

# Equilibrio de fases

Queremos determinar la solubilidad de un gas (2) en un solvente líquido. El punto de partida,

$$\begin{aligned}\mu_1^L &= \mu_1^V \\ \mu_2^L &= \mu_2^V\end{aligned}$$

Para el solvente podemos utilizar fácilmente

$$x_1 \gamma_1 f_1^{0,L} = y_1 \hat{\phi}_1^V P$$

Para el soluto puede ser conveniente usar otra forma,

$$x_2 \gamma_2^* H_{2,1} = y_2 \hat{\phi}_2^V P$$

El coeficiente de actividad,  $\gamma_2^*$  es el coeficiente de actividad según la escala de Henry.

# El coeficiente de actividad

El coeficiente de actividad debe cumplir con

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2^* = 1$$

Notar que esto es diferente del criterio de Raoult,

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_1 = 1$$

¿Necesitamos nuevos modelos de actividad para la escala de Henry?

# La constante de Henry

La constante de Henry se define mediante

$$\lim_{x_k \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_k}{x_k} = H_{k,j}$$

Notemos que, dado que  $\hat{f}_k = x_k \gamma_k f_k^0$ ,

$$H_{k,j} = \gamma_k^\infty f_k^0$$

Para que la fugacidad sea la misma, debe cumplirse que,

$$x_2 \gamma_2^\star H_{2,1} = \hat{f}_2 = x_2 \gamma_2 f_2^0$$

para todo  $x_2$ . Luego,

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_2^\infty} = \gamma_2^\star$$

Usando una EOS,

$$H_{k,j} = \hat{\phi}_j^{L,\infty} P$$

# Dependencia de la constante de Henry con la presión

A partir de la definición de la constante de Henry, podemos probar que

$$\left( \frac{\partial \ln(H_{2,1})}{\partial P} \right)_{T, n_k} = \frac{\bar{v}_2^\infty}{RT}$$

Si integramos desde un valor conocido de presión,

$$H_{2,1}(P) = H_{2,1}(P_r) \exp \left( \frac{\bar{v}_2^\infty (P - P_r)}{RT} \right)$$

La forma general de la ecuación de equilibrio,

$$x_2 \gamma_2^* H_{2,1}(P_r) \exp \left( \frac{\bar{v}_2^\infty (P - P_r)}{RT} \right) = y_2 \hat{\phi}_2^V P$$

# Efecto de la temperatura

La dependencia de la constante de Henry con la temperatura se puede obtener a partir de la ecuación de Benson y Krause,

$$\ln \left( \frac{H_{2,1}}{P^0} \right) = \alpha \left( 1 - \frac{T_2}{T} \right) + \beta \left( 1 - \frac{T_2}{T} \right)^2$$

En general, la solubilidad de los gases disminuye con la temperatura. Sin embargo, algunos gases presentan solubilidad creciente (por ejemplo, hidrógeno en agua) o mínimos de solubilidad en función de la temperatura.

# Formas simplificadas

## Ley de Henry

$$x_2 H_{2,1} = y_2 P$$

## Ecuación de Krichewsky-Kasarnovsky

$$\ln \left( \frac{\hat{f}_2^V}{x_2} \right) = \ln (H_{2,1}) + \frac{\bar{v}_2^\infty}{RT} (P - P_1^{sat})$$

## Ecuación de Krichewsky-Ilinskaya

$$\ln \left( \frac{\hat{f}_2^V}{x_2} \right) = \ln (H_{2,1}) + \frac{\bar{v}_2^\infty}{RT} (P - P_1^{sat}) + \frac{A}{RT} (x_1^2 - 1)$$

# Estimación de Shair para la solubilidad

Shair y Prausnitz propusieron que hay dos etapas durante la disolución del gas,

$$\Delta g = \Delta g_c + \Delta g_m$$

El primero es,

$$\Delta g_c = RT \ln \left( \frac{f_2^{0,L}}{f_2^G} \right)$$

El segundo,

$$\Delta g_m = RT \ln(x_2 \gamma_2)$$

Utilizando la teoría de Scatchard-Hildebrand,

$$\ln(\gamma_2) = \frac{v_2^L}{RT} (\delta_2 - \bar{\delta})^2$$

con

$$\bar{\delta} = \sum_{j=1}^N \Phi_j \delta_j$$

# Dependencia de $H$ con la composición del solvente

Así,

$$\frac{1}{x_2} = \frac{f_2^{0,L}}{f_2^G} \exp \left( \frac{v_2^L}{RT} (\delta_2 - \bar{\delta})^2 \right)$$

Shair y Prausnitz proporcionaron una correlación para  $f_2^{0,L}$  en términos de la temperatura.

Si el  $g^E$  puede describirse mediante un desarrollo de Wohl,

$$\frac{g^E}{RT} = a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3$$

O'Connell probó que

$$\ln(H_{2,m}) = x_1 \ln(H_{2,1}) + x_3 \ln(H_{2,3}) - a_{13}x_1x_3$$

Notar que dependiendo de los valores de  $a_{13}$  la constante de Henry puede presentar valores mayores o menores a los de los componentes puros.



# Cálculo de costos de equipos

El costo de los equipos en ingeniería química generalmente puede ser estimado a partir de alguna variable característica de los mismos,

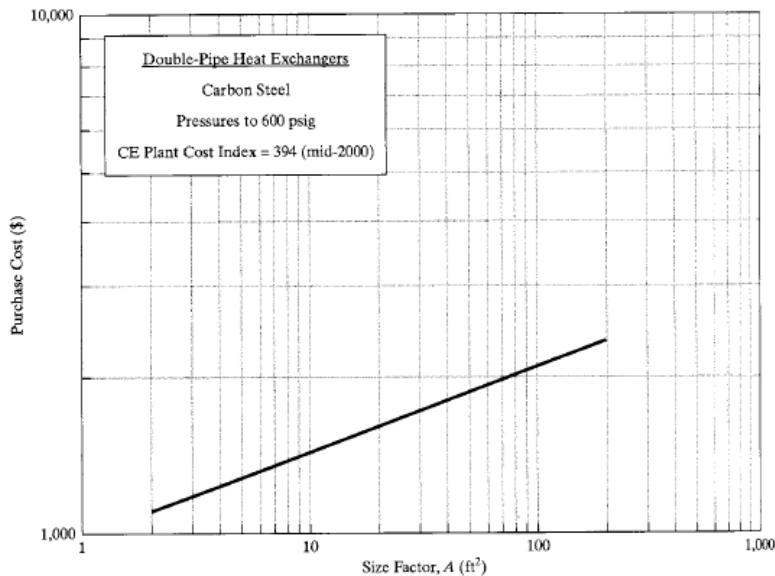
- ▶ Bombas - Caudal y altura
- ▶ Compresores - Potencia
- ▶ Intercambiadores de calor - Área
- ▶ Hornos - Calor intercambiado

Por ejemplo, para un intercambiador de doble tubo,

$$C_B = \exp (7,1248 + 0,16 [\ln (A)]) ,$$

siendo  $A$  el área de intercambio en  $\text{ft}^2$  y  $C_B$  el costo base del equipo en dólares estadounidenses.

# Intercambiador doble tubo



# Cálculo de costos de equipos

Dependiendo del equipo, debemos afectar el costo base por ciertos factores para obtener el costo de compra *f.o.b.*, siguiendo con el ejemplo anterior,

$$C_P = F_P F_M C_B,$$

en donde  $F_M$  está relacionado con el material del equipo y  $F_P$  con la presión a la que opera.

¿Por qué la presión de operación afecta el costo económico?

Los valores de  $C_P$  que obtenemos de la expresión anterior son para un determinado año, en consecuencia, debemos afectarlo por un factor  $I$  para considerar la inflación en dólares,

$$C_{P,i} = C_{P,k} \left( \frac{I_i}{I_k} \right),$$

por ejemplo para el año 2018,

$$C_{P,2018} = C_{P,2000} \left( \frac{603,1}{394} \right).$$

Algunos índices de actualización son,

- ▶ Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI).
- ▶ Marshall and Swift Cost Index (M & S).

# Algunas consideraciones

Existen casos en donde no basta con una sola correlación para estimar el costo total del equipo. Por ejemplo, para columnas de destilación debemos calcular por separado,

- ▶ El costo de la columna (recipiente).
- ▶ El costo de los platos.
- ▶ El costo de plataformas y escaleras.

Otros gastos a considerar en cualquier planta incluyen, entre otros,

- ▶ Costo de puesta en marcha.
- ▶ Costo de servicios (electricidad, vapor, etc).
- ▶ Regalías por uso de patentes.