



EJERCICIO 1

Modelos de equilibrio líquido-vapor

OBJETIVO

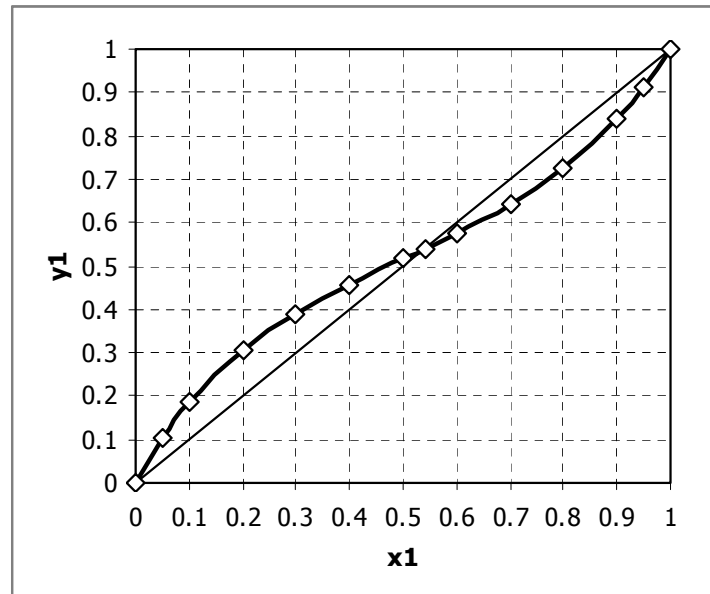
Familiarizarse con diferentes modelos de equilibrio líquido-vapor (K-value) disponibles en CHEMCAD y la importancia de seleccionar el modelo adecuadamente.

PLANTEAMIENTO

Los siguientes datos experimentales de equilibrio líquido-vapor corresponden al sistema acetato de etilo-etanol a una presión de 1 atm. El sistema forma un azeótropo con una composición de 54% mol de acetato de etilo.

| T [°C] | x_1 | y_1 |
|----------|-------|-------|
| 78.3 | 0.0 | 0.0 |
| 76.6 | 0.050 | 0.102 |
| 75.5 | 0.100 | 0.187 |
| 73.9 | 0.200 | 0.305 |
| 72.8 | 0.300 | 0.389 |
| 72.1 | 0.400 | 0.457 |
| 71.8 | 0.500 | 0.516 |
| 71.8 | 0.540 | 0.540 |
| 71.9 | 0.600 | 0.576 |
| 72.2 | 0.700 | 0.644 |
| 73.0 | 0.800 | 0.726 |
| 74.7 | 0.900 | 0.837 |
| 76.0 | 0.950 | 0.914 |
| 77.1 | 1.000 | 1.000 |

1 = acetato de etilo, 2 = etanol
Referencia: Chu, Getty, Brennecke, and Paul, *Distillation Equilibrium Data*, New York, 1950. Citado en *Perry's Chemical Engineers Handbook*, edición internacional 1999, p. 13-12.



Se desea verificar los datos de equilibrio predichos para este sistema usando diversos modelos en CHEMCAD.

PROCEDIMIENTO

Para el propósito de este ejercicio no es necesario dibujar un diagrama de flujo. Estamos interesados únicamente en obtener datos de equilibrio líquido-vapor en forma numérica y gráfica.

Crear la lista de componentes (Termophysical → Select Components) y agregar el acetato de etilo (Ethyl Acetate) y el etanol (Ethanol). A continuación, el "sistema experto" nos preguntará si hay algún componente que se pueda ignorar al seleccionar el modelo termodinámico y los rangos de temperatura y presión que se esperan manejar en el proceso.



The selection of thermodynamic models is based on the component class, data availability as well as the T/P operation range of the process. Use the suggestions of the expert system as a guide only.

Select components to ignore (e.g., non process utilities)

| | |
|--------|--------|
| <None> | <None> |
| <None> | <None> |
| <None> | <None> |

Please enter the temperature/pressure range of the process:

Temperature Min: 0 C
Temperature Max: 100 C
Pressure Min: 1.01325 bar
Pressure Max: 10.3421 bar
Bip data threshold: 0.5

Buttons: Help, Cancel, OK

Luego, el sistema seleccionará un modelo para los cálculos de equilibrio líquido-vapor (K-value). Para este sistema, el modelo recomendado es NRTL (Non-Random Two Liquid). Aceptar el modelo propuesto ya que es uno de los que se verificarán.

Luego, el sistema nos muestra las opciones para este modelo. En esta ventana también se podría cambiar el modelo termodinámico si no es adecuado el que ha sido seleccionado automáticamente.

Thermodynamic Settings - Kvalue Models

Global K-Value Option: NRTL

Ethane/Ethylene, Propane/Propylene:
 Regular SRK/PR Bips
 Special SRK/PR Bips

Vapor Phase Association:
 No Vapor Phase Association
 Vapor Phase Association

Vapor Fugacity/Poynting Correction:
 Correction
 No Correction

SRK/PR Alpha function:
 Standard SRK/PR
 Boston-Mathias extrapolation

Global Phase Option:
 Vapor/Liquid/Solid
 Vapor/Liquid/Liquid/Solid

Water/Hydrocarbon Solubility:
 Miscible
 Immiscible

Wilson model salt: <None>

No. of BIP sets: 1
Default BIP set: 1

Clear all local K models/BIPs
 Clear all tray BIPs
 Set local K models/BIPs
 Set tray BIPs
 Set Henry components

Buttons: Help, Cancel, OK

Options in gray are not applicable for this k-value option

Finalmente, al cerrar esta ventana se nos muestran los parámetros de interacción binaria (BIPs), donde podemos llenar la matriz usando UNIFAC LVE (equilibrio líquido-vapor), UNIFAC LLE (equilibrio líquido-liquido) o un método UNIFAC modificado. Los valores individuales de los parámetros de interacción también pueden ser modificados.

NRTL Parameters Set 1

Fill Matrix by: UNIFAC VLE

| | I | J | Bij | Bji | Aij |
|---|---|---|---------|---------|--------|
| 1 | 1 | 2 | 154.208 | 162.349 | 0.2987 |



Para obtener los datos y las gráficas de equilibrio para el sistema, utilizar Plot → TPXY (Temperatura, Presión, X y Y). En la ventana que aparece, seleccionar los compuestos: el primer compuesto será el acetato de etilo y el segundo será el etanol. Seleccionar el modo de presión constante y proporcionar la presión (1 atm o su equivalente). Para obtener buenas gráficas, aumentar el número de puntos a 50.

Al hacer click en OK, aparece una nueva ventana en WordPad con los datos de equilibrio en forma tabulada y dos gráficas en CHEMCAD (usar el menú Window o las pestañas en la parte inferior del área de trabajo para cambiar de una a otra).

CHEMCAD 6.0.1 Page 1

Job Name: Untitled Date: 03/12/2008 Time: 15:45:48

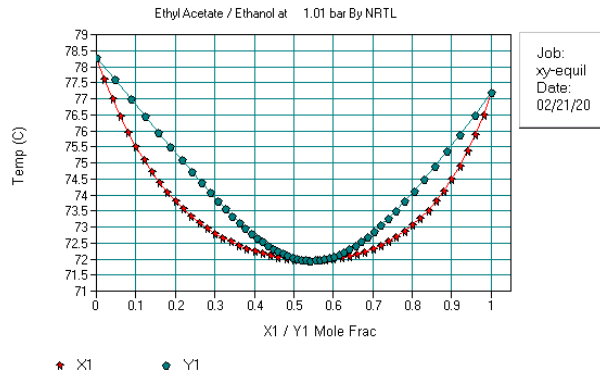
XY data for Ethyl Acetate / Ethanol

| NRTL | Bij | Bji | Alpha | Aij | Aji | Cij | Cji | Dij | Dji |
|------|--------|--------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | 154.21 | 162.35 | 0.299 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

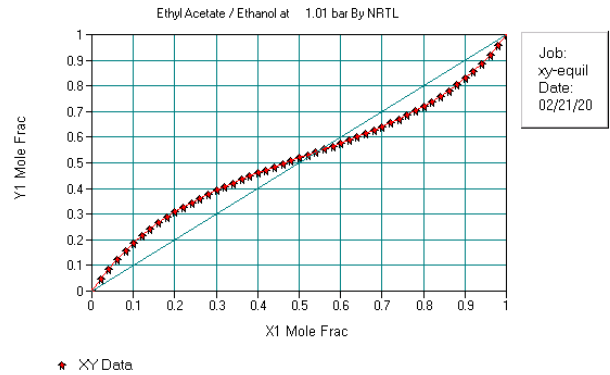
Mole Fractions

| T Deg C | P bar | X1 | Y1 | Gamma1 | Gamma2 | Phi1 | Phi2 |
|---------|-------|---------|---------|--------|--------|-------|-------|
| 78.303 | 1.013 | 0.00000 | 0.00000 | 2.332 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| 77.618 | 1.013 | 0.02000 | 0.04577 | 2.257 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| 77.002 | 1.013 | 0.04000 | 0.08685 | 2.185 | 1.001 | 1.000 | 1.000 |
| 76.446 | 1.013 | 0.06000 | 0.12389 | 2.117 | 1.003 | 1.000 | 1.000 |

Para obtener Ayuda, presione F1



Gráfica Txy



Gráfica xy

El azeótropo se identifica como el punto donde la temperatura es mínima o donde las composiciones del líquido y el vapor son iguales. Esta información es más fácil de obtener de los datos tabulados. Se puede observar que el modelo NRTL predice la composición del azeótropo (54% mol) y su temperatura de ebullición (71.8 °C) con bastante exactitud.

El error absoluto en los datos de equilibrio, para cada valor de x_1 , se puede estimar como:

$$\text{Error} = \left| \frac{[y_1]_{\text{Modelo}} - [y_1]_{\text{Experimental}}}{[y_1]_{\text{Experimental}}} \right| \times 100\%$$

OBTENER LOS DATOS DE EQUILIBRIO PARA LOS SIGUIENTES MODELOS, Y COMPLETAR LAS TABLAS DE LA PÁGINA SIGUIENTE

- Peng-Robinson (PR)
- Regular Solution (REGU) o Scatchard-Hildebrand
- Margules (MARG)
- UNIFAC (UNIF)
- Non-Regular Two-Liquid (NRTL)

Comentar sobre la exactitud con la que cada modelo predice la formación del azeótropo y la composición de equilibrio para este sistema.



Comparación de modelos – Predicción del azeótropo.

| Modelo | Temperatura azeótropo (°C) | Composición azeótropo (%mol) |
|------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Peng-Robinson | | |
| Regular Solution | | |
| Margules | | |
| UNIFAC | | |
| NRTL | 71.96 | 0.540 |

Comparación de modelos – Error en la predicción de la composición de equilibrio.

| Datos experimentales | | Peng-Robinson | | Regular Solution | | Margules | | UNIFAC | | NRTL | |
|-----------------------------|---------------|----------------------|-------|-------------------------|-------|-----------------|-------|---------------|-------|-------------|-------|
| $[x_1]_{Exp}$ | $[y_1]_{Exp}$ | $[y_1]$ | Error | $[y_1]$ | Error | $[y_1]$ | Error | $[y_1]$ | Error | $[y_1]$ | Error |
| 0.050 | 0.102 | | | | | | | | | 0.106 | 3.8% |
| 0.100 | 0.187 | | | | | | | | | 0.188 | 0.6% |
| 0.200 | 0.305 | | | | | | | | | 0.308 | 0.9% |
| 0.300 | 0.389 | | | | | | | | | 0.393 | 1.0% |
| 0.400 | 0.457 | | | | | | | | | 0.460 | 0.7% |
| 0.500 | 0.516 | | | | | | | | | 0.519 | 0.6% |
| 0.600 | 0.576 | | | | | | | | | 0.578 | 0.3% |
| 0.700 | 0.644 | | | | | | | | | 0.642 | 0.4% |
| 0.800 | 0.726 | | | | | | | | | 0.721 | 0.7% |
| 0.900 | 0.837 | | | | | | | | | 0.829 | 0.9% |
| 0.950 | 0.914 | | | | | | | | | 0.904 | 1.1% |
| Error Promedio: | | | | | | | | | | 1.0% | |

Para más información: El archivo de ayuda de CHEMCAD (menú Help → Help Topics) contiene descripciones breves de cada modelo y las condiciones en las que se recomienda (o no se recomienda) su uso. Buscar en Thermophysical → Thermodynamics → K-value Models.