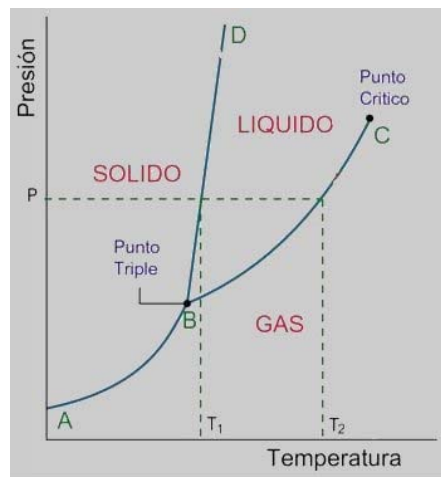




**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL**  
FACULTAD REGIONAL ROSARIO

CÁTEDRA DE “Balances de Materia y Energía”



Balances de Materia y Energía en equilibrio no ideal

MMXXV

## 1- Gases Reales

Los gases ideales están basados en la teoría cinética de los gases. Para ello postula una serie de hipótesis como el que las moléculas gaseosas tienen un volumen despreciable frente al total, no manifiestan fuerzas atractivas y sus choques son elásticos. Estas moléculas se mueven y chocan contra las paredes con una fuerza que macroscópicamente se manifiesta como presión.

Para una mol de gas la expresión queda:

$$P \times \bar{v} = R \times T$$

Siendo P la presión total absoluta del sistema,  $\bar{v}$  el volumen molar, T la temperatura absoluta y R la constante de los gases en unidades acordes a las anteriores.

<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
8,31431	$\left[ \frac{J}{mol \times ^\circ K} \right]$	82,0556	$\left[ \frac{cm^3 \times atm}{mol \times ^\circ K} \right]$
0,0820534	$\left[ \frac{atm \times l}{mol \times ^\circ K} \right]$	1,98581	$\left[ \frac{cal Int}{mol \times ^\circ K} \right]$
1,98716	$\left[ \frac{cal Tqca}{mol \times ^\circ K} \right]$	$8,317 \times 10^7$	$\left[ \frac{erg}{mol \times ^\circ K} \right]$
62,361	$\left[ \frac{mmHg \times l}{mol \times ^\circ K} \right]$	0,0848	$\left[ \frac{Kgf/cm^2 \times l}{mol \times ^\circ K} \right]$
998,9	$\left[ \frac{mmHg \times ft^3}{Lbmol \times ^\circ K} \right]$	1,314	$\left[ \frac{atm \times ft^3}{Lbmol \times ^\circ K} \right]$
1,9869	$\left[ \frac{BTU}{Lbmol \times ^\circ R} \right]$	$7,805 \times 10^{-4}$	$\left[ \frac{Hp \cdot hr}{Lbmol \times ^\circ R} \right]$
$5,819 \times 10^{-4}$	$\left[ \frac{Kw \cdot hr}{Lbmol \times ^\circ R} \right]$	0,7302	$\left[ \frac{atm \times ft^3}{Lbmol \times ^\circ R} \right]$
555	$\left[ \frac{mmHg \times ft^3}{Lbmol \times ^\circ R} \right]$	10,731	$\left[ \frac{psi \times ft^3}{Lbmol \times ^\circ R} \right]$
1545	$\left[ \frac{Lbf \cdot ft}{Lbmol \times ^\circ R} \right]$	$1,851 \times 10^4$	$\left[ \frac{Lbf \cdot in}{Lbmol \times ^\circ R} \right]$

## Van der Waals

Con el objetivo a la aproximación de la ecuación de los gases a la realidad se han propuesto varios modelos como ser Van der Waals, Redlich-Kwong, etc.

En el primero se postulan 2 ideas. La primera es que las moléculas no son puntuales sino que tienen un volumen no nulo lo que hace que el espacio disponible para el movimiento se reduzca. Esto impacta sobremanera cuando la presión aumenta, esto es, cuando la cantidad de moléculas aumenta para un mismo volumen. El término adoptado es el llamado covolumen y denotado con la letra b.

Por otro lado se admite que existe interacción intermolecular. Así una molécula en el seno de un gas se verá igualmente atraída en todas las direcciones. A medida que, en su movimiento constante, se aproxime a la pared del recinto que lo contiene, la cantidad de moléculas que lo “tiran” desde adelante disminuye al disminuir su número mientras que las que lo hacen de las otras direcciones permanecen constantes. La resultante es un efecto de frenado que hace que impacte con menor velocidad y, por lo tanto, la presión es menor. El termino adoptado para dicho efecto es  $a$ .

A continuación se expresa la ecuación de Van der Waals y los coeficientes de la misma expresados en función de las constantes críticas.

$$\left( P + \frac{a}{\bar{v}^2} \right) \times (\bar{v} - b) = R \times T$$

$$a = \frac{27 R^2 \times T_c^2}{64 P_c} \quad y \quad b = \frac{R \times T_c}{8 \times P_c}$$

A fin de caracterizar el grado de alejamiento del comportamiento ideal se define el factor de compresibilidad  $Z$ . Si bien el mismo puede obtenerse de tablas o diagramas debe disponerse de gran cantidad de los mismos o adoptar el método de los estados correspondientes que iguala el valor de  $Z$  para todos los gases a igual temperatura y presión reducidas ( $T_r = T/T_c$  y  $P_r = P/P_c$ ).

No obstante, el método gráfico además de ser engorroso y conllevar un importante error no es compatible con la posibilidad que tiene el modelado y simulación de procesos.

**Factor de compresibilidad:**  $Z = \frac{P \times \bar{v}}{R \times T} \rightarrow P = \frac{Z \times R \times T}{\bar{v}}$

$$P \times (\bar{v} - b) + \frac{a}{\bar{v}^2} \times (\bar{v} - b) = R \times T$$

$$P = \frac{R \times T - \frac{a}{\bar{v}^2} \times (\bar{v} - b)}{(\bar{v} - b)}$$

$$P = \frac{R \times T}{(\bar{v} - b)} - \frac{a}{\bar{v}^2}$$

$$P = \frac{R \times T}{(\bar{v} - b)} - \frac{a}{\bar{v}^2} = \frac{Z \times R \times T}{\bar{v}}$$

$$Z = \frac{\bar{v}}{R \times T} \times \left[ \frac{R \times T}{(\bar{v} - b)} - \frac{a}{\bar{v}^2} \right]$$

$$Z = \frac{\bar{v}}{(\bar{v}-b)} - \frac{a}{R \times T \times \bar{v}}$$

La ecuación cúbica en volúmen queda:

$$(P) \times \bar{v}^3 + (P \times b - R \times T) \times \bar{v}^2 + (a) \times \bar{v} - (a \times b) = 0$$

### Redlich-Kwong

Es es apenas una de las tantas posibles (ver tabla). Tiene la ventaja de no requerrir parámetros adicionales a los críticos y poder predecir no sólo el estado gaseoso sino también el liquido.

$$P = \frac{R \times T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v} \times (\bar{v} + b) \times \sqrt{T}}$$

$$a = \frac{0,42748 \times R^2 \times T_c^{2,5}}{P_c} \quad y \quad b = \frac{0,08664 \times R \times T_c}{P_c}$$

$$P = \frac{R \times T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v} \times (\bar{v} + b) \times \sqrt{T}} = \frac{Z \times R \times T}{\bar{v}}$$

$$Z = \frac{\bar{v} \times R \times T}{(\bar{v} - b) \times R \times T} - \frac{\bar{v} \times a}{\bar{v} \times (\bar{v} + b) \times \sqrt{T} \times R \times T}$$

$$Z = \frac{\bar{v}}{(\bar{v} - b)} - \frac{a}{(\bar{v} + b) \times R \times T^{3/2}}$$

La ecuación cúbica en volumen queda:

$$(P \times \sqrt{T}) \times \bar{v}^3 - (R \times T^{3/2}) \times \bar{v}^2 + (a - P \times \sqrt{T} \times b^2 + R \times T^{3/2} \times b) \times \bar{v} - (a \times b) = 0$$

### Mezclas de gases.

#### Mezcla de gases ideales:

Algunas mezclas de interés práctico cumplen esta aproximación como el aire húmedo (aire + vapor de agua recalentado).

El número de moles de la mezcla (N) es igual a la suma de moles de cada componente:

$$n = \sum_{i=1}^{NC} n_i$$

La ecuación de estado de gases ideales:

$$P \times V = n \times R \times T$$

La presión parcial de cada componente:

$$P_i = \frac{n_i \times R \times T}{V}$$

Según la **Ley de Dalton**, la suma de las presiones parciales es igual a la presión total.

Fracción molar:

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad \text{tal que} \quad \sum_{i=1}^{NC} x_i = 1$$

Peso molecular medio:

$$\bar{M} = \frac{m}{n} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \times M$$

La **Ley de Amagat-Leduc** establece que la suma de los volúmenes parciales es igual al volumen total.

$$V_i = x_i \times V \quad \sum_{i=1}^{NC} V_i = V \quad V_i = \frac{n_i \times R \times T}{P} \quad x_i = \frac{V_i}{V}$$

### Mezcla de gases reales:

En general cumple la ley de Dalton y no la de Amagat o viceversa pero raramente ninguna. Cuando se aplican son más exactas que la de gases ideales incluso a altas presiones.

### Van der Waals

Los coeficientes a y b de la mezcla se calculan:

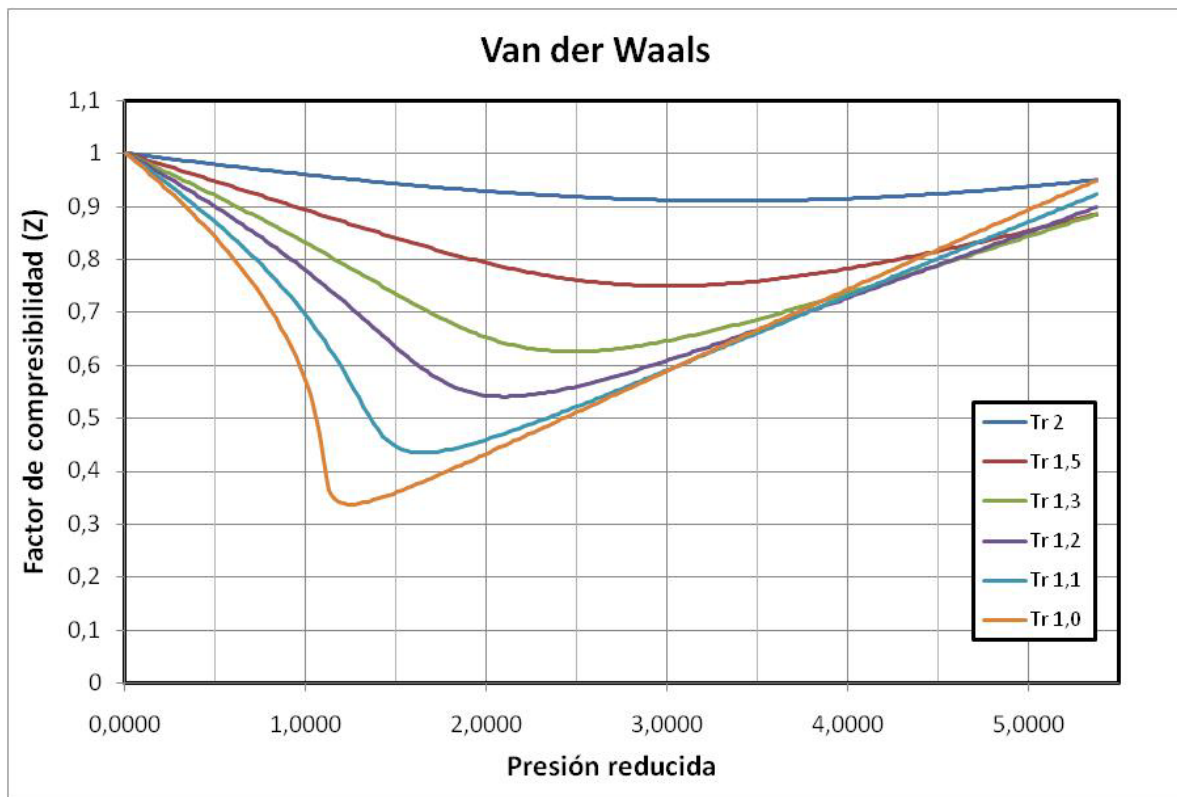
$$a_m = \left[ \sum_{i=1}^{NC} (x_i \times \sqrt{a_i})^2 \right] \quad y \quad b_m = \sum_{i=1}^{NC} x_i \times b_i$$

### Redlich-Kwong

Los coeficientes a y b de la mezcla se calculan iguales que para Van der Waals:

$$a_m = \left[ \sum_{i=1}^{NC} (x_i \times \sqrt{a_i})^2 \right] \quad y \quad b_m = \sum_{i=1}^{NC} x_i \times b_i$$

Ejemplo: Aire.  $T_c=132,5$  [°K],  $P_c=37,2$  [atm]



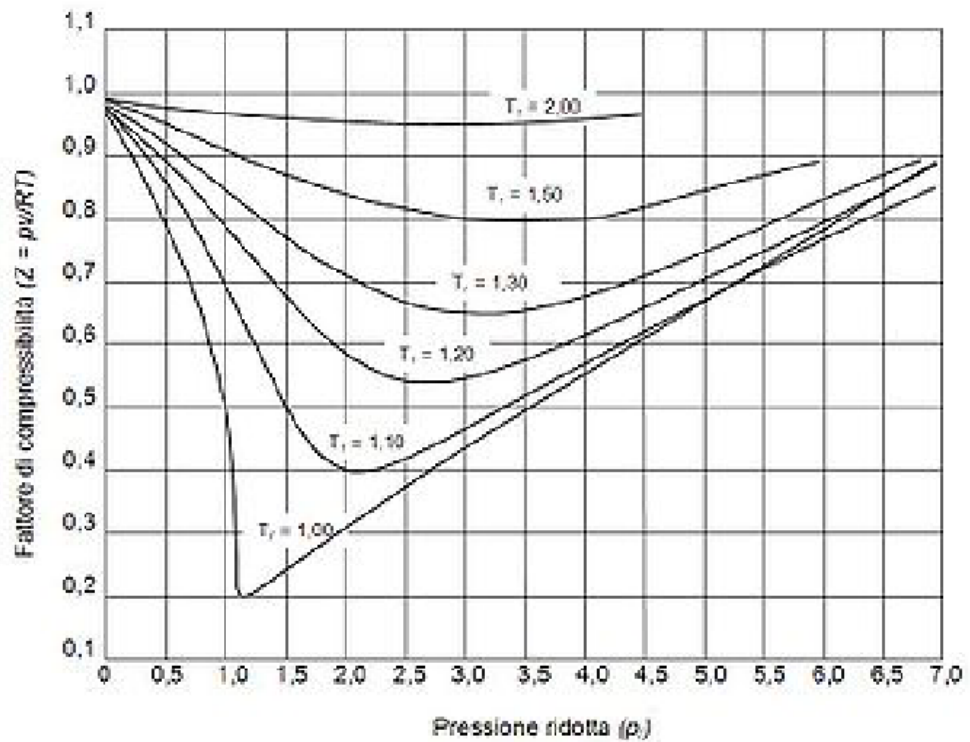
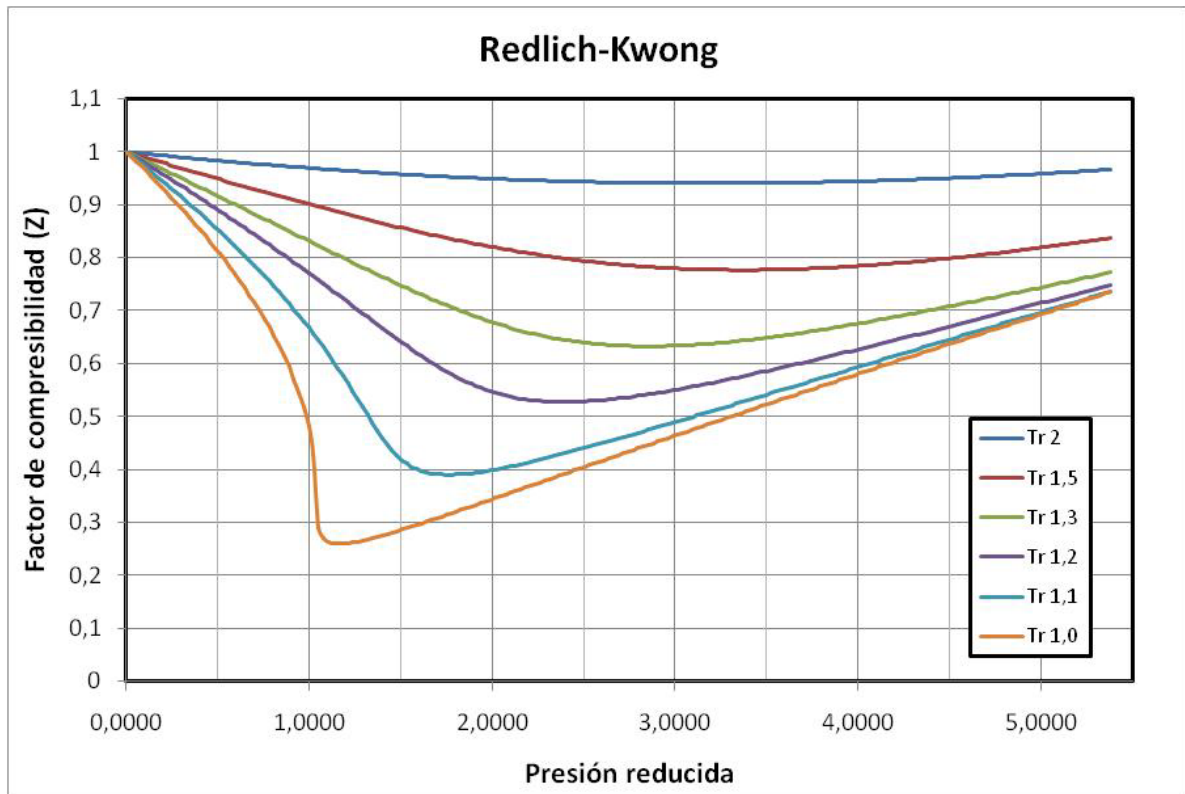


Diagrama generalizado del factor de compresibilidad.

Superponiendo esta última con una carta de Z aplicando los estados correspondientes:

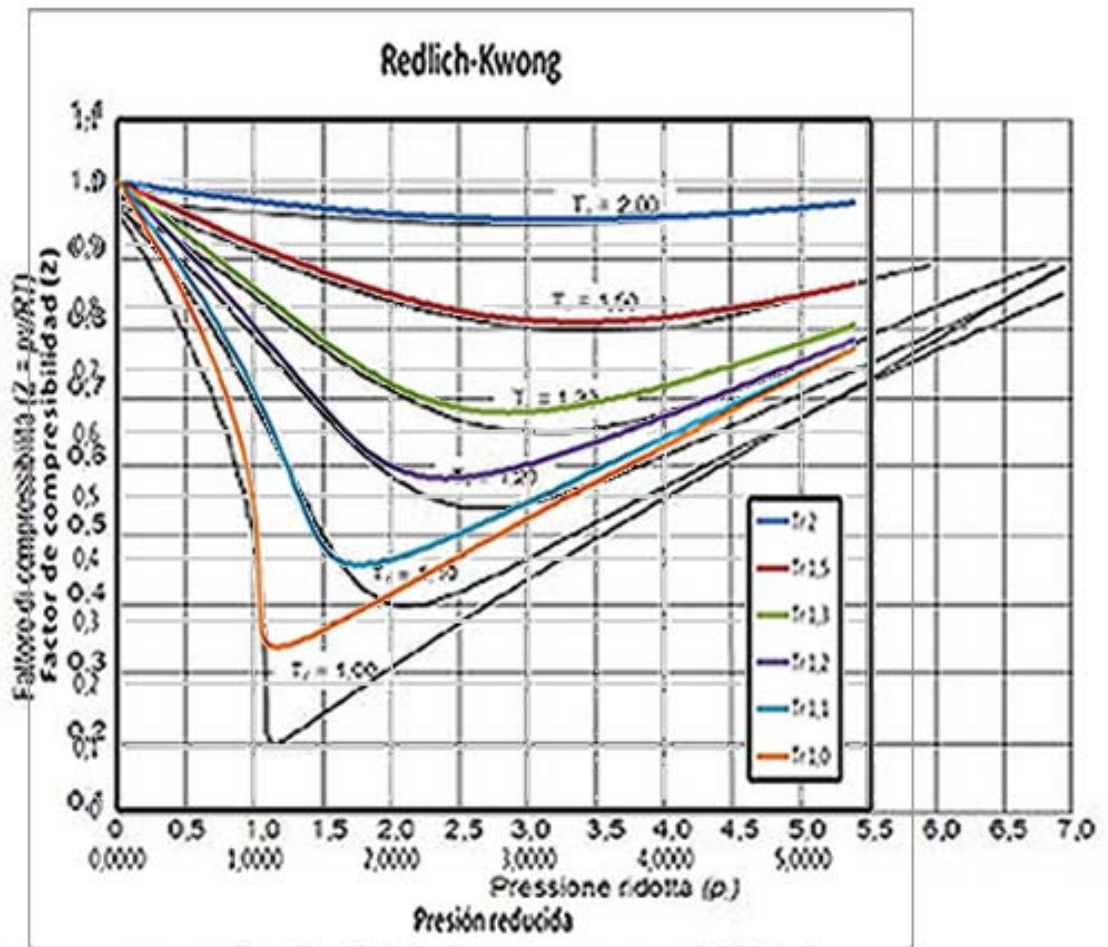
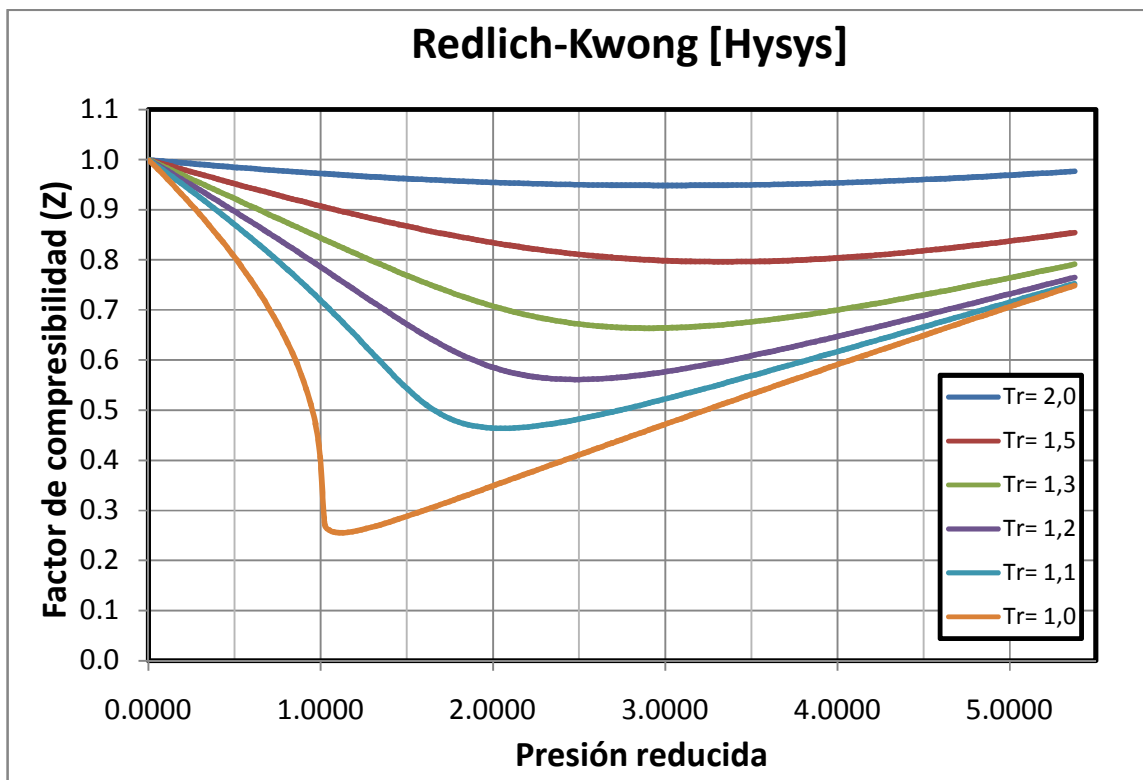


Diagrama generalizado del factor de compresibilidad.





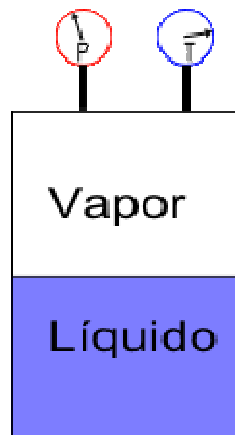
## 2- Equilibrio de fases

Sea un líquido en equilibrio con su vapor. Como se sabe del estudio de los grados de libertad, conocida la composición, presión y temperatura de una mezcla, se puede determinar su condición.

En el caso del equilibrio liquido-vapor, los componentes se distribuyen entre ambas fases en función de un término llamado constante de equilibrio. Este se define:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \quad i=1 \rightarrow NC$$

Para una mezcla binaria el número de componentes (NC) es igual a 2.



En el punto de burbuja. Toda la masa está como líquido (de composición  $x_i$ ) habiendo una minúscula fracción de vapor (de composición  $y_i$ ). En este caso se cumple la condición:

$$y_i = k_i \times x_i$$

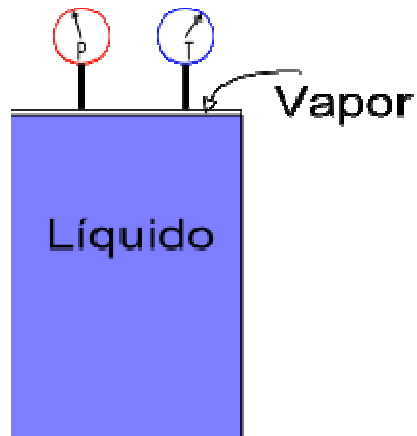
$$\sum_{i=1}^{NC} y_i = \sum_{i=1}^{NC} k_i \times x_i$$

$$1 = \sum_{i=1}^{NC} k_i \times x_i$$

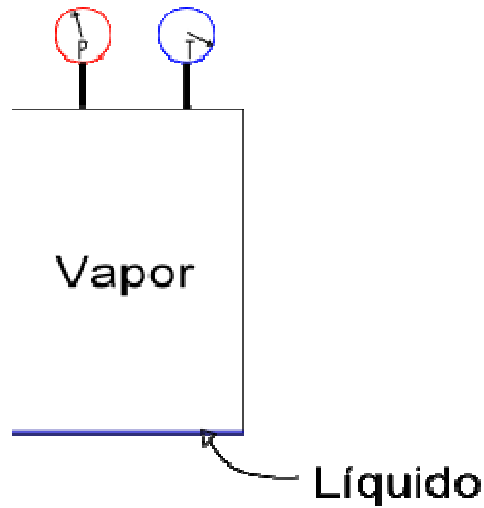
Para una mezcla binaria:

$$k_1 \times x_1 + k_2 \times x_2 = 1$$

$$k_1 \times x + k_2 \times (1-x) = 1$$



El punto de Rocío se caracteriza por estar conformado por una fase vapor en equilibrio con un infinitesimal de fase líquida. En este caso se tiene:



$$x_i = \frac{y_i}{k_i}$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i = \sum_{i=1}^{NC} \frac{y_i}{k_i}$$

$$1 = \sum_{i=1}^{NC} \frac{y_i}{k_i}$$

Para mezclas binarias:

$$\frac{y_1}{k_1} + \frac{y_2}{k_2} = 1$$

$$\frac{y}{k_1} + \frac{(1-y)}{k_2} = 1$$

a) Equilibrio Líquido-Vapor Ideal

En este caso la constante de equilibrio es función de la presión y temperatura:

$$k_i = \frac{P_{v_i}(T)}{P} \quad \text{para todos los componentes}$$

Siendo:

$P_{v_i}$ : presión de vapor del componente i

T: temperatura del sistema

P: presión del sistema

Caso de Aplicación:

Graficar las curvas de puntos de burbuja y de rocío para el sistema benceno-tolueno a una presión de 1 bar.  
Graficar la curva de equilibrio liquido-vapor (composiciones)

Ecuación de Antoine

$$\log_{10}(P_{vap}) = A - \frac{B}{T + C}$$

Los coeficientes correspondientes al benceno y tolueno con T en °C y  $P_{vap}$  en bar son:

	A	B	C
Benceno	3,98523	1184,24	217,572
Tolueno	4,05004	1327,62	217,625

*Resolución con planillas Excel*

Implementar el siguiente modelo

	A	B	C	D	E	F	G
1		Benceno	Tolueno				
2	a	3.98523	4.05004				
3	b	1184.24	1327.62		P	1	bar
4	c	217.572	217.625				
5							
6	x1	x2	T °C	Pv1	Pv2	k1	k2
7	0	=1-A7	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(C7+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(C7+\$C\$4))	=D7/\$F\$3	=E7/\$F\$3
8	=A7+0.01	=1-A8	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(C8+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(C8+\$C\$4))	=D8/\$F\$3	=E8/\$F\$3
9	=A8+0.01	=1-A9	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(C9+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(C9+\$C\$4))	=D9/\$F\$3	=E9/\$F\$3

	A	B	C	D	E	F	G
10	=A9+0.01	=1-A10	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(C10+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(C10+\$C\$4))	=D10/\$F\$3	=E10/\$F\$3
11	=A10+0.01	=1-A11	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(C11+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(C11+\$C\$4))	=D11/\$F\$3	=E11/\$F\$3
12	=A11+0.01	=1-A12	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(C12+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(C12+\$C\$4))	=D12/\$F\$3	=E12/\$F\$3
13	=A12+0.01	=1-A13	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(C13+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(C13+\$C\$4))	=D13/\$F\$3	=E13/\$F\$3
14	=A13+0.01	=1-A14	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(C14+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(C14+\$C\$4))	=D14/\$F\$3	=E14/\$F\$3
15	=A14+0.01	=1-A15	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(C15+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(C15+\$C\$4))	=D15/\$F\$3	=E15/\$F\$3
..	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....

	H	I	J	K
1				
2				
3	=SUMA(H7:H107)	func obj		
4	=MAX(H7:H107)	max	0.1	
5				
6	Balance	y1	y2	suma
7	=ABS(F7*A7+G7*B7-1)	=F7*A7	=G7*B7	=I7+J7
8	=ABS(F8*A8+G8*B8-1)	=F8*A8	=G8*B8	=I8+J8
9	=ABS(F9*A9+G9*B9-1)	=F9*A9	=G9*B9	=I9+J9
10	=ABS(F10*A10+G10*B10-1)	=F10*A10	=G10*B10	=I10+J10
11	=ABS(F11*A11+G11*B11-1)	=F11*A11	=G11*B11	=I11+J11
12	=ABS(F12*A12+G12*B12-1)	=F12*A12	=G12*B12	=I12+J12
13	=ABS(F13*A13+G13*B13-1)	=F13*A13	=G13*B13	=I13+J13
14	=ABS(F14*A14+G14*B14-1)	=F14*A14	=G14*B14	=I14+J14
15	=ABS(F15*A15+G15*B15-1)	=F15*A15	=G15*B15	=I15+J15
.....	.....	.....	.....	.....

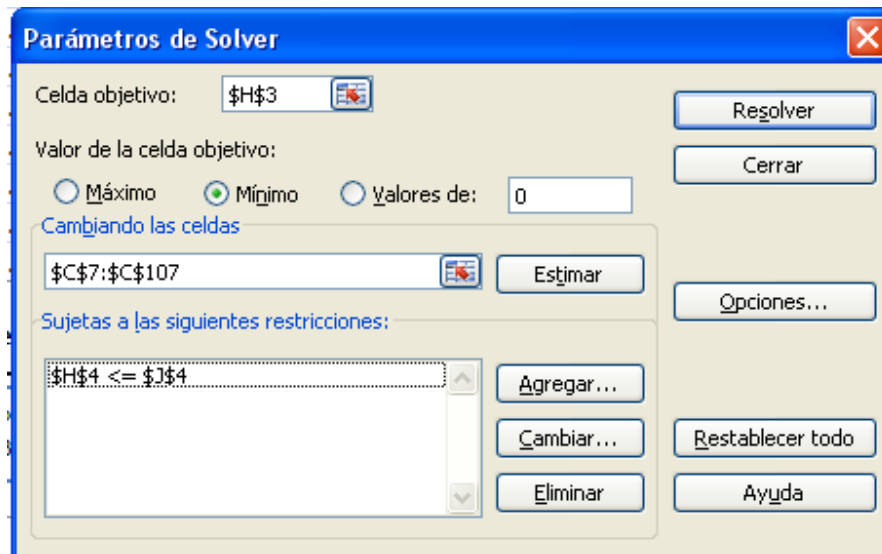
Que resuelto queda:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1		Benceno	Tolueno								
2	a	3.98523	4.05004								
3	b	1184.24	1327.62		P	1	bar	0.000135624	func obj		
4	c	217.572	217.625					3.1355E-06	max	0.1	
5											
6	x1	x2	T °C	Pv1	Pv2	k1	k2	balance	y1	y2	suma
7	0	1	110.18	2.35505	1.00000	2.35505	1.00000	1.494E-06	0.000	1.000	1.000
8	0.01	0.99	109.71	2.32687	0.98660	2.32687	0.98660	1.148E-06	0.023	0.977	1.000
9	0.02	0.98	109.24	2.29925	0.97348	2.29925	0.97348	1.918E-06	0.046	0.954	1.000
10	0.03	0.97	108.77	2.27219	0.96065	2.27219	0.96065	1.328E-06	0.068	0.932	1.000
11	0.04	0.96	108.32	2.24567	0.94810	2.24567	0.94810	1.742E-06	0.090	0.910	1.000
12	0.05	0.95	107.86	2.21968	0.93580	2.21968	0.93580	1.765E-06	0.111	0.889	1.000
13	0.06	0.94	107.42	2.19419	0.92377	2.19419	0.92377	1.767E-06	0.132	0.868	1.000
14	0.07	0.93	106.97	2.16921	0.91199	2.16921	0.91199	2.064E-06	0.152	0.848	1.000
15	0.08	0.92	106.53	2.14471	0.90046	2.14471	0.90046	1.246E-06	0.172	0.828	1.000
...	....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	...
107	1	0	79.59	1.00000	0.38291	1.00000	0.38291	1.252E-06	1.000	0.000	1.000

Para obtener la solución del punto de burbuja del sistema se debe calcular la temperatura que a una presión de 1 bar satisfaga:

$$k_1 \times x + k_2 \times (1 - x) = 1$$

Esto es, cada celda de la columna H desde la fila 7 hasta la final (107). Esto puede hacerse con el solver de Excel. Puesto que se desea calcular todas las soluciones simultáneamente se procura minimizar la suma de todos esos balances de tal manera que el mayor desvío no supere cierta tolerancia. Esto se implementa:



Para el punto de rocío se agregan las siguientes celdas:

	M	N	O	P	Q
1					
2					
3					
4					
5					
6	T °C	Pv1	Pv2	k1	K2
7	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(M7+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(M7+\$C\$4))	=N7/\$F\$3	=O7/\$F\$3
8	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(M8+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(M8+\$C\$4))	=N8/\$F\$3	=O8/\$F\$3
9	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(M9+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(M9+\$C\$4))	=N9/\$F\$3	=O9/\$F\$3
10	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(M10+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(M10+\$C\$4))	=N10/\$F\$3	=O10/\$F\$3
11	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(M11+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(M11+\$C\$4))	=N11/\$F\$3	=O11/\$F\$3
12	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(M12+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(M12+\$C\$4))	=N12/\$F\$3	=O12/\$F\$3
13	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(M13+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(M13+\$C\$4))	=N13/\$F\$3	=O13/\$F\$3
14	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(M14+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(M14+\$C\$4))	=N14/\$F\$3	=O14/\$F\$3
15	110	=10^(\$B\$2-\$B\$3/(M15+\$B\$4))	=10^(\$C\$2-\$C\$3/(M15+\$C\$4))	=N15/\$F\$3	=O15/\$F\$3
...	....	.....	.....	.....	.....

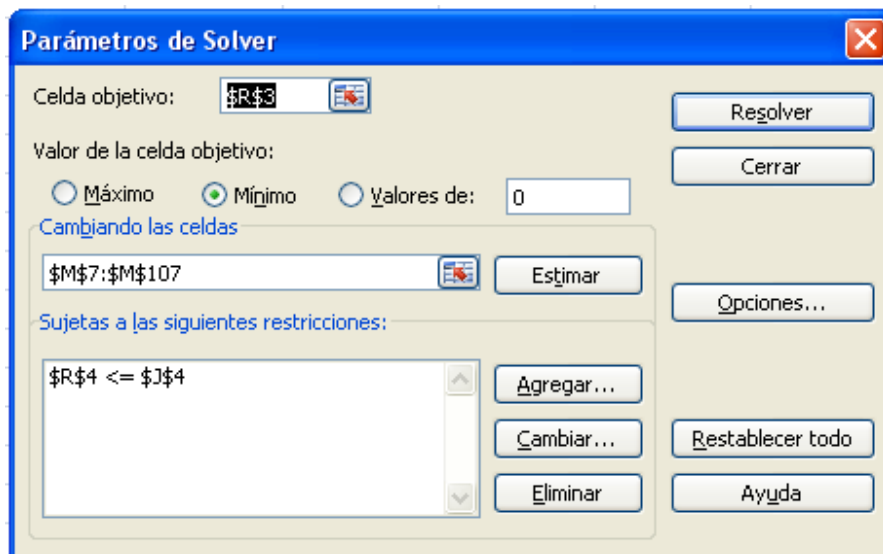
	R	S	T	U
1				
2				
3	=SUMA(R7:R107)	func obj		
4	=MAX(R7:R107)	max		
5				
6	balance	x1	x2	suma
7	=ABS(A7/P7+B7/Q7-1)	=A7/P7	=B7/Q7	=S7+T7
8	=ABS(A8/P8+B8/Q8-1)	=A8/P8	=B8/Q8	=S8+T8
9	=ABS(A9/P9+B9/Q9-1)	=A9/P9	=B9/Q9	=S9+T9
10	=ABS(A10/P10+B10/Q10-1)	=A10/P10	=B10/Q10	=S10+T10
11	=ABS(A11/P11+B11/Q11-1)	=A11/P11	=B11/Q11	=S11+T11
12	=ABS(A12/P12+B12/Q12-1)	=A12/P12	=B12/Q12	=S12+T12
13	=ABS(A13/P13+B13/Q13-1)	=A13/P13	=B13/Q13	=S13+T13
14	=ABS(A14/P14+B14/Q14-1)	=A14/P14	=B14/Q14	=S14+T14
15	=ABS(A15/P15+B15/Q15-1)	=A15/P15	=B15/Q15	=S15+T15
...	.....	.....	.....	.....

Que resuelta queda:

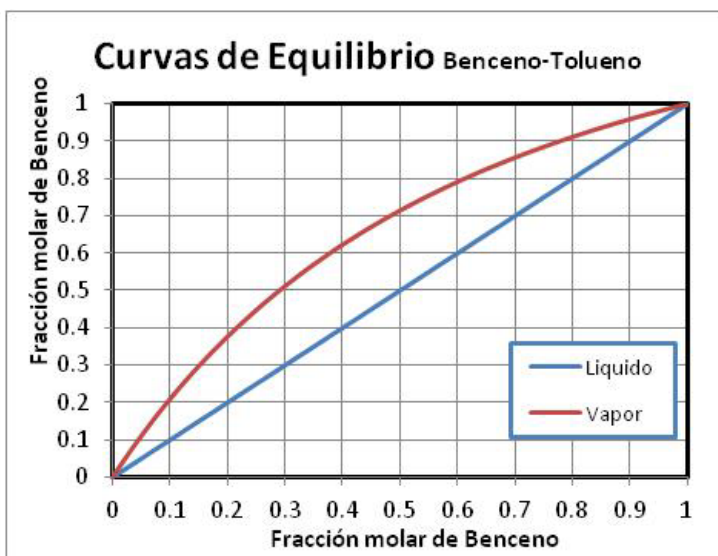
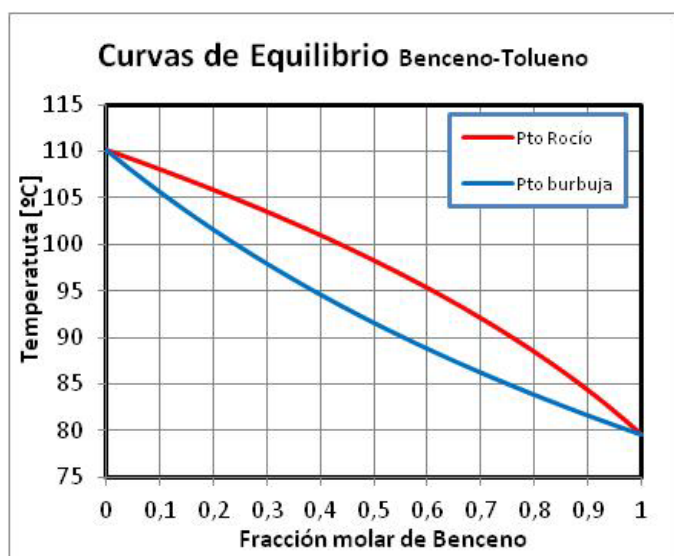
	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
1									
2									
3						0.0001415	func obj		
4						2.6597E-06	max		
5									
6	T °C	Pv1	Pv2	k1	K2	balance	x1	x2	suma
7	110.179	2.355	1.000	2.355	1.000	2.141E-06	0.000	1.000	1.000
8	109.976	2.343	0.994	2.343	0.994	1.222E-06	0.004	0.996	1.000
9	109.772	2.331	0.988	2.331	0.988	1.670E-06	0.009	0.991	1.000
10	109.567	2.319	0.983	2.319	0.983	1.560E-06	0.013	0.987	1.000
11	109.361	2.307	0.977	2.307	0.977	1.110E-06	0.017	0.983	1.000
12	109.154	2.294	0.971	2.294	0.971	1.446E-06	0.022	0.978	1.000
13	108.945	2.282	0.965	2.282	0.965	1.486E-06	0.026	0.974	1.000
14	108.736	2.270	0.960	2.270	0.960	1.921E-06	0.031	0.969	1.000
15	108.525	2.258	0.954	2.258	0.954	1.404E-06	0.035	0.965	1.000
...	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
107	79.585	1.000	0.383	1.000	0.383	9.872E-07	1.000	0.000	1.000

El solver se configura así:

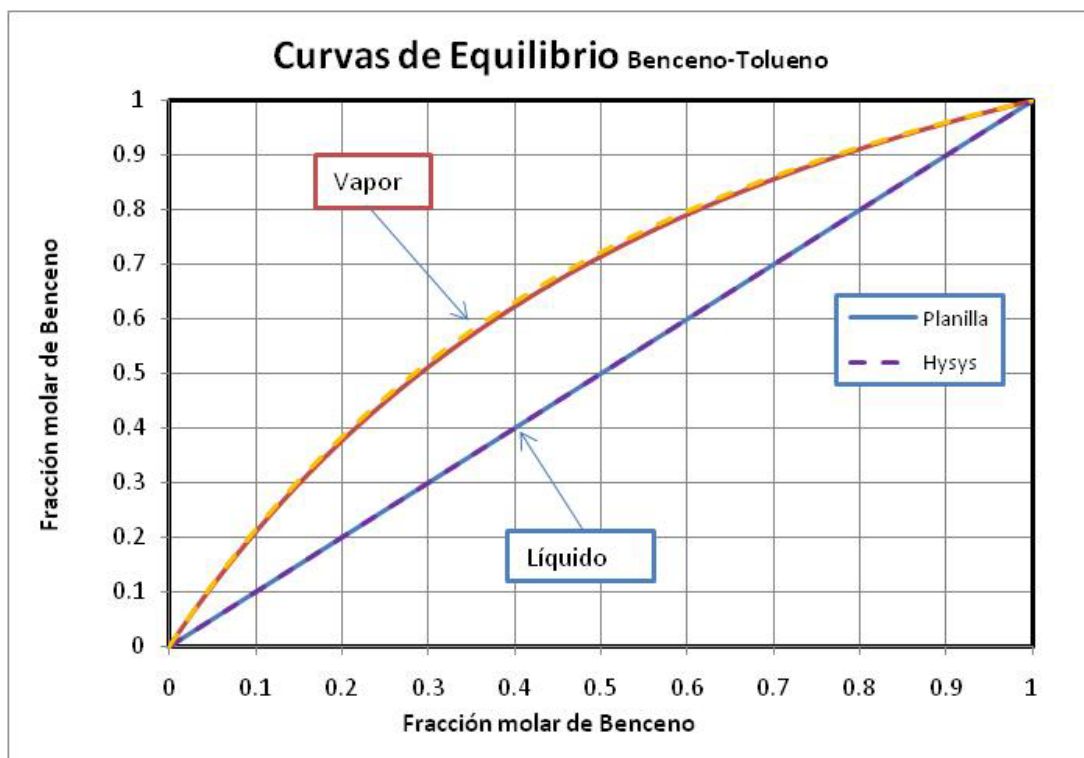
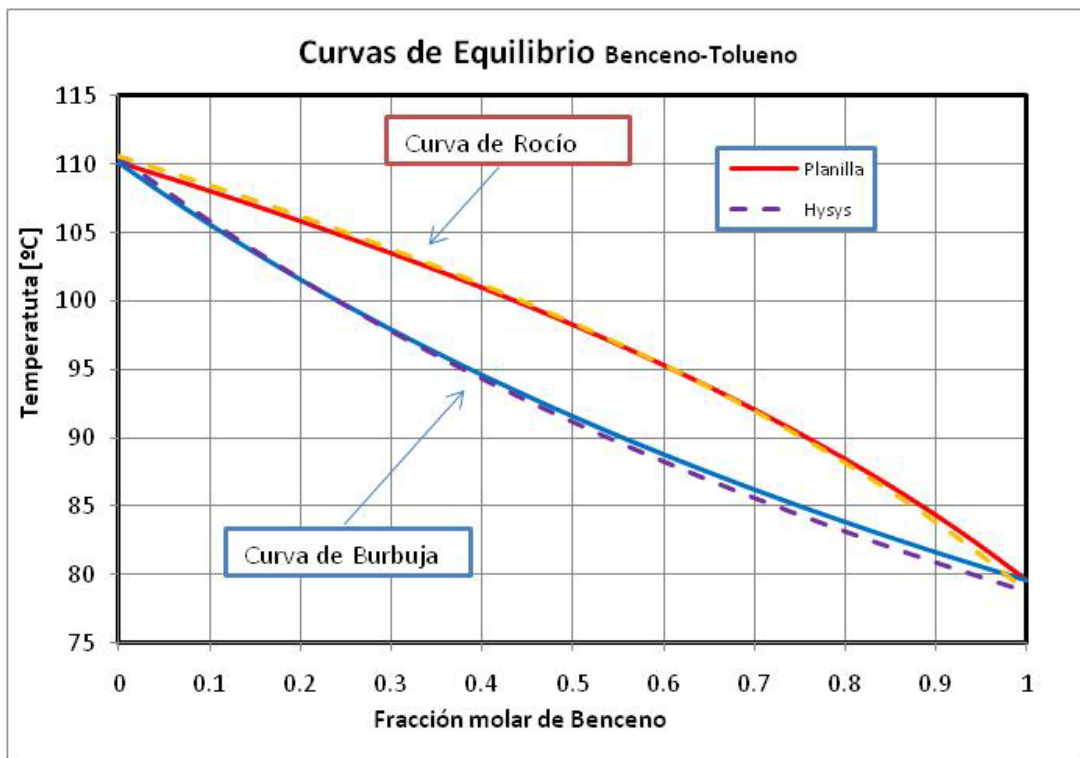




Las graficas que resultan son:



Comparación con el simulador Hysys®

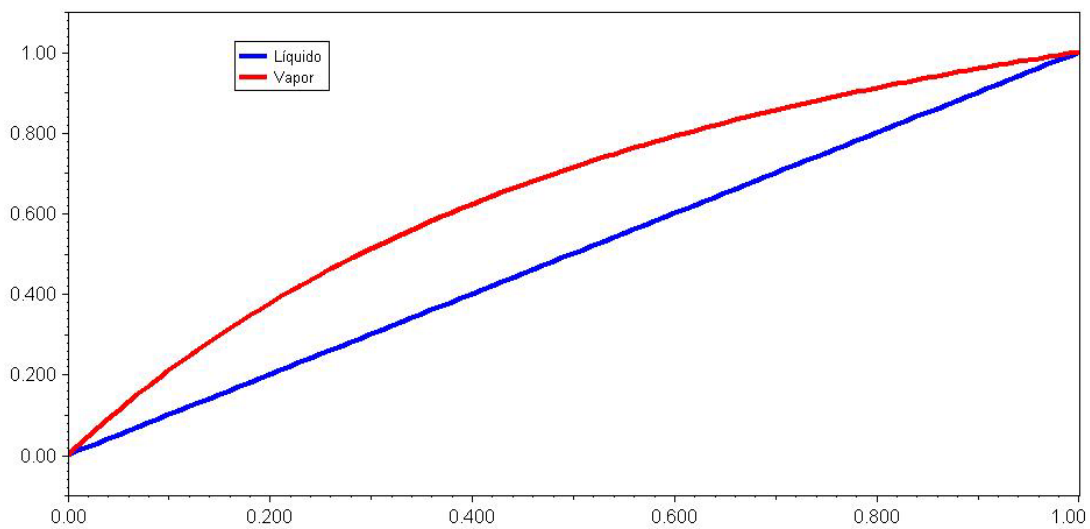
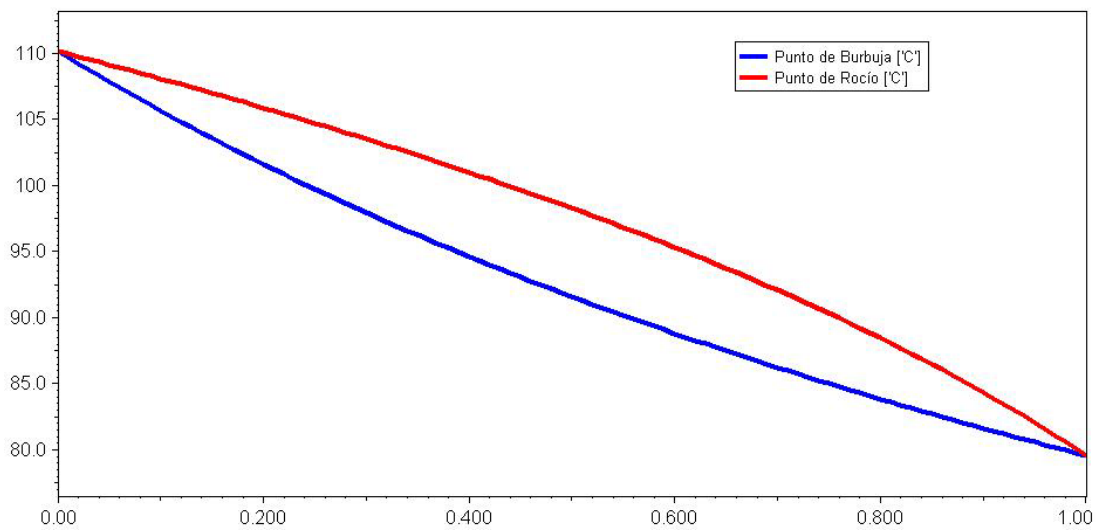


## Resolución con simulador EMSO

```
1  ## Equilibrio ##
2
3  using "types";
4
5  FlowSheet equilibrio
6
7  PARAMETERS
8  P as Real(Brief="Presion total");
9
10 VARIABLES
11 kb(2) as Real (Brief="cte eq");
12 pvb(2) as Real(Brief="presion de vapor");
13 Tb as Real(Brief="pto burb",Unit='C');
14 xb as Real(Brief="fracc molar 1");
15 yb as Real(Brief="fracc molar 1");
16
17 kr(2) as Real (Brief="cte eq");
18 pvr(2) as Real(Brief="presion de vapor");
19 Tr as Real(Brief="pto burb",Unit='C');
20 yr as Real(Brief="fracc molar 1");
21 xr as Real(Brief="fracc molar 1");
22
23 EQUATIONS
24 pvb(1)=(10^(3.98523-1184.24/(Tb+217.572)));
25 pvb(2)=(10^(4.05004-1327.62/(Tb+217.625)));
26 kb(1)=pvb(1)/P;
27 kb(2)=pvb(2)/P;
28 xb*kb(1)+(1-xb)*kb(2)=1;
29 yb=xb*kb(1);
30 xb=time;
31
32 pvr(1)=(10^(3.98523-1184.24/(Tr+217.572)));
33 pvr(2)=(10^(4.05004-1327.62/(Tr+217.625)));
34 kr(1)=pvr(1)/P;
35 kr(2)=pvr(2)/P;
36 yr/kr(1)+(1-yr)/kr(2)=1;
37 xr=yr/kr(1);
38 yr=time;
39
40 SET
41 P=1;
42
43 INITIAL
44
45 GUESS
46 Tb=70*'C';
```

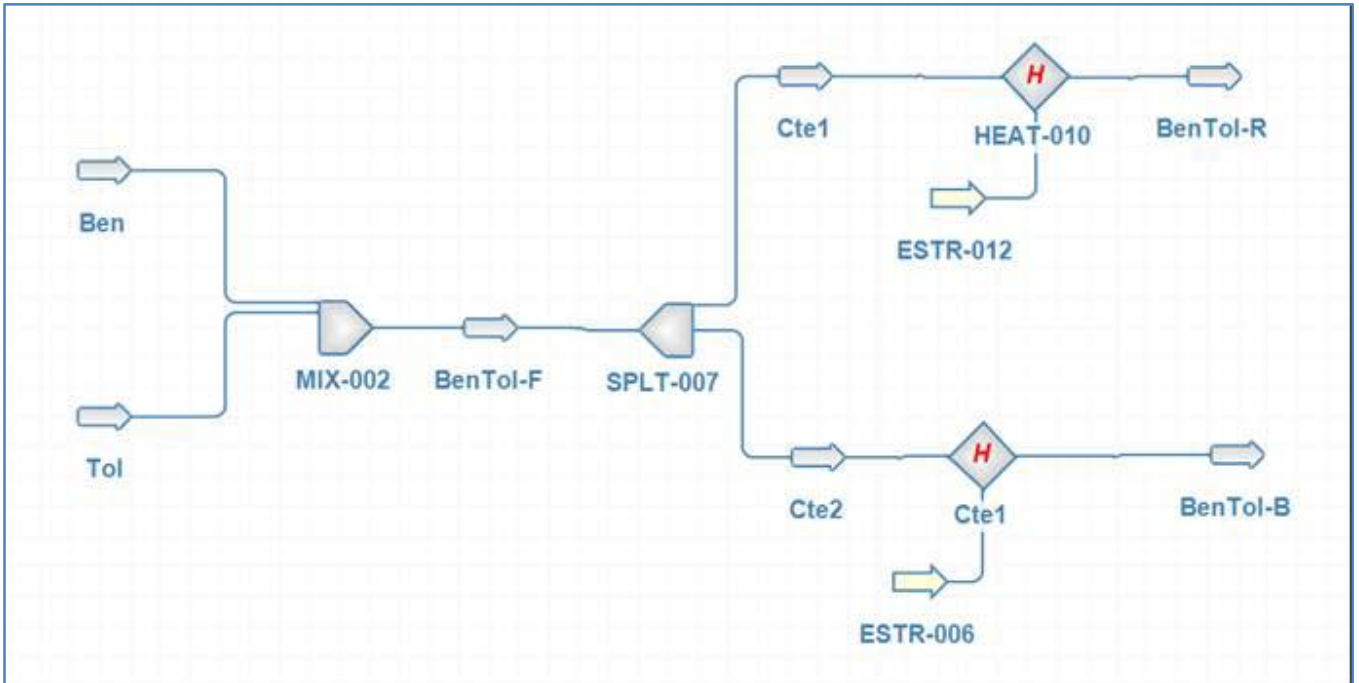
```
47 k(1)=1;
48 k(2)=1;
49
50 OPTIONS
51 TimeStart=0;
52 TimeEnd=1;
53 TimeStep=0.01;
54 TimeUnit='s';
55 DAEsolver(File="dassl");
56 Dynamic=true;
57
58 end
```

Resultados:

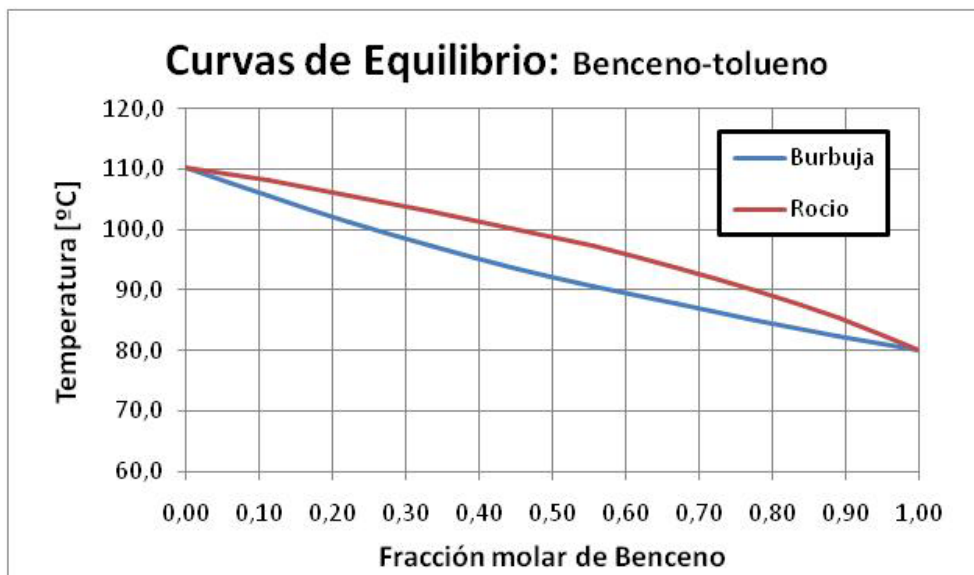


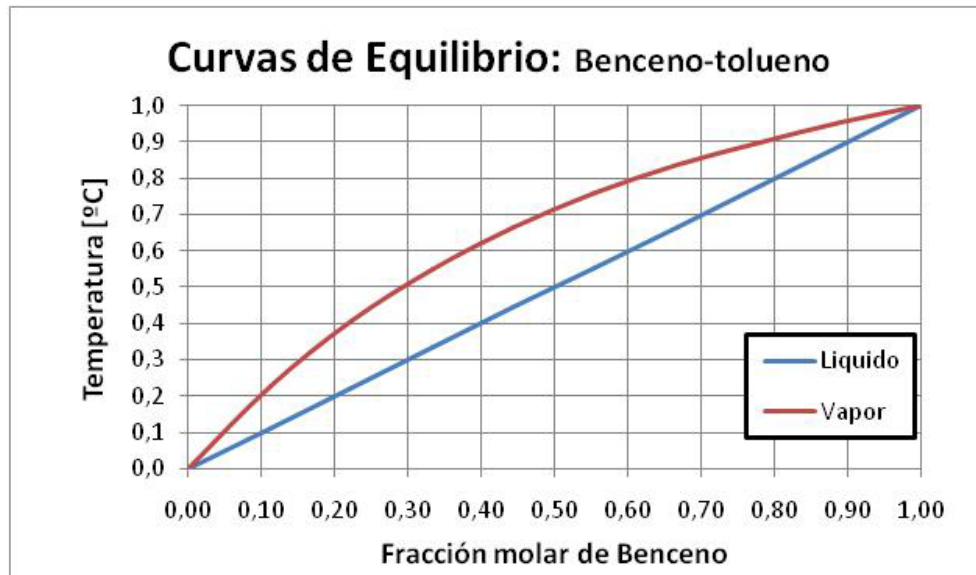
**Resolución con simulador dwsim**

Usando un flowsheet como el de la figura y variando paraméricamente la relación de flujos de los componentes puros (por lo tanto su composición) se divide la corriente mezcla en 2. Una se calienta al punto de burbuja y la otra a la de rocío.



Acá los resultados en forma gráfica:





## b) Equilibrio Líquido-Vapor No ideal

Asumiendo no idealidad en la fase líquida y sí en la fase vapor, resulta que la expresión del caso anterior no es válida, en este caso, la constante de equilibrio es función, no solo de la temperatura y presión del sistema sino también, de la composición de la fase líquida.

$$k_i = \frac{\gamma_i \times P_{v_i}(T)}{P} \quad \text{para todos los componentes}$$

Siendo  $\gamma_i$ : el coeficiente de actividad del componente i.

### Ejemplo de Aplicación

Graficar las curvas de puntos de burbuja y de rocío para el sistema etanol-agua a una presión de 1 bar. Graficar la curva de equilibrio liquido-vapor (composiciones). Comparar los resultados del modelo ideal vs real.

$$\ln(P_{vap}) = A - \frac{B}{T + C}$$

Los coeficientes correspondientes al etanol y agua con T en °K y  $P_{vap}$  en KPa son:

	A	B	C
Etanol	16,19	3424	-55,72
Agua	16,54	3985	-39,00

Ecuaciones del Modelo de actividad de Van Laar

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \times \left( \frac{A_{21} \times x_2}{A_{12} \times x_1 + A_{21} \times x_2} \right)^2$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \times \left( \frac{A_{12} \times x_1}{A_{12} \times x_1 + A_{21} \times x_2} \right)^2$$

Siendo los coeficientes de interacción binarios:

	Etanol	Agua
Coefficientes Modelo Van Laar	1,6798	0,9227

Para x desde 0 hasta 1 hallar:

$$k_1 \times x + k_2 \times (1 - x) = 1$$

Siendo

$$k_1 = \frac{\gamma_1 \times Pv_1(T)}{P}$$

$$k_2 = \frac{\gamma_2 \times Pv_2(T)}{P}$$

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \times \left( \frac{A_{21} \times x_2}{A_{12} \times x_1 + A_{21} \times x_2} \right)^2$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \times \left( \frac{A_{12} \times x_1}{A_{12} \times x_1 + A_{21} \times x_2} \right)^2$$

**Resolución con planillas Excel**

**A) Considerando la mezcla como ideal**

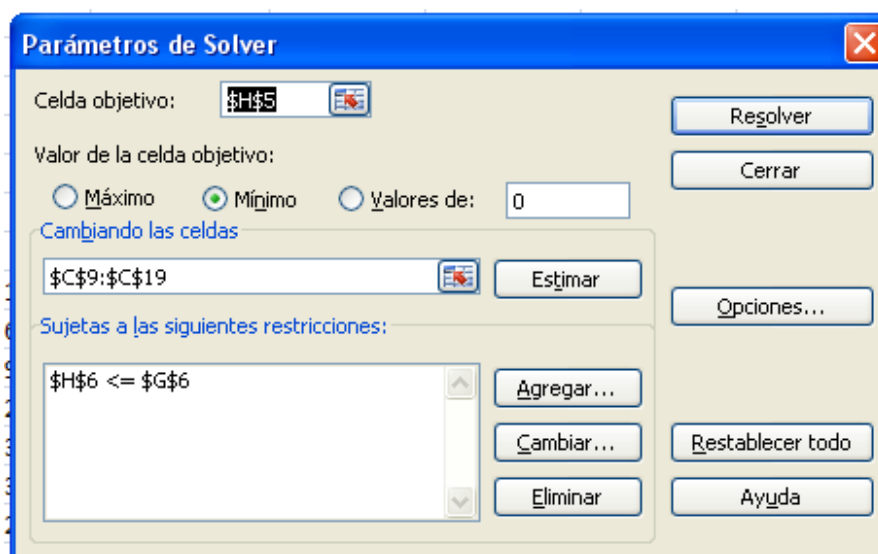
	A	B	C	D	E
1		Etanol	Agua		
2	A	16.19	16.54		
3	B	3424	3985		P
4	C	-55.72	-39		
5	A12	1.6798			
6	A21	0.9227			
7					
8		Etanol	T	Pv1	Pv2
9		0	373.175166228625	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(C9+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(C9+\$C\$4))
10		=0.1+B9	369.996007479063	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(C10+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(C10+\$C\$4))
11		=0.1+B10	367.148538465131	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(C11+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(C11+\$C\$4))
12		=0.1+B11	364.576351163135	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(C12+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(C12+\$C\$4))
13		=0.1+B12	362.236526771542	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(C13+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(C13+\$C\$4))
14		=0.1+B13	360.093968186685	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(C14+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(C14+\$C\$4))
15		=0.1+B14	358.121556267713	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(C15+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(C15+\$C\$4))
16		=0.1+B15	356.29592909023	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(C16+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(C16+\$C\$4))
17		=0.1+B16	354.599173051537	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(C17+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(C17+\$C\$4))
18		=0.1+B17	353.015883133879	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(C18+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(C18+\$C\$4))
19		=0.1+B18	351.533015190808	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(C19+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(C19+\$C\$4))

	F	G	H
1			
2			
3	101		
4			



	F	G	H
5			=SUMA(H9:H19)
6		0.0001	=MAX(H9:H19)
7			
8	k1	k2	
9	=D9/\$F\$3	=E9/\$F\$3	=ABS(F9*B9+G9*(1-B9)-1)
10	=D10/\$F\$3	=E10/\$F\$3	=ABS(F10*B10+G10*(1-B10)-1)
11	=D11/\$F\$3	=E11/\$F\$3	=ABS(F11*B11+G11*(1-B11)-1)
12	=D12/\$F\$3	=E12/\$F\$3	=ABS(F12*B12+G12*(1-B12)-1)
13	=D13/\$F\$3	=E13/\$F\$3	=ABS(F13*B13+G13*(1-B13)-1)
14	=D14/\$F\$3	=E14/\$F\$3	=ABS(F14*B14+G14*(1-B14)-1)
15	=D15/\$F\$3	=E15/\$F\$3	=ABS(F15*B15+G15*(1-B15)-1)
16	=D16/\$F\$3	=E16/\$F\$3	=ABS(F16*B16+G16*(1-B16)-1)
17	=D17/\$F\$3	=E17/\$F\$3	=ABS(F17*B17+G17*(1-B17)-1)
18	=D18/\$F\$3	=E18/\$F\$3	=ABS(F18*B18+G18*(1-B18)-1)
19	=D19/\$F\$3	=E19/\$F\$3	=ABS(F19*B19+G19*(1-B19)-1)

Para resolverlo se aplica Solver modificando la columna C (temperaturas) minimizando la suma total de los errores (H5) con la restricción de que el máximo de esos errores se acote (celda H6):

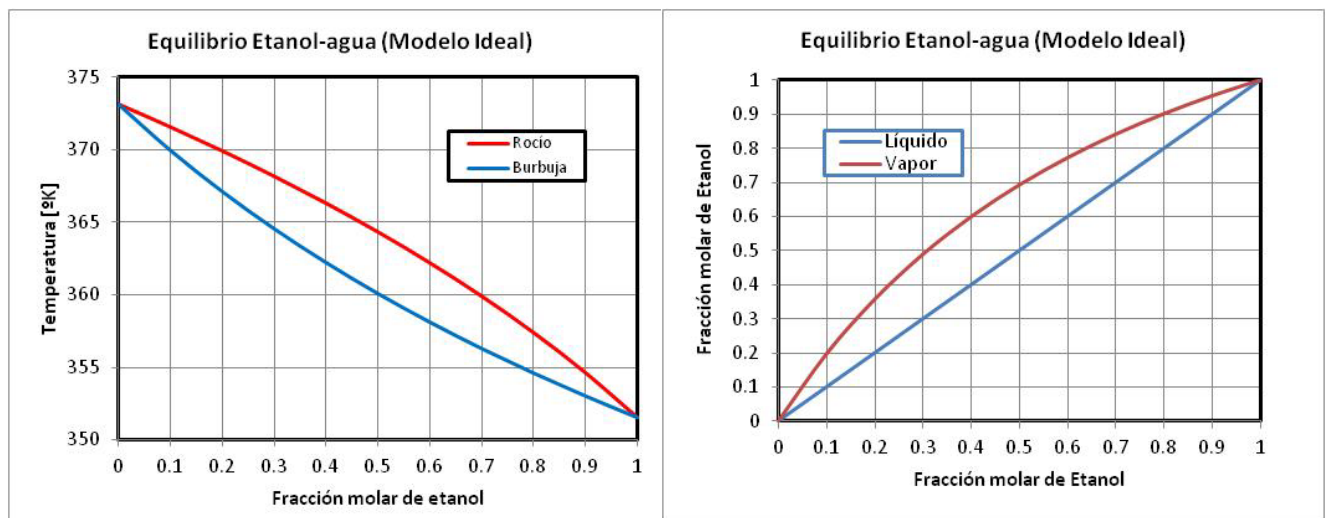


La planilla resuelta queda:

	A	B	C	D	E	F	G	H
1		Etanol	Agua					
2	A	16.19	16.54					
3	B	3424	3985		P	101		

	A	B	C	D	E	F	G	H
4	C	-55.72	-39					
5	A12	1.6798						5.10162E-05
6	A21	0.9227					0.001	1.46033E-05
7								
8		etanol	T	Pv1	Pv2	k1	k2	
9		0	373.18	222.34	101.00	2.20	1.00	4.239E-06
10		0.1	370.00	199.36	90.07	1.97	0.89	1.460E-05
11		0.2	367.15	180.46	81.13	1.79	0.80	5.375E-06
12		0.3	364.58	164.67	73.71	1.63	0.73	6.601E-06
13		0.4	362.24	151.31	67.46	1.50	0.67	2.463E-06
14		0.5	360.09	139.87	62.13	1.38	0.62	3.634E-08
15		0.6	358.12	129.97	57.55	1.29	0.57	8.951E-06
16		0.7	356.30	121.33	53.56	1.20	0.53	7.465E-07
17		0.8	354.60	113.73	50.06	1.13	0.50	4.911E-06
18		0.9	353.02	107.00	46.97	1.06	0.47	3.089E-06
19		1	351.53	101.00	44.23	1.00	0.44	1.296E-09

Tomando x como y y modificando la ecuación de balance por la correspondiente (columna H) se puede obtener la curva de rocío. La gráficas quedan:



En la curva no se aprecia la existencia de mezcla azeotrópica, pero como se sabe el agua y el etanol sí presentan una mezcla de este tipo (punto mínimo de ebullición).

Esto se debe a que se despreciaron las no idealidades del comportamiento de la fase líquida.

A fin de obtener una curva de burbuja más realista se analizará la misma mezcla considerando las no idealidades a través de los coeficientes de actividad. Como modelo se usará el de Van Laar.

### Resolución con simulador EMSO

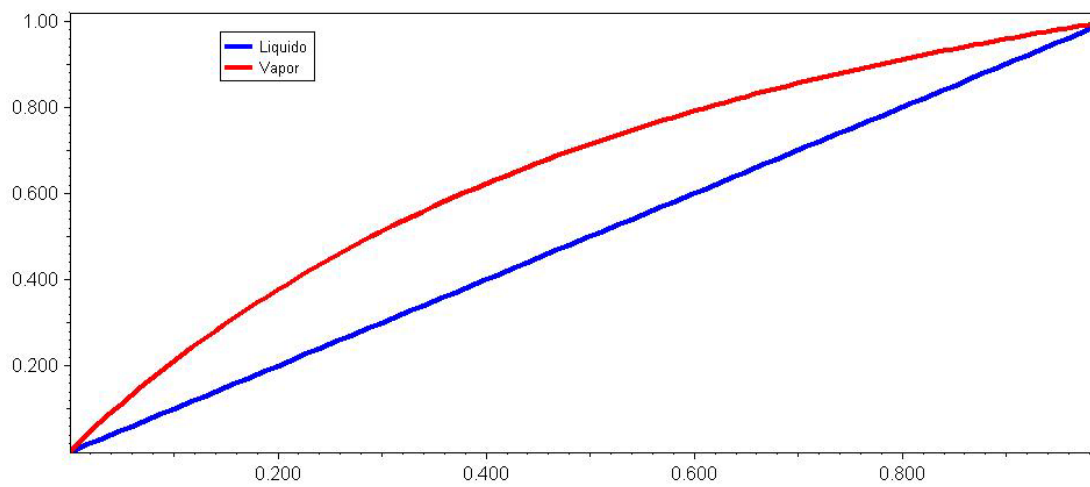
```
1  ## Balance **
2
3  using "types";
4
5  FlowSheet equilibrio
6
7  PARAMETERS
8
9
10 P as Real(Brief="Presion total",Unit='bar');
11
12
13 VARIABLES
14 kb(2) as Real (Brief="cte eq");
15 pvb(2) as Real(Brief="presion de vapor",Unit='bar');
16 Tb as Real(Brief="pto burb",Unit='C');
17 xb as Real(Brief="fracc molar 1");
18 yb as Real(Brief="fracc molar 1");
19
20 kr(2) as Real (Brief="cte eq");
21 pvr(2) as Real(Brief="presion de vapor",Unit='bar');
22 Tr as Real(Brief="pto burb",Unit='C');
23 yr as Real(Brief="fracc molar 1");
24 xr as Real(Brief="fracc molar 1");
25
26
27
28 EQUATIONS
29
30 pvb(1)=(10^(3.98523-1184.24/(Tb+217.572)));
31 pvb(2)=(10^(4.05004-1327.62/(Tb+217.625)));
32 kb(1)=pvb(1)/P;
33 kb(2)=pvb(2)/P;
34 xb*kb(1)+(1-xb)*kb(2)=1;
35 yb=xb*kb(1);
36 xb=time;
37
38 pvr(1)=(10^(3.98523-1184.24/(Tr+217.572)));
39 pvr(2)=(10^(4.05004-1327.62/(Tr+217.625)));
40 kr(1)=pvr(1)/P;
41 kr(2)=pvr(2)/P;
42 yr/kr(1)+(1-yr)/kr(2)=1;
43 xr=yr/kr(1);
44 yr=time;
```

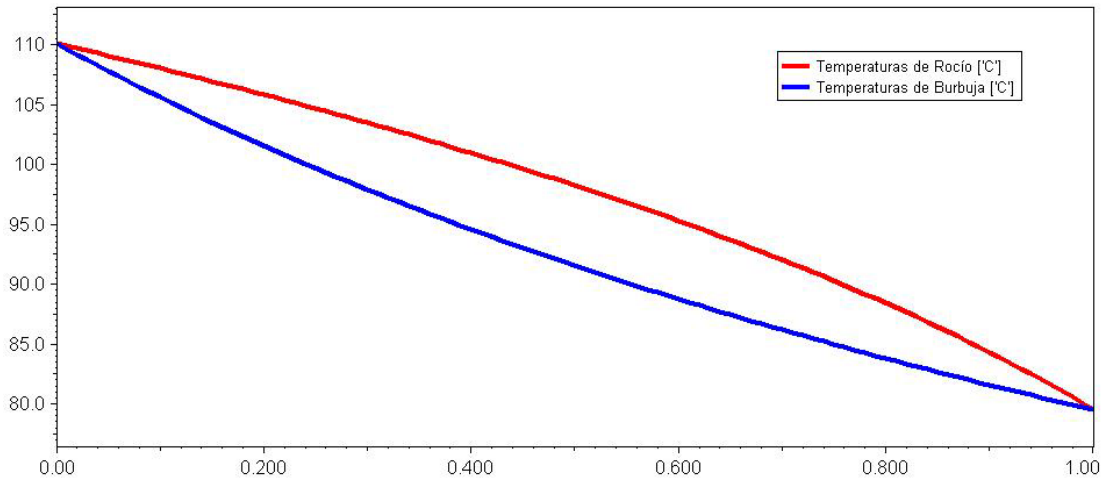
```

45
46 SET
47 P=1e-5*'bar';
48
49 INITIAL
50
51
52 GUESS
53 Tb=70*'C';
54 k(1)=1;
55 k(2)=1;
56
57 OPTIONS
58 TimeStart=0;
59 TimeEnd=1;
60 TimeStep=0.01;
61 #TimeUnit='s';
62 DAEsolver(File="dassl");
63 Dynamic=true;
64
65 end

```

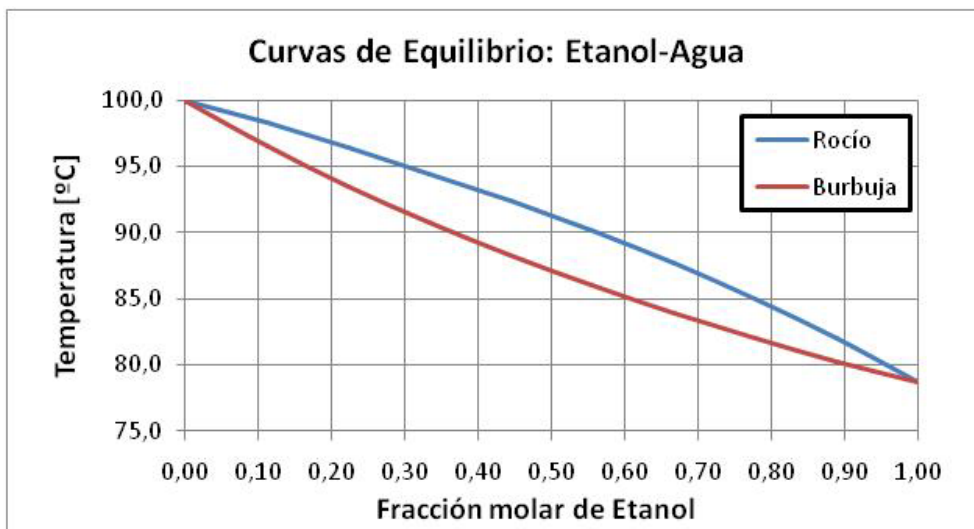
Resultados

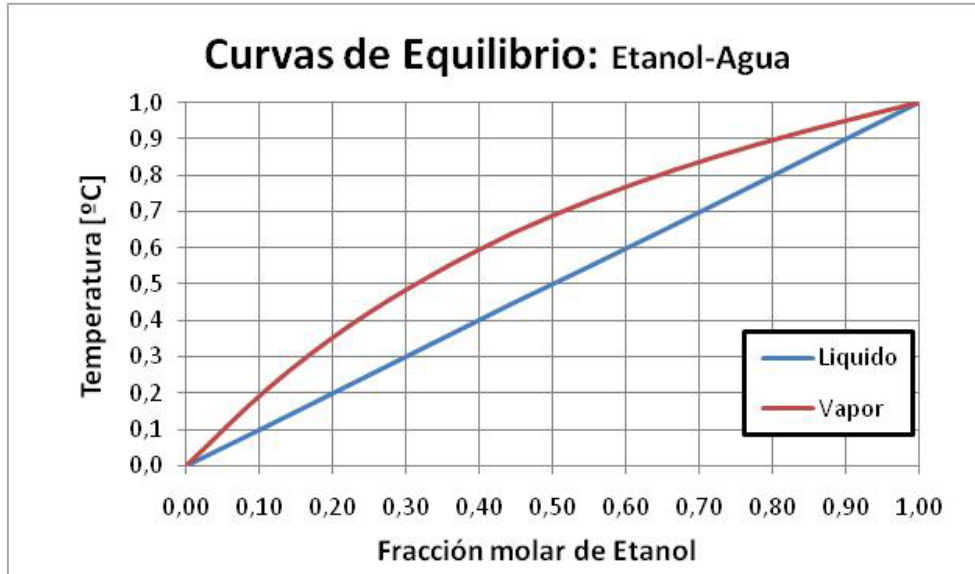




**Resolución con simulador dwsim**

Usando el mismo flowsheet y paquete de estimación de propiedades (ley de Raoult) pero cambiando los componentes:





*B) Considerando la mezcla como no ideal*

	A	B	C	D
1		Etanol	Agua	
2	A	16.19	16.54	
3	B	3424	3985	
4	C	-55.72	-39	
5	A12	1.6798		
6	A21	0.9227		
7				
8	Etanol	Temp	Pv1	Pv2
9	0	373.175255092174	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B9+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B9+\$C\$4))
10	=0.1+A9	359.805543783787	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B10+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B10+\$C\$4))
11	=0.1+A10	356.41363965187	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B11+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B11+\$C\$4))
12	=0.1+A11	354.903498485687	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B12+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B12+\$C\$4))
13	=0.1+A12	353.915739473387	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B13+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B13+\$C\$4))
14	=0.1+A13	353.123092571969	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B14+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B14+\$C\$4))
15	=0.1+A14	352.457622755359	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B15+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B15+\$C\$4))
16	=0.1+A15	351.928823216503	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B16+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B16+\$C\$4))
17	=0.1+A16	351.569320549954	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B17+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B17+\$C\$4))
18	=0.1+A17	351.421028046636	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B18+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B18+\$C\$4))
19	=A18+0.01	351.419718445362	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B19+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B19+\$C\$4))
20	=A19+0.01	351.42108659808	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B20+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B20+\$C\$4))
21	=A20+0.01	351.424955664313	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B21+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B21+\$C\$4))
22	=A21+0.01	351.431539058515	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B22+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B22+\$C\$4))
23	=A22+0.01	351.441248838746	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B23+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B23+\$C\$4))
24	=A23+0.01	351.453469752097	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B24+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B24+\$C\$4))

	A	B	C	D
25	=A24+0.01	351.468692141832	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B25+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B25+\$C\$4))
26	=A25+0.01	351.48711461187	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B26+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B26+\$C\$4))
27	=A26+0.01	351.508515739961	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B27+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B27+\$C\$4))
28	=A27+0.01	351.532888976539	=EXP(\$B\$2-\$B\$3/(B28+\$B\$4))	=EXP(\$C\$2-\$C\$3/(B28+\$C\$4))

	E	F
1		
2		
3	P	101
4		
5		
6		
7		
8	g1	g2
9	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A9)/(\$B\$5*A9+\$B\$6*(1-A9)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A9/(\$B\$5*A9+\$B\$6*(1-A9)))^2)
10	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A10)/(\$B\$5*A10+\$B\$6*(1-A10)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A10/(\$B\$5*A10+\$B\$6*(1-A10)))^2)
11	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A11)/(\$B\$5*A11+\$B\$6*(1-A11)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A11/(\$B\$5*A11+\$B\$6*(1-A11)))^2)
12	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A12)/(\$B\$5*A12+\$B\$6*(1-A12)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A12/(\$B\$5*A12+\$B\$6*(1-A12)))^2)
13	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A13)/(\$B\$5*A13+\$B\$6*(1-A13)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A13/(\$B\$5*A13+\$B\$6*(1-A13)))^2)
14	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A14)/(\$B\$5*A14+\$B\$6*(1-A14)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A14/(\$B\$5*A14+\$B\$6*(1-A14)))^2)
15	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A15)/(\$B\$5*A15+\$B\$6*(1-A15)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A15/(\$B\$5*A15+\$B\$6*(1-A15)))^2)
16	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A16)/(\$B\$5*A16+\$B\$6*(1-A16)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A16/(\$B\$5*A16+\$B\$6*(1-A16)))^2)
17	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A17)/(\$B\$5*A17+\$B\$6*(1-A17)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A17/(\$B\$5*A17+\$B\$6*(1-A17)))^2)
18	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A18)/(\$B\$5*A18+\$B\$6*(1-A18)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A18/(\$B\$5*A18+\$B\$6*(1-A18)))^2)
19	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A19)/(\$B\$5*A19+\$B\$6*(1-A19)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A19/(\$B\$5*A19+\$B\$6*(1-A19)))^2)
20	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A20)/(\$B\$5*A20+\$B\$6*(1-A20)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A20/(\$B\$5*A20+\$B\$6*(1-A20)))^2)
21	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A21)/(\$B\$5*A21+\$B\$6*(1-A21)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A21/(\$B\$5*A21+\$B\$6*(1-A21)))^2)
22	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A22)/(\$B\$5*A22+\$B\$6*(1-A22)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A22/(\$B\$5*A22+\$B\$6*(1-A22)))^2)
23	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A23)/(\$B\$5*A23+\$B\$6*(1-A23)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A23/(\$B\$5*A23+\$B\$6*(1-A23)))^2)
24	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A24)/(\$B\$5*A24+\$B\$6*(1-A24)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A24/(\$B\$5*A24+\$B\$6*(1-A24)))^2)
25	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A25)/(\$B\$5*A25+\$B\$6*(1-A25)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A25/(\$B\$5*A25+\$B\$6*(1-A25)))^2)
26	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A26)/(\$B\$5*A26+\$B\$6*(1-A26)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A26/(\$B\$5*A26+\$B\$6*(1-A26)))^2)
27	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A27)/(\$B\$5*A27+\$B\$6*(1-A27)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A27/(\$B\$5*A27+\$B\$6*(1-A27)))^2)
28	=EXP(\$B\$5*(\$B\$6*(1-A28)/(\$B\$5*A28+\$B\$6*(1-A28)))^2)	=EXP(\$B\$6*(\$B\$5*A28/(\$B\$5*A28+\$B\$6*(1-A28)))^2)

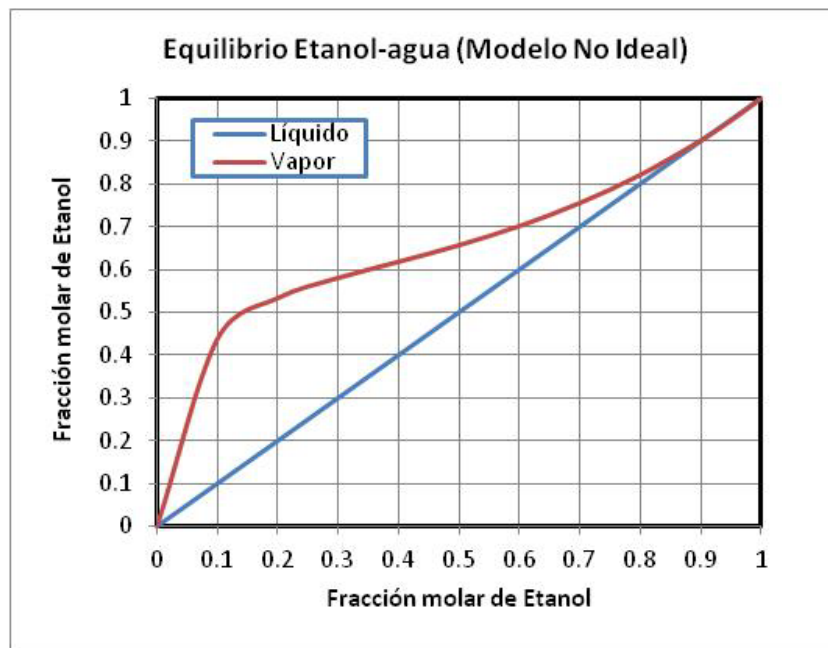
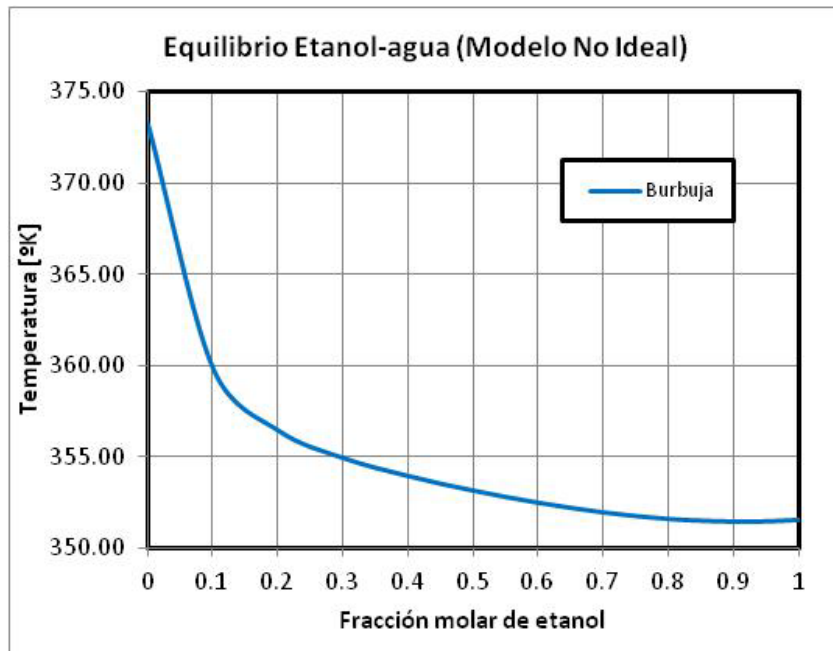
	G	H	I	J	K
1					
2					
3					
4					
5					=SUMA(K9:K28)
6				0.1	=MAX(K9:K28)
7					
8	k1	k2	y1	y2	balance
9	=C9*E9/\$F\$3	=D9*F9/\$F\$3	=A9*G9	=(1-A9)*I9	=ABS(A9*G9+(1-A9)*H9-1)
10	=C10*E10/\$F\$3	=D10*F10/\$F\$3	=A10*G10	=(1-A10)*I10	=ABS(A10*G10+(1-A10)*H10-1)
11	=C11*E11/\$F\$3	=D11*F11/\$F\$3	=A11*G11	=(1-A11)*I11	=ABS(A11*G11+(1-A11)*H11-1)
12	=C12*E12/\$F\$3	=D12*F12/\$F\$3	=A12*G12	=(1-A12)*I12	=ABS(A12*G12+(1-A12)*H12-1)
13	=C13*E13/\$F\$3	=D13*F13/\$F\$3	=A13*G13	=(1-A13)*I13	=ABS(A13*G13+(1-A13)*H13-1)
14	=C14*E14/\$F\$3	=D14*F14/\$F\$3	=A14*G14	=(1-A14)*I14	=ABS(A14*G14+(1-A14)*H14-1)
15	=C15*E15/\$F\$3	=D15*F15/\$F\$3	=A15*G15	=(1-A15)*I15	=ABS(A15*G15+(1-A15)*H15-1)
16	=C16*E16/\$F\$3	=D16*F16/\$F\$3	=A16*G16	=(1-A16)*I16	=ABS(A16*G16+(1-A16)*H16-1)
17	=C17*E17/\$F\$3	=D17*F17/\$F\$3	=A17*G17	=(1-A17)*I17	=ABS(A17*G17+(1-A17)*H17-1)
18	=C18*E18/\$F\$3	=D18*F18/\$F\$3	=A18*G18	=(1-A18)*I18	=ABS(A18*G18+(1-A18)*H18-1)
19	=C19*E19/\$F\$3	=D19*F19/\$F\$3	=A19*G19	=(1-A19)*I19	=ABS(A19*G19+(1-A19)*H19-1)
20	=C20*E20/\$F\$3	=D20*F20/\$F\$3	=A20*G20	=(1-A20)*I20	=ABS(A20*G20+(1-A20)*H20-1)
21	=C21*E21/\$F\$3	=D21*F21/\$F\$3	=A21*G21	=(1-A21)*I21	=ABS(A21*G21+(1-A21)*H21-1)
22	=C22*E22/\$F\$3	=D22*F22/\$F\$3	=A22*G22	=(1-A22)*I22	=ABS(A22*G22+(1-A22)*H22-1)
23	=C23*E23/\$F\$3	=D23*F23/\$F\$3	=A23*G23	=(1-A23)*I23	=ABS(A23*G23+(1-A23)*H23-1)
24	=C24*E24/\$F\$3	=D24*F24/\$F\$3	=A24*G24	=(1-A24)*I24	=ABS(A24*G24+(1-A24)*H24-1)
25	=C25*E25/\$F\$3	=D25*F25/\$F\$3	=A25*G25	=(1-A25)*I25	=ABS(A25*G25+(1-A25)*H25-1)
26	=C26*E26/\$F\$3	=D26*F26/\$F\$3	=A26*G26	=(1-A26)*I26	=ABS(A26*G26+(1-A26)*H26-1)
27	=C27*E27/\$F\$3	=D27*F27/\$F\$3	=A27*G27	=(1-A27)*I27	=ABS(A27*G27+(1-A27)*H27-1)
28	=C28*E28/\$F\$3	=D28*F28/\$F\$3	=A28*G28	=(1-A28)*I28	=ABS(A28*G28+(1-A28)*H28-1)



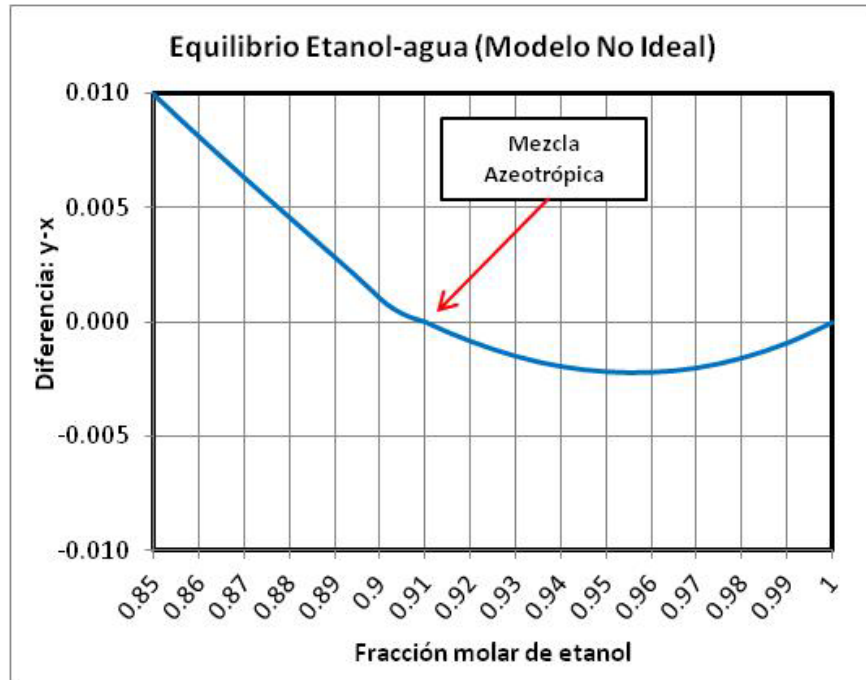
Que resuelto del mismo modo queda:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	C	-55.72	-39								
2	A12	1.6798									0.000131605
3	A21	0.9227								0.1	1.19896E-05
4											
5	Etanol	Temp	Pv1	Pv2	g1	g2	k1	k2	y1	y2	balance
6	0	373.18	222.345	101.000	5.364	1.000	11.810	1.000	0.000	0.000	1.068E-06
7	0.1	359.81	138.381	61.445	3.197	1.026	4.380	0.624	0.438	0.394	2.591E-06
8	0.2	356.41	121.875	53.807	2.211	1.094	2.668	0.583	0.534	0.427	1.199E-05
9	0.3	354.90	115.067	50.673	1.699	1.194	1.936	0.599	0.581	0.406	1.014E-05
10	0.4	353.92	110.787	48.707	1.409	1.320	1.545	0.636	0.618	0.371	8.484E-06
11	0.5	353.12	107.448	47.176	1.235	1.469	1.314	0.686	0.657	0.328	5.019E-06
12	0.6	352.46	104.709	45.923	1.128	1.639	1.170	0.745	0.702	0.281	9.939E-06
13	0.7	351.93	102.574	44.947	1.063	1.830	1.079	0.815	0.756	0.227	5.314E-06
14	0.8	351.57	101.144	44.293	1.025	2.041	1.026	0.895	0.821	0.164	6.183E-06
15	0.9	351.42	100.558	44.026	1.006	2.270	1.001	0.989	0.901	0.090	1.080E-05
16	0.91	351.42	100.553	44.023	1.004	2.293	1.000	1.000	0.910	0.082	7.409E-06
17	0.92	351.42	100.558	44.026	1.003	2.318	0.999	1.010	0.919	0.074	2.684E-06
18	0.93	351.42	100.574	44.033	1.003	2.342	0.998	1.021	0.929	0.065	5.681E-06
19	0.94	351.43	100.600	44.045	1.002	2.366	0.998	1.032	0.938	0.056	1.017E-05
20	0.95	351.44	100.638	44.062	1.001	2.391	0.998	1.043	0.948	0.047	2.175E-06
21	0.96	351.45	100.686	44.084	1.001	2.415	0.998	1.054	0.958	0.038	8.098E-06
22	0.97	351.47	100.746	44.112	1.000	2.440	0.998	1.066	0.968	0.029	1.099E-05
23	0.98	351.49	100.819	44.145	1.000	2.465	0.998	1.078	0.978	0.020	5.431E-06
24	0.99	351.51	100.903	44.183	1.000	2.491	0.999	1.090	0.989	0.010	2.507E-06
25	1	351.53	101.000	44.227	1.000	2.516	1.000	1.102	1.000	0.000	4.937E-06
26											
27											
28											

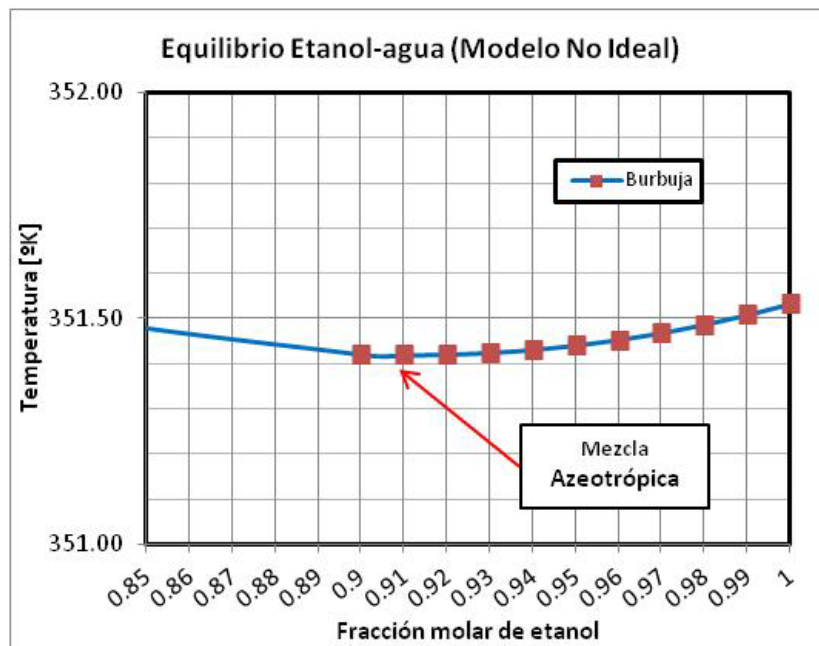
Gráficamente:



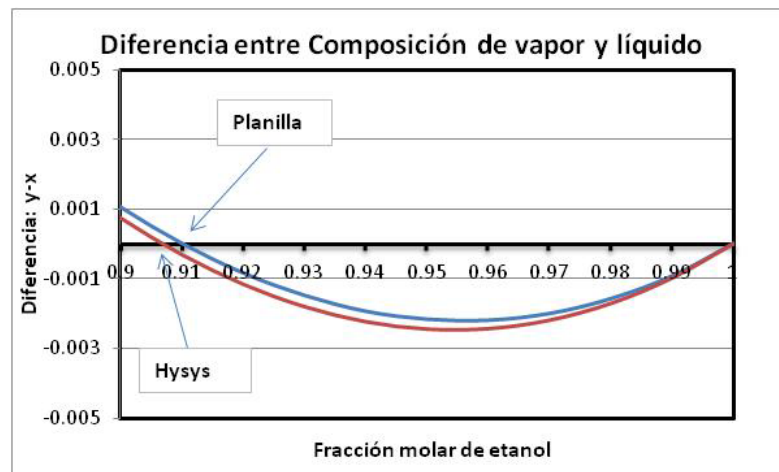
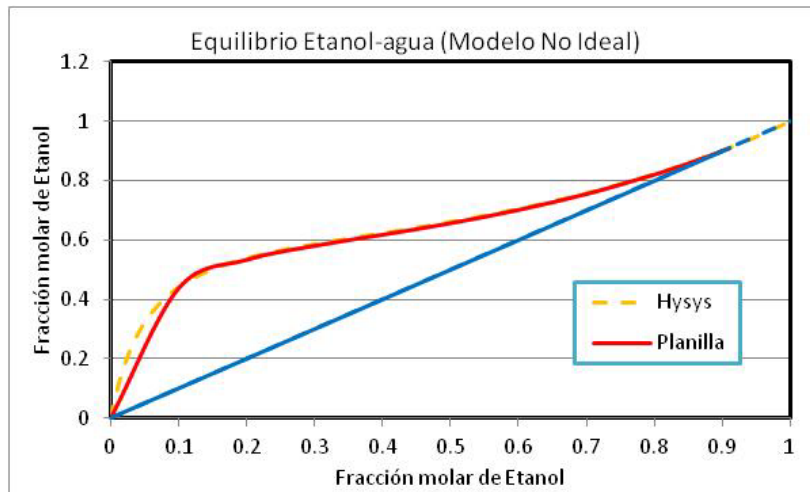
Si graficamos la diferencia entre  $y$  y  $x$  podemos encontrar el punto en donde se encuentra, esto es, el punto azeotrópico de la mezcla.



O buscando un punto de ebullición mínimo:



Si se compara con un simulador comercial (Hysys®)



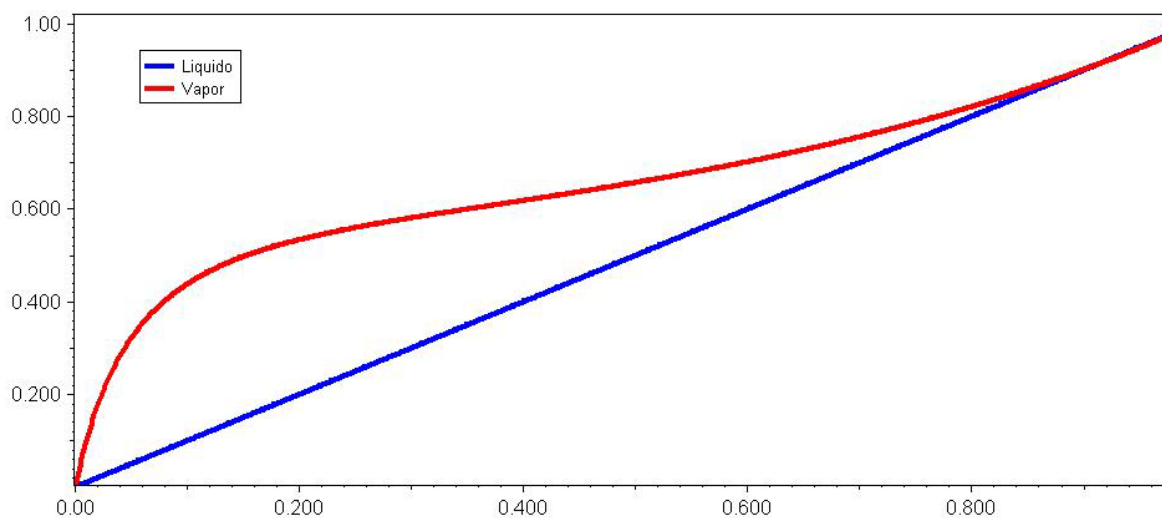
Se aprecia que el modelo implementado en Excel aproxima muchísimo al de un simulador riguroso.

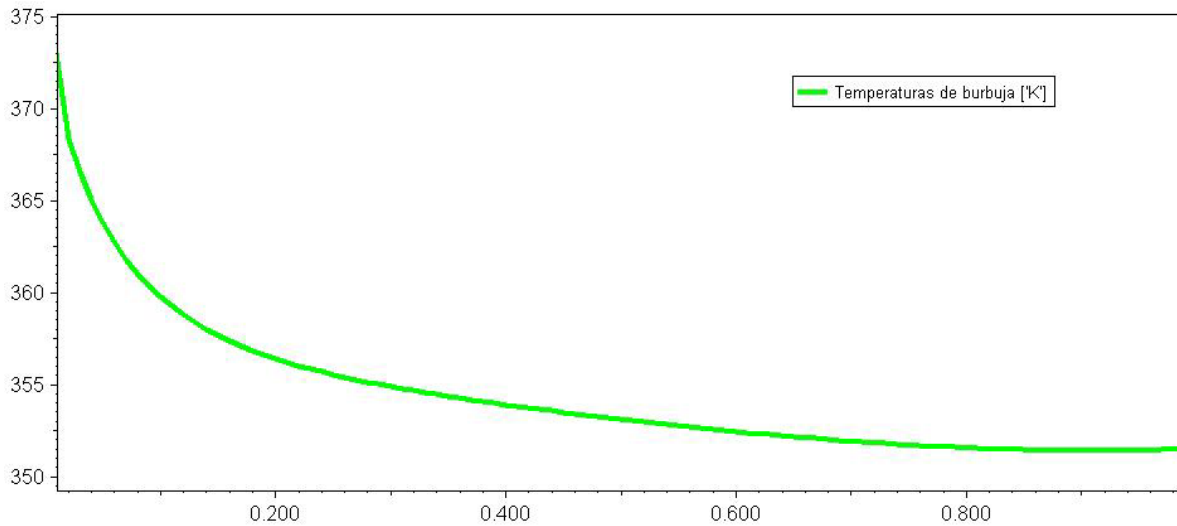
### Resolución con simulador EMSO

```
1  ## Balance ##
2
3  using "types";
4
5  FlowSheet equilibrio
6
7  PARAMETERS
8
9  P as Real(Brief="Presion total",Unit='kPa');
10 A12 as Real;
11 A21 as Real;
12
13
14
15 VARIABLES
16 pvb(2) as Real(Brief="presion de vapor");
17 Tb as Real(Brief="pto burb",Unit='K');
18 kb(2) as Real(Brief="Cte de equilibrio");
19 xb as Real(Brief="Fraccion molar de etanol");
20 yb as Real(Brief="Fraccion molar de etanol");
21 gamma(2) as Real;
22 dif as Real;
23 xaz as Real(Brief="Fraccion molar de etanol");
24
25
26
27
28 EQUATIONS
29
30 (pvb(1))=exp((16.19-3424.00/(Tb-55.72)));
31 (pvb(2))=exp((16.54-3985/(Tb-39.00)));
32 kb(1)=gamma(1)*pvb(1)/P;
33 kb(2)=gamma(2)*pvb(2)/P;
34 xb=time;
35 xb*kb(1)+(1-xb)*kb(2)=1;
36 yb=kb(1)*xb;
37 (gamma(1))=exp((A12*(A21*(1-xb))/(A12*xb+A21*(1-xb)))^2));
38 (gamma(2))=exp(A21*(A12*xb/(A12*xb+A21*(1-xb)))^2);
39 dif=yb-xb;
40
41 if xaz equal 0 then
42     xaz=1;
43 else
44     if abs(xb-yb)<0.001 and xaz>0 then
45         xaz=xb;
46     else
47         xaz=0;
```

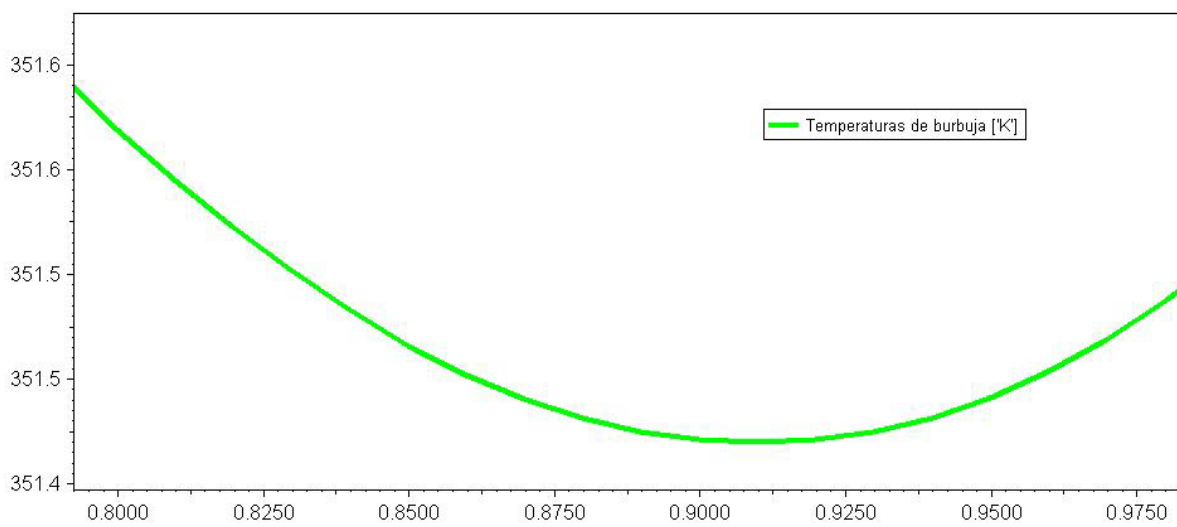
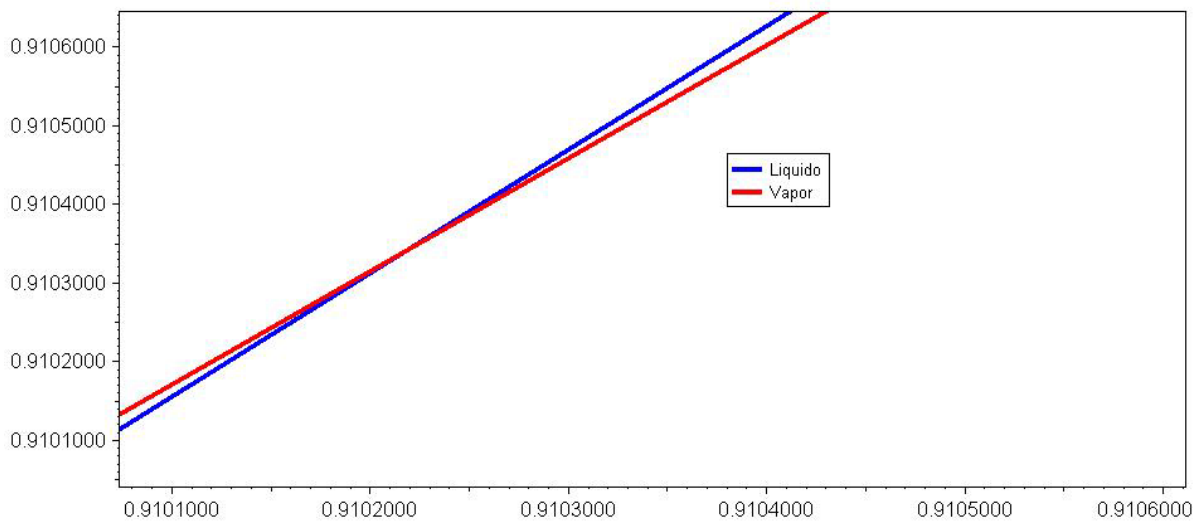
```
48     end
49 end
50
51
52
53 SET
54 P=101;
55 A12=1.6798;
56 A21=0.9227;
57
58
59 INITIAL
60 Tb=373*'K';
61
62 GUESS
63 Tb=370*'C';
64 k(1)=1;
65 k(2)=1;
66
67 OPTIONS
68 TimeStart=0.000001;
69 TimeEnd=0.99;
70 TimeStep=0.001;
71 #TimeUnit='s';
72 DAEsolver(File="dassl");
73 Dynamic=true;
74
75 End
```

Resultados:





O aproximando al punto azeotrópico se puede observar el cruce de composición y el punto de ebullición mínimo:



## Implementación en dwsim:

Se arma un caso con agua y etanol como componentes y 3 bases "Ley de Raoult", WILSON" por ejemplo:



Las corrientes se configuran como se ilustra a continuación. Mediante el objeto "Spreadsheet" se implementa una forma de modificar directamente ambas corrientes y recoger las temperaturas de ambas corrientes (puntos de burbuja y rocío respectivamente).

Mediante la herramienta "sensibilidad" se exploran las curvas de rocío y burbuja para concentración de etanol desde 0 a 1. Luego se exportan los resultados a una planilla de cálculo para su graficado y análisis:

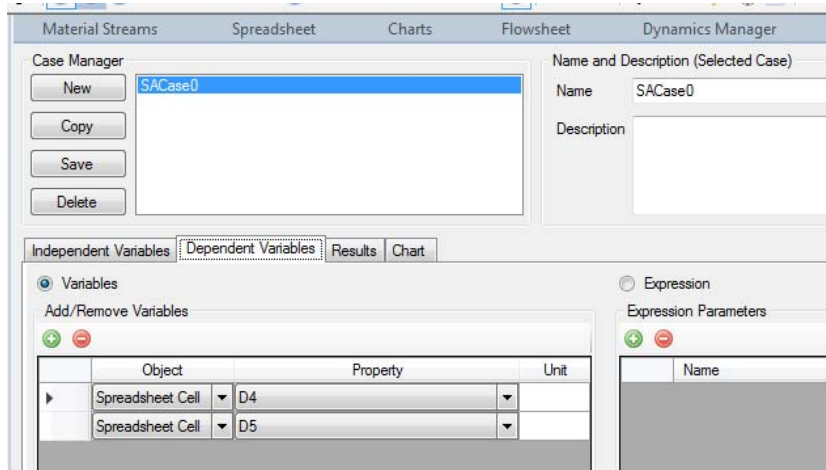
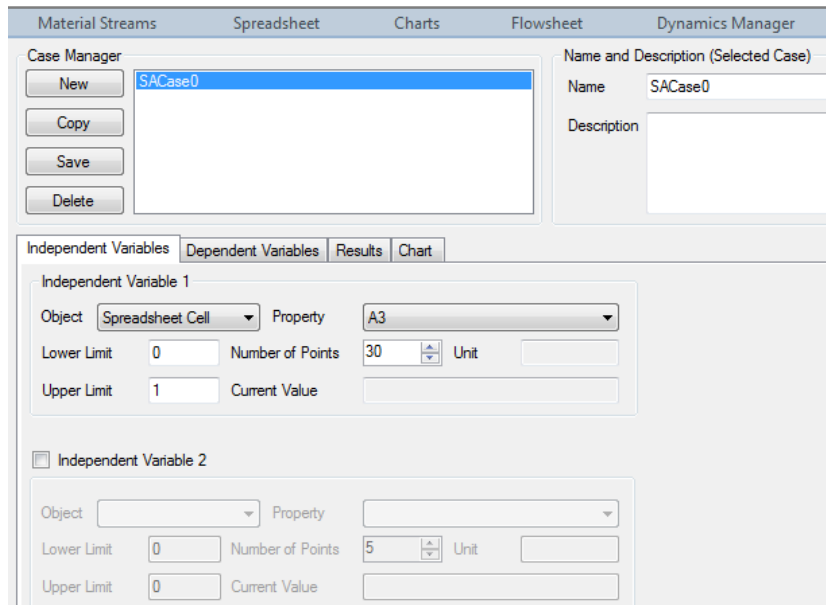
Stream	Property Package	Temperature (K)	Pressure (atm)	Mass Flow (kg/h)	Molar Flow (kmol/h)	Volumetric Flow (m3/s)	Specific Enthalpy (kcal/kg)	Specific Entropy (kJ/[kg.K])	Vapor Phase Mole Fraction
Agua-Etanol-B	UNIQUAC (2)	353.704	1	3600	136.203	0.00113064	-353.66	-3.86014	0
Agua-Etanol-R	Wilson (3)	364.365	1	3600	136.203	1.13113	25.2298	0.506771	1

Spreadsheet:



	A	B	C	D
1				
2	Etanol	Agua		
3	0.3		0.7	
4	EXPORT OK	EXPORT OK [Agua-Etanol-B, PROP_MS_102/Water = 0.7 ]	PB	80.554316080399
5	EXPORT OK	EXPORT OK [Agua-Etanol-R, PROP_MS_102/Water = 0.7 ]	PR	91.21510255126
6				

Estudio de sensibilidad:



Material Streams    Spreadsheet    Charts    Flowsheet

Case Manager

New    SACase0

Copy

Save

Delete

Independent Variables    Dependent Variables    Results    Chart

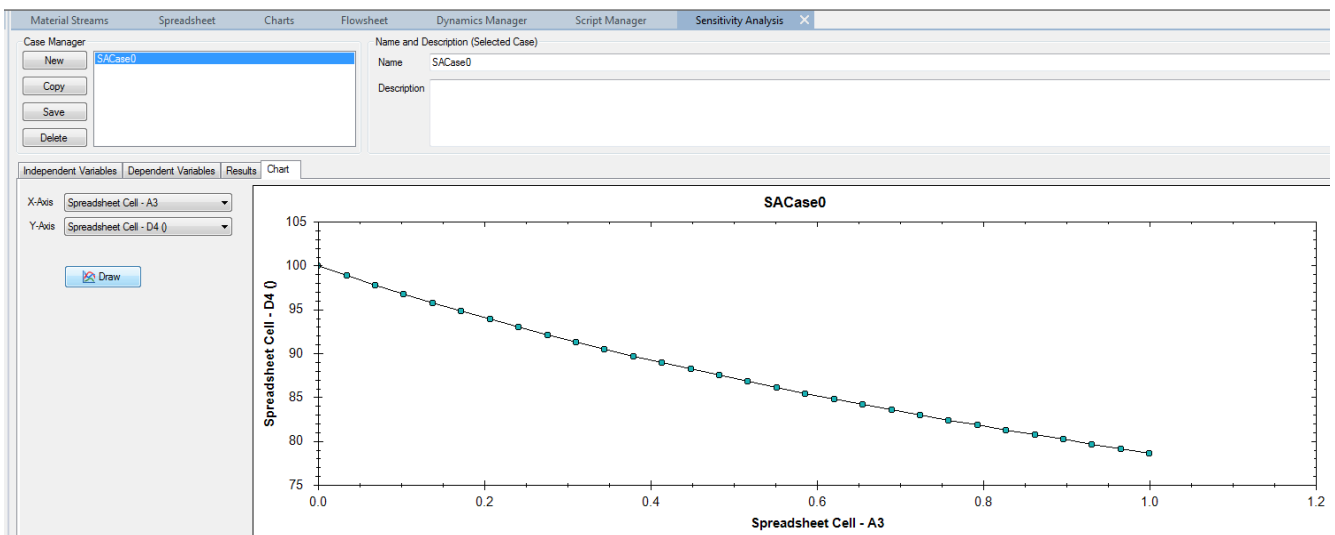
Start Sensivity Analysis    Break Calculation

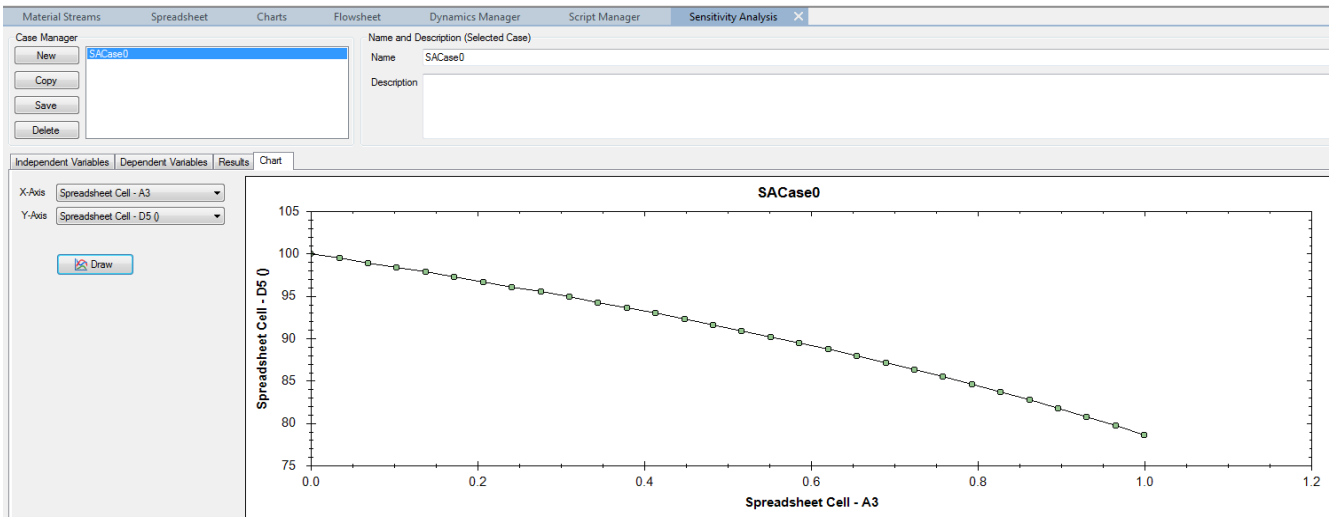
Results

Spreadsheet Cell - A3	Spreadsheet Cell - D4 ()	
0.689655	83.5532	87.1268
0.724138	82.9565	86.3057
0.758621	82.3743	85.4595
0.793103	81.8059	84.5865
0.827586	81.2508	83.6847
0.862069	80.7083	82.7519
0.896552	80.178	81.7856
0.931034	79.6594	80.783
0.965517	79.1521	79.7409
1	78.6555	78.6555

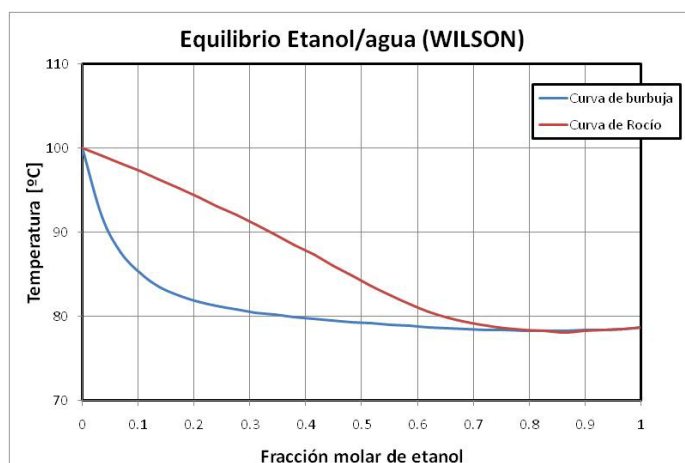
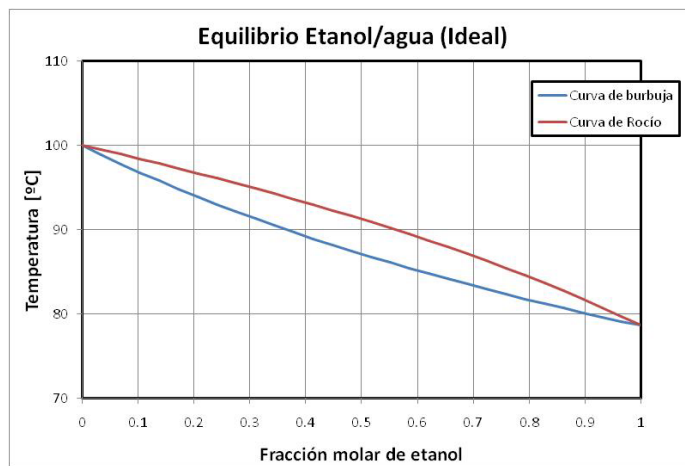
Information

Run #30 completed...  
Restoring simulation to its original state...  
Done!





Los resultados se grafican en Excel:



Repetir todo el proceso pero para una mezcla de acetona-agua:

