Universidad Simón Bolívar
Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Trasferencia
**De Ponte Moniz, Luis Gabriel**

*PROBLEMAS DE EQUILIBRIO DE FASES*

# *LEY DE HENRY*

## PROBLEMA 1

El metanol se usa como solvente en las torres de absorción de gas natural, a nivel de proceso se necesita saber cuánto metanol se pierde en la corriente de gas natural. A 0 [ºC] y una presión de 20 [bar], el metano (1) disuelto en metanol (2) se rige por la *Ley de Henry*. La constante de Henry para este sistema binario es $\mathcal{H}_1 = 1022\ \text{bar}$ y a presión de vapor del metanol a 0 ºC es 0,0401 bar. Los segundos coeficientes viriales de este sistema son $B_{11} = -53{,}9\ \text{cm}^3/\text{mol}$, $B_{12} = -166\ \text{cm}^3/\text{mol}$, $B_{22} = -4068\ \text{cm}^3/\text{mol}$. Determine la fracción molar de metanol en metano a 0 ºC y la fracción molar máxima de metano en la corriente líquida de salida del absorbedor. Estime volúmenes de líquido mediante la ecuación de Rackett $P_{Ci}v_i^L/RT_{Ci} = (Z_{Ci})^{\tau}$ donde $1 + (1 - T_r)^{2/7}$.

| Componente | $T_C$ [K] | $P_C$ [bar] | $\omega$ | $Z_C$ |
|---|---|---|---|---|
| Metano (1) | 190,69 | 46 | 0,008 | --- |
| Metanol (2) | 512,60 | 80,96 | 0,559 | 0,2318 |

## SOLUCIÓN:

Primero se formula el modelo termodinámico. Las fugacidades de la fase gaseosa para cada componente se calculan por

$$\hat{\phi}_i^V = \frac{\hat{f}_i^V}{y_i P} \quad \Rightarrow \quad \hat{f}_i^V = y_i P \hat{\phi}_i^V$$

Donde los coeficientes de fugacidad de la fase gaseosa se calculan con la ecuación virial truncada, que para un sistema binario se calcula mediante:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left(\hat{Z}_i - 1\right)\frac{dP}{P} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \ln \hat{\phi}_1 = \dfrac{P}{RT}\left(B_{11} + \delta_{12} y_2^2\right) \\ \ln \hat{\phi}_2 = \dfrac{P}{RT}\left(B_{22} + \delta_{12} y_1^2\right) \end{cases} \quad \text{donde} \quad \delta_{12}$$

$$= 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

Las fugacidades para la fase líquida para cada componente se calculan por la ley de Henry (componente 1) y la regla de Lewis y Randall (componente 2):

$$\begin{cases} \hat{f}_1^L = \mathcal{H}_1 x_1 \quad (\text{metano}(1)) \\ \hat{f}_2^L = x_2 f_2 \quad (\text{metanol}(2)) \end{cases}$$

El equilibrio líquido-vapor sugiere la igualdad de las fugacidades de ambas fases para cada especie:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} y_1 P \hat{\phi}_1 = \mathcal{H}_1 x_1 \\ y_2 P \hat{\phi}_2 = x_2 P_2^{sat} \phi_2^{sat} \exp\left(\displaystyle\int_{P_2^{sat}}^P \frac{v_2^L}{RT} dP\right) \end{cases}$$

Despejando $x_i$ de las ecuaciones anteriores y aplicando suma (para eliminar $x_i$ de las expresiones):

$$\begin{cases} x_1 = \dfrac{y_1 P \hat{\phi}_1}{\mathcal{H}_1} \\ x_2 = \dfrac{y_2 P \hat{\phi}_2}{P_2^{sat} \phi_2^{sat}} \exp\left(-\displaystyle\int_{P_2^{sat}}^P \frac{v_2^L}{RT} dP\right) \end{cases}$$

$$\sum_{i=1}^N x_i = x_1 + x_2 = 1 = \frac{y_1 P \hat{\phi}_1}{\mathcal{H}_1} + \frac{y_2 P \hat{\phi}_2}{P_2^{sat} \phi_2^{sat}} \exp\left(-\int_{P_2^{sat}}^P \frac{v_2^L}{RT} dP\right)$$

Sustituyendo los coeficientes de fugacidad y sabiendo que $y_2 = 1 - y_1$:

$$\frac{y_1}{\mathcal{H}_1}\exp\left(\frac{P}{RT}(B_{11}+\delta_{12}y_2^2)\right)+\frac{1-y_1}{P_2^{sat}}\exp\left(\frac{P}{RT}(B_{22}+\delta_{12}y_1^2)-\frac{P_2^{sat}B_{22}}{RT}\right)\exp\left(-\int_{P_2^{sat}}^{P}\frac{v_2^L}{RT}dP\right)=\frac{1}{P}$$

$$\frac{y_1}{\mathcal{H}_1}\exp\left(\frac{P}{RT}(B_{11}+\delta_{12}y_2^2)\right)+\frac{1-y_1}{P_2^{sat}}\exp\left(\frac{P}{RT}(B_{22}+\delta_{12}y_1^2)-\frac{P_2^{sat}B_{22}}{RT}-\frac{v_2^L}{RT}(P-P_2^{sat})\right)=\frac{1}{P}$$

$$\delta_{12}=2B_{12}-B_{11}-B_{22}=2(-166)-(-53{,}9)-(-4068)=3790\ \frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{mol}}$$

Calculando el volumen del metanol líquido con la ecuación de Rackett:

$$v_2^L=\frac{RT_{C2}}{P_{C2}}(Z_{C2})^{1+(1-T_r)^{2/7}}=\frac{83{,}14\cdot 512{,}6}{80{,}96}\cdot(0{,}2318)^{1+(1-273{,}15/512{,}6)^{2/7}}=37{,}64\ \frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{mol}}$$

Sustituyendo valores

$$\frac{y_1}{1022}\cdot\exp\left(\frac{20(-53{,}9+3790(1-y_1)^2)}{83{,}14\cdot 273{,}15}\right)+\cdots$$

$$\ldots+\frac{1-y_1}{0{,}0401}\cdot\exp\left(\frac{20(-4068+3790y_1^2)-0{,}0401\cdot(-4068)-37{,}64(20-0{,}0401)}{83{,}14\cdot 273{,}15}\right)=\frac{1}{20}$$

Se resuelve esta ecuación para $y_1$. Como aproximación inicial puede tomarse un $y_1$ muy cercano a 1

$$y_1=0{,}997375\quad\Rightarrow\quad y_2=1-y_1=0{,}002625$$

Se calcula el coeficiente de fugacidad del componente 1:

$$\hat{\phi}_1=\exp\left(\frac{P}{RT}(B_{11}+\delta_{12}y_2^2)\right)=\exp\left(\frac{20}{83{,}14\cdot 273{,}15}(-53{,}9+3790\cdot 0{,}002625^2)\right)$$

$$=0{,}95366$$

$$x_1=\frac{y_1P\hat{\phi}_1}{\mathcal{H}_1}=\frac{0{,}997375\cdot 20\cdot 0{,}95366}{1022}=0{,}018614\quad\Rightarrow\quad x_2=1-x_1=0{,}981386$$