Universidad Simón Bolívar

Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Trasferencia

De Ponte Moniz, Luis Gabriel

PROBLEMAS DE CALCULOS DE COEFICIENTE DE FUGACIDAD

PROBLEMA 1: Para el sistema etano (1)/propano (2) como gas, calcule $\hat{f}_1$, $\hat{f}_2$, $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ a 100 ºC y 35 bar con una composición $y_1 = 0{,}40$

1. Aplicando la ecuación de Pitzer y Curl para soluciones reales
2. Suponiendo que la mezcla se comporta como solución ideal.
3. Suponiendo que la mezcla se comporta como gases ideales.

Compuesto	PM (g/mol)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm^3/mol)	Zc	Wc
Etano	30,070	305,3	48,72	145,5	0,279	0,100
Propano	44,097	369,8	42,48	200,0	0,276	0,152

Solución parte 1: Considerando para soluciones reales se tiene por definición que

$$\ln\left(\hat{\phi}_i\right) = \int_0^P (\hat{z}_i - 1)\frac{dP}{P} \qquad \text{Donde se tiene que } \hat{z}_i = \left(\frac{\partial(nz)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

Acorde a la regla de mezclado de Praunitz:

$$B = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} y_i\, y_j B_{ij}$$

$$Tc_{ij} = \sqrt{Tc_i * Tc_j} \qquad w_{ij} = \frac{w_i + w_j}{2} \qquad Vc_{ij} = \left(\frac{Vc_i^{\frac{1}{3}} + Vc_j^{\frac{1}{3}}}{3}\right)^3 \qquad Z_{ij} = \frac{Z_i + Z_j}{2}$$

$$B_{ij} = \frac{R\,Tc_{ij}}{Pc_{ij}}\left[\left(0{,}083 - \frac{0{,}422}{Tr_{ij}^{\,1,6}}\right) + w_{ij}\left(0{,}139 - \frac{0{,}172}{Tr_{ij}^{\,4,2}}\right)\right]$$

Para mezclas binarias se cumple que:

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2^2B_{22}$$

Y el factor de compresibilidad viene dado por la ecuación de Pitzer y Curl:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \frac{P}{RT}({y_1}^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + {y_2}^2 B_{22})$$

De estas forma los factores de compresibilidad parciales molares se obtienen:

$$\hat{z}_1 = z + y_2 \frac{dz}{dy_1} = 1 + \frac{P}{RT}\left(B_{11} + \delta_{12}{y_2}^2\right)$$

$$\hat{z}_2 = z - y_1 \frac{dz}{dy_1} = 1 + \frac{P}{RT}\left(B_{22} + \delta_{12}{y_1}^2\right)$$

Donde se tiene que $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$

El logaritmo neperiano del coeficiente de fugacidad viene dado por:

$$\ln(\hat{\phi}_1) = \int_0^P (\hat{z}_1 - 1)\frac{dP}{P} = \int_0^p \left(1 + \frac{P}{RT}\left(B_{11} + \delta_{12}{y_2}^2\right) - 1\right)\frac{dP}{P} = \left(\frac{P}{RT}\left(B_{11} + \delta_{12}{y_2}^2\right)\right)$$

$$\ln(\hat{\phi}_2) = \int_0^P (\hat{z}_2 - 1)\frac{dP}{P} = \int_0^p \left(1 + \frac{P}{RT}\left(B_{22} + \delta_{12}{y_1}^2\right) - 1\right)\frac{dP}{P} = \left(\frac{P}{RT}\left(B_{22} + \delta_{12}{y_1}^2\right)\right)$$

Compuesto	**Pc (Kpa)**	**Tc (K)**	**Tr**	**w**
Etano (1)	4872	305,3	1,222	0,100
Propano (2)	4248	369,8	1,009	0,152

Las propiedades críticas y reducidas para el caso en donde $i = j$ son las mismas determinadas para los componentes como puros:

$$B_{11} = \frac{8{,}313 * 305{,}3}{4872}\left[\left(0{,}083 - \frac{0{,}422}{1{,}222^{1{,}6}}\right) + 0{,}100\left(0{,}139 - \frac{0{,}172}{1{,}222^{4{,}2}}\right)\right] = -0{,}11284$$

$$B_{22} = \frac{8{,}313 * 369{,}8}{4248}\left[\left(0{,}083 - \frac{0{,}422}{1{,}009^{1{,}6}}\right) + 0{,}152\left(0{,}139 - \frac{0{,}172}{1{,}009^{4{,}2}}\right)\right] = -0{,}24394$$

La propiedad B_{12} se calcula obedeciendo la regla de mezclado:

$$w_{12} = \frac{w_1 + w_2}{2} = \frac{0{,}100 + 0{,}152}{2} = 0{,}126$$

$$Tc_{12} = \sqrt{Tc_1 * Tc_2} = \sqrt{305{,}3 \times 369{,}8} = 336{,}01\ K$$

$$Tr_{12} = \frac{T}{Tc_{12}} = \frac{373{,}15\ K}{336{,}01\ K} = 1{,}111$$

$$Zc_{12} = \frac{Z_1 + Z_2}{2} = \frac{0{,}279 + 0{,}276}{2} = 0{,}2775$$

$$Vc_{11} = \left(\frac{Vc_1^{\frac{1}{3}} + Vc_2^{\frac{1}{3}}}{2}\right)^3 = \left(\frac{145{,}5^{\frac{1}{3}} + 200^{\frac{1}{3}}}{2}\right)^3 = 171{,}30\ \frac{cm^3}{mol} = 0{,}1713\ \frac{m^3}{Kmol}$$

$$Pc_{11} = \frac{Zc_{12}\ R\ Tc_{12}}{Vc_{12}} = 4525{,}51\ Kpa$$

$$B_{12} = \frac{8{,}313 * 336{,}01}{4525{,}51}\left[\left(0{,}083 - \frac{0{,}422}{1{,}111^{1{,}6}}\right) + 0{,}126\left(0{,}139 - \frac{0{,}172}{1{,}111^{4{,}2}}\right)\right] = -0{,}16667$$

Por tanto $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} = 2(-0{,}16667) - (-0{,}11284) - (-0{,}24394) = 0{,}0234$

$$\ln(\hat{\phi}_1) = \left(\frac{3500}{8{,}314 * 373{,}15}\ (-0{,}11284 + 0{,}0234 * 0{,}6^2\ )\right) = -0{,}1178$$

$$\hat{\phi}_1 = 0.8889$$

$$\ln(\hat{\phi}_2) = \left(\frac{3500}{8{,}314 * 373{,}15}\ (-0{,}24394 + 0{,}0234 * 0{,}4^2\ )\right) = -0{,}27098$$

$$\hat{\phi}_2 = 0.76263$$

Se determina la fugacidad de los componentes como una solución real:

$$\hat{f}_1 = y_1\,\hat{\phi}_1\,P = 1244{,}46\ Kpa \quad \text{y} \quad \hat{f}_2 = y_2\,\hat{\phi}_2\,P = 1601{,}523\ Kpa$$

Solución parte 2: Si la solución es ideal cada componente en la mezcla se comporta como componente puro:

$$Ln(\phi_i) = \int_0^P (z_i - 1)\frac{dP}{P} = \int_0^P \left(1 + \frac{B_i\,P}{RT} - 1\right) = \frac{B_i\ P}{RT}$$

Tenemos entonces que:

$$Ln(\phi_1) = \frac{B_1\ P}{RT} = \frac{(-0{,}11284) * 3500}{(8{,}314) * (373{,}15)} = -0{,}12730$$

$$\phi_1 = 0{,}8805$$

$$Ln(\phi_2) = \frac{B_2\ P}{RT} = \frac{(-0{,}24394) * 3500}{(8{,}314) * (373{,}15)} = -0{,}27521$$

$$\phi_2 = 0{,}75942$$

De esta forma se tiene que:

$$f_1 = y_1\,\phi_1\,P = 1232{,}70\ Kpa \quad \text{y} \quad f_2 = y_2\,\phi_2 P = 1594{,}782\ Kpa$$

Solución parte 3: Para gases ideales los coeficientes de fugacidad valen 1, por tanto se tiene que:

$$f_1 = y_1 \; P = 1400 \; Kpa \quad \text{Y} \quad f_2 = y_2 \, P = 2100 \; Kpa$$

PROBLEMA 2: Usando la ecuación de Soave estime la fugacidad del propano líquido a una temperatura reducida de 0,8 y una presión reducida de 1,2 para determinar la presión de saturación utilice la ecuación de Antonie y el criterio de maxwell.

Pc (Kpa)	**Tc (K)**	**Zc**	**w**	**A_1**	**A_2**	**A_3**
4248	369,8	0,276	0,152	5,2976	1850,8409	-21,16

Solución: La fugacidad de líquidos sub-enfriamiento se puede calcular con la ecuación:

$$f_i^{L} = P_i^{sat} \phi_i^{v.s} exp\left(\int_{P_i^{sat}}^{P} \frac{v_i^{L}}{RT} \, dP\right)$$

Si se considera que el volumen específico no depende de la presión (Liquido-incompresible) tenemos:

$$f_i^{L} = P_i^{sat} \phi_i^{v.s} exp\left(\int_{P_i^{sat}}^{P} \frac{v_i^{L}}{RT} \, dP\right) = P_i^{sat} \phi_i^{v.s} \exp\left(\frac{v_i^{L}}{RT} \, (P - P_i^{sat})\right)$$

Se aproxima el volumen específico v_i^{L} al volumen específico del líquido saturado:

$$f_i^{L} = P_i^{sat} \phi_i^{v.s} \exp\left(\frac{v_i^{L}}{RT} \, \left(P - P_i^{sat}\right)\right) = P_i^{sat} \phi_i^{v.s} \exp\left(\frac{z_i^{l.s}}{P_i^{sat}} \, (P - P_i^{sat})\right)$$

Se requiere le evaluación de $\phi_i^{v.s}$, P_i^{sat} y $z_i^{l.s}$. Para una ecuación cubica en general se cumple que:

$$z_i^{v.s} = 1 + \beta_i - q_i \beta_i \frac{(z_i^{v.s} - \beta_i)}{(z_i^{v.s} + \in \beta_i)(z_i^{v.s} + \sigma \beta_i)}$$

$$z_i^{l.s} = \beta_i + \left(z_i^{l.s} + \in \beta_i\right)(z_i^{l.s} + \sigma \beta_i) \frac{\left(1 + \beta_i - z_i^{l.s}\right)}{q_i \beta_i}$$

Para calcular $z_i^{v.s}$ se usa la semilla z=1, por otra parte para $z_i^{l.s}$ se usa de semilla z= β_i . Conociendo los factores de compresibilidad se determina el coeficiente de fugacidad con la siguiente ecuación:

$$Ln(\phi_i) = \frac{g_i^{R}}{RT} = z_i - 1 - Ln(z_i - \beta_i) - q_i I_i$$

Observación: la fugacidad del líquido-saturado es igual a la fugacidad del vapor saturado en equilibrio de fases. Por lo cual los coeficientes de fugacidad también deben ser equivalentes:

$$f_i^{L.s} = f_i^{v.s} \quad \text{Por tanto} \quad P_i^{sat} \phi_i^{v.s} = P_i^{sat} \phi_i^{l.s} \text{ entonces } \phi_i^{v.s} = \phi_i^{l.s}$$

Para la ecuación de Soave se tiene que las constantes β_i , q_i y I_i se determinan con las siguientes ecuaciones:

$$\beta_i = \frac{b\,P}{RT} = \Omega \frac{Pr}{Tr} = 0{,}08664\ \frac{Pr}{Tr}$$

$$q_i = \frac{a_i(Tr,w)}{b_i\,RT} = \frac{\Psi\ \alpha(Tr,w)}{\Omega\ Tr} = \frac{0{,}42748\ \alpha(Tr,w)}{0{,}08664\ Tr}$$

$$\alpha(Tr,w) = \left[1 + (0{,}480 + 1{,}574\,w - 0{,}176\,w^2)(1-\sqrt{Tr})\right]^2 = 1{,}1567$$

$$I_i = \frac{1}{\sigma - \epsilon} Ln\left(\frac{z_i + \sigma\beta_i}{z_i + \epsilon\,\beta_i}\right)$$

Para la ecuación de Soave se tiene $\sigma = 1$ y $\epsilon = 0$ por lo cual se obtiene:

$$I_i = Ln\left(\frac{z_i + \beta_i}{z_i}\right)$$

Para evaluar β_i es necesario buscar Pr^{sat} a la temperatura del sistema $T = (0{,}8)Tc = (0{,}8)(369{,}8K) = 295{,}84K$. Observe que Pr^{sat} es diferente al Pr descrito en el problema, pues este último se determina a la presión del sistema.

$$P^{sat} = Pc\ exp\left(A1 - \frac{A2}{T + A3}\right) = 8{,}886\ bar$$

Observación: hay que aplicar el criterio de Maxwell para determinar la presión de saturación verdadera. Aplicando el método estudiado en termodinámica 2 se obtiene Psat= 9,076bar

$$Pr^{sat} = \frac{P^{sat}}{Pc} = 0{,}2137$$

$$\beta_i = 0{,}08664\ \frac{0{,}2137}{0{,}80} = 0{,}02315$$

$$q_i = \frac{0{,}42748 * 1{,}1567}{0{,}08664 * 0{,}8} = 7{,}1339$$

De esta forma se obtiene que el factor de compresibilidad del líquido y el vapor saturado serán:

$$z_i^{v.s} = 1 + \beta_i - q_i\beta_i \frac{(z_i^{v.s} - \beta_i)}{(z_i^{v.s} + \epsilon\ \beta_i)(z_i^{v.s} + \sigma\beta_i)} = 1 + \beta_i - q_i\beta_i \frac{(z_i^{v.s} - \beta_i)}{(z_i^{v.s})(z_i^{v.s} + \beta_i)}$$

$$z_i^{v.s} = 1 + 0{,}02315 - (7{,}1339)(0{,}02315)\frac{(z_i^{v.s} - 0{,}02315)}{(z_i^{v.s})(z_i^{v.s} + 0{,}02315)}$$

Para la semilla $z_i^{v.s} = 1$ se obtiene que $z_i^{v.s} = 0{,}8363$

$$z_i{}^{l.s} = \beta_i + \left(z_i{}^{l.s}\right)\left(z_i{}^{l.s} + \beta_i\right)\frac{\left(1 + \beta_i - z_i{}^{l.s}\right)}{q_i\beta_i}$$

$$z_i{}^{l.s} = 0{,}02315 + \left(z_i{}^{l.s}\right)\left(z_i{}^{l.s} + 0{,}02315\right)\frac{\left(1 + 0{,}02315 - z_i{}^{l.s}\right)}{(7{,}1339)(0{,}02315)}$$

Para la semilla $z_i{}^{l.s} = 0{,}02315$ se obtiene que $z_i{}^{l.s} = 0{,}035726$ de esta forma:

$$I_i = Ln\left(\frac{0{,}8363 + 0{,}02315}{0{,}8363}\right) = 0{,}027305$$

$$Ln(\phi_i{}^{v.s}) = 0{,}8363 - 1 - Ln(0{,}8363 - 0{,}02315) - (7{,}1339)(0{,}027305) = -0{,}1815$$

$$\phi_i{}^{v.s} = 0{,}8483$$

Observación: Note que si utiliza $z_i{}^{l.s}$ se obtendrá un valor I_i distinto. Sin embargo en equilibrio de fases $\phi_i{}^{v.s} = \phi_i{}^{l.s}$.

$$f_i{}^L = P_i{}^{sat}\phi_i{}^{v.s}\exp\left(\frac{z_i{}^{l.s}}{P_i{}^{sat}}\left(P - P_i{}^{sat}\right)\right)$$

$$f_i{}^L = 9{,}076 * (0{,}8483) * exp\left(\left(\frac{0{,}035726}{9{,}076}\right) * (1{,}2 * (42{,}48) - 9{,}076)\right) = 9{,}079\ bar$$

PROBLEMA 3: Usando la ecuación de Racket para la fase liquida y la ecuación de estado de Soave estime la fugacidad del propano líquido a una temperatura reducida de 0,8 y una presión reducida de 1,2.

Solución: La fugacidad de líquidos sub-enfriamiento se puede calcular con la ecuación:

$$f_i{}^L = P_i{}^{sat}\phi_i{}^{v.s}exp\left(\int_{P_i{}^{sat}}^{P}\frac{v_i{}^L}{RT}\,dP\right)$$

La ecuación de Racket establece que:

$$v_i{}^L = \frac{R\,Tc}{Pc} * z_c{}^{1+(1-Tr)^{\frac{2}{7}}} = \frac{8{,}314 * (369{,}8)}{4248} * (0{,}276)^{1+(1-0{,}8)^{\frac{2}{7}}} = 0{,}0886\ \frac{m^3}{Kmol}$$

Determinamos el coeficiente de fugacidad del vapor saturado:

Para evaluar β_i es necesario buscar Pr^{sat} a la temperatura del sistema $T = (0{,}8)Tc = (0{,}8)(369{,}8K) = 295{,}84K$. Observe que Pr^{sat} es diferente al Pr descrito en el problema, pues este último se determina a la presión del sistema.

$$P^{sat} = Pc\ exp\left(A1 - \frac{A2}{T + A3}\right) = 8{,}886\ bar$$

Observación: hay que aplicar el criterio de Maxwell para determinar la presión de saturación verdadera. Aplicando el método estudiado en termodinámica 2 se obtiene Psat= 9,076bar

$$Pr^{sat} = \frac{P^{sat}}{Pc} = 0,2137$$

$$\beta_i = 0,08664\ \frac{0,2137}{0,80} = 0,02315$$

$$q_i = \frac{0,42748 * 1,1567}{0,08664 * 0,8} = 7,1339$$

De esta forma se obtiene que el factor de compresibilidad del líquido y el vapor saturado serán:

$$z_i^{v.s} = 1 + \beta_i - q_i\beta_i \frac{(z_i^{v.s} - \beta_i)}{(z_i^{v.s} + \in \beta_i)(z_i^{v.s} + \sigma\beta_i)} = 1 + \beta_i - q_i\beta_i \frac{(z_i^{v.s} - \beta_i)}{(z_i^{v.s})(z_i^{v.s} + \beta_i)}$$

$$z_i^{v.s} = 1 + 0,02315 - (7,1339)(0,02315) \frac{(z_i^{v.s} - 0,02315)}{(z_i^{v.s})(z_i^{v.s} + 0,02315)}$$

Para la semilla $z_i^{v.s} = 1$ se obtiene que $z_i^{v.s} = 0,8363$.

$$Ln(\phi_i^{v.s}) = 0,8363 - 1 - Ln(0,8363 - 0,02315) - (7,1339)(0,027305) = -0,1815$$

$$\phi_i^{v.s} = 0,8483$$

De esta forma se obtiene:

$$f_i^L = P_i^{sat}\phi_i^{v.s} \exp\left(\frac{v_i^L}{RT}\left(P - P_i^{sat}\right)\right)$$

$$f_i^L = (907,6)(0,8483) \exp(\frac{0,0886}{8,314 * 295,85}(1,2 * 4248 - 907,6)) = 8,953\ bar$$

Si determinamos v_i^L como el volumen especifico del líquido saturado obtenido directamente de la ecuación de Soave tenemos:

$$f_i^L = (907,6)(0,8483) \exp(\frac{0,096779}{8,314 * 295,85}(1,2 * 4248 - 907,6)) = 9,079\ bar$$

Análogo como en el problema 2.

PROBLEMA 4: Determine el coeficiente de fugacidad y la fugacidad de un gas a 20°C y 80 bar, sabiendo que para una masa desconocida de ese gas cumple la ecuación:

$$PV = 1,07425 - 0,000753P + 0,15e^{-5}P^2$$

La ecuación es válida solo para la temperatura indicada y satisface de que a medida que la presión tiende a cero la ecuación se aproxima al comportamiento de un gas ideal

Considerando que para componentes puros se cumple:

$$Ln(\phi) = \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P}$$

Y conociendo que el gas a presiones bajas se comporta como gas ideal:

$$\lim_{P\to 0} PV = \lim_{P\to 0}(1{,}07425 - 0{,}000753P + 0{,}15e^{-5}P^2) = 1{,}07425 = nRT$$

Aparte sabemos que:

$$\frac{PV}{nRT} = Z = \frac{1{,}07425 - 0{,}000753P + 0{,}15e^{-5}P^2}{1{,}07425}$$

$$Z = 1 - \frac{0{,}000753}{1{,}07425}\ P + \frac{0{,}15e^{-5}P^2}{1{,}07425}\ P^2$$

$$Ln(\phi) = \int_0^P \left(1 - \frac{0{,}000753}{1{,}07425}\ P + \frac{0{,}15e^{-5}}{1{,}07425}\ P^2 - 1\right)\frac{dP}{P}$$

$$Ln(\phi) = \int_0^{80} \left(-\frac{0{,}000753}{1{,}07425}\ P + \frac{0{,}15e^{-5}P^2}{1{,}07425}\ P^2\right)\frac{dP}{P} = -0.04714$$

$$\phi = 0{,}954$$

De esta forma se tiene $f = (0{,}954)(80\ bar) = 76{,}32\ bar$

PROBLEMA 5: Una mezcla gaseosa ternaria tiene la siguiente composición molar a 20% de A, 35% de B y 45% de C a 60 atm y 75℃. Si los coeficientes de fugacidad parcial de A, B y C tienen los valores de 0.7, 0.6 y 0.9 respectivamente, calcular la fugacidad de la mezcla:

$$Ln(\phi_m) = \sum_{i=1}^{N} y_i * Ln(\phi_i)$$

$$Ln(\phi_m) = 0{,}20 * Ln(0{,}7) + 0{,}35 * Ln(0{,}6) + 0{,}45 * Ln(0{,}9) = -0{,}2975$$

$$\phi_m = 0{,}7426$$

$$f = \phi_m P = 44{,}55\ atm$$