"
J. Chem. Thermo. 4,669 (1972).

60.- Bronsted, J. N.
"Studies On Solubility IV"
J. AM. Chem. Soc. 44, 877 (1922).
"The Individual Thermodynamic Properties Of Ions"
Ibid. 45, 2898 (1923).

61.- Pitzer, D. S. y Mayorga, G.
"Thermodynamics Of Electrolites II"
J. Phys. Chem. 77, 2300 (1973).

62.- Tarakad, R.R. y Danner, R.P.
"An Improved Corresponding Satates Nethod For Polar Fluids: Correlation Of Second Virial Coefficients"
Aiche J. 2(5), 685 (1977).

63.- Thompson, W. H.
"A Molecular Association Factor For Use In The Extended -- Theorem Of Corresponding States"
ph. D. Thesis The Pennsylvania State University, University Park, PA (1966).

64.- Macriss, R. A., Eakin, B. E., Ellington, R.T. y Huebler, J.
"Physical And Thermodynamic Properties Of Ammonia-Water -- Mixtures"
Research Bulletin Nº 34, Sept, 1964. Institute Of Gas Technology Chicago, Illinois 60616.

65.- Selleck, F. T., Garmichael, L. T. y Sage, B. H.
"Phase Behavior In The Hydrogen Sulfide-Water System"
Ind. Eng. Chem. 44(9), 2219 (1952).

66.- Owens, J. L., Cunninham, J. R., Wilson, G. M.
"Vapor-Liquid Equilibria For Sour Water Systems At Hight Temperatures"
Research Report RR-65. Gas Processors Association, Tulsa, Ok, August, 1983.

67.- Naumov, G. G., Ryzhenko, B. N. y Khodakovsky, I. L.
"Handbook Of Thermodynamic Data"
E.E.U.U., Geological Survey, PB-226-722 (1974).