

OPERACIONES UNITARIAS

Tema 2 a: Propiedades De Mezclas

Propiedades

- Para una separación la relación de equilibrio para un componente en una etapa de equilibrio se define genéricamente en términos del coeficiente de distribución

- $K_i = y_i/x_i$

- Necesidad de la predicción de $K = F(P,T, \text{Comp.})$

- **Cuántas propiedades hacen falta?:**

- **Regla de las fases: $L + F = C + 2$**

- Caso de mezclas binarias y sistemas de dos fases se necesitan **dos propiedades**

PROPIEDADES

REALES: se pueden medir

APARENTES: se determinan por cálculo o por correlaciones (gráficas e informáticas a partir de las reales)

Ejemplo:

Reales: Longitud, temperatura, viscosidad, densidad, presión de vapor, temperatura de ebullición

Aparentes: viscosidad cinemática (cociente entre viscosidad absoluta y densidad)

$$v = \frac{\mu}{\delta}$$

Estimación y Predicción

- **Bases de la Estimación:**
 - a) La Teoría
 - b) Correlación de valores experimentales.
 - c) Combinación de ambos.
- Las correlaciones empíricas son a menudo útiles, pero se han de usar estrictamente en el rango para el que se desarrollaron.
- Siempre es más sólida la base teórica, pero suelen ser más seguras las correlaciones empíricas.
- Los mejores métodos de estimación usan ecuaciones derivadas de una teoría incompleta y correlaciones empíricas de constantes no proporcionadas por esa teoría.

LEY DE LOS ESTADO CORRESPONDIENTES

- **Generaliza las propiedades del equilibrio, que dependen de las fuerzas intermoleculares, relacionándolas con las propiedades críticas de una manera universal.**
- **Ámbito de aplicación : moléculas simples**
 - **Si bien las relaciones entre P y V a T, son diferentes para sustancias diferentes, la LEC afirma que si se relacionan P, V y T con P_c , V_c y T_c , el resultado es una función en P_r , V_r y T_r , que da valores idénticos para todas las sustancias homólogas.**

$$(P_r = P/P_c; V_r = V/V_c ; T_r = T/T_c).$$

- **La LEC sirve para correlacionar datos PVT entre sustancias.**

Postulado de Young. - Reducción de mezclas

- **Se aplica a sustancias de análoga composición molecular como es el caso de las mezclas de hidrocarburos.**
- **Relación válidas para mezclas de Hidrocarburos cuando se consideran para su reducción los parámetros críticos de las mezclas.**
- **Introduce el concepto de T_{sc} y P_{sc} : se definen como la T_c y P_c de un HPH representativo. En caso de sustancias puras coinciden con las prop. Críticas.**
- **Los Propiedades pseudocríticas de las mezclas, se obtiene a partir de Correlaciones gráficas.**
- **Conclusión: las Prop. Term. expresadas en función de los parámetros reducidos sirven tanto para determinar propiedades de sustancias puras como de mezclas, siempre que para estas últimas el punto de reducción sea el pseudocrítico de la misma.**

$$\mathbf{Pr = P/P_{sc}; \quad Vr = V/V_{sc} ; \quad Tr = T/T_{sc}}$$

PROPIEDADES

1.-De sustancias puras: { $T_b, \delta, P_M, \mu, T_c,$
 $P_c, V_c, C_p, \lambda, \text{ etc}$

- **Todas reales. Con sólo dos basta para definir las: bien $T_b, \delta.$**

2.- Soluciones o mezclas de composición conocida:

las propiedades se pueden medir o estimar bastante bien a partir de las sustancias puras que las componen.

La mayor parte de las mismas se determinan a partir de balances de materia por ejemplo : $\delta_m = \sum v \delta_i$ donde $v = V_i/V_m$

La temperatura requiere tres definiciones

$$T_{EMV} = \sum v_i T_{bi}; \quad T_{EMM} = \sum x_i T_{bi}; \quad T_{EMW} = \sum w_i T_{bi}$$

Propiedades requeridas de los hidrocarburos puros

Características principales

- Nombre
- Fórmula química estructural
- Temperatura de ebullición
- Densidad o densidad relativa
- Para los líquidos: viscosidad a dos temperaturas
- Peso molecular

Propiedades críticas:

- Temperatura crítica
- Presión crítica
- factor de compresibilidad críticos

Propiedades requeridas de los hidrocarburos puros

Coeficientes específicos:

- Factor acéntrico
- Coeficientes para el cálculo de la entalpía, entropía y calor específico del gas ideal
- Calor latente de vaporización a la temperatura de ebullición normal
- Temperatura de fusión y calor latente correspondiente
- En los líquidos conductividad térmica a dos temperaturas

Coeficientes específicos adicionales: (se pueden obtener por cálculo)

- Coeficiente m del método de Soave
- Paracor (tensión superficial)
- Tensión superficial a 20 °C
- Parámetro de solubilidad a 25 °C

Fuentes de datos:

- Perry: Manual del ing Químico
- Reid, Sherwood y otros: The properties of gases and Liquids (los autores varían con la edición 1958 (1 ed) a 2001 (5 ed) (Poling, Praunitz y O´Connell))
- API technical Data Book of petroleum refining vol 1,2 y 3 (1964)
- DIPPR pure component data compilation (American Institute of Chemical Engineers) <https://www.aiche.org/dippr/events-products/801-database>

Cuando no se tienen todos los datos se puede proceder de dos maneras:

- **Asimilar el componente a una fracción petrolífera**, a ser posible de temperatura de ebullición y densidad conocida. Adecuado para estructura química simple: parafinas o naftenos.
- **Generar los datos a partir de un método de contribuciones de grupo:** requiere un conocimiento de la estructura química y un cierto análisis de la misma

Método de contribuciones de grupo para hidrocarburos puros

Sirve para estimar la T_c , P_c , factor acéntrico, entalpía, entropía y calor específico de los componentes en estado de gas ideal viscosidad al estado líquido, paracor, etc.

Se basa en que cada grupo $-CH_n$, $>C<$, $-C-CH_n$, etc, contribuye con un diferencial a la T_c y la P_c de acuerdo a un conjunto de fórmulas que varían con el autor o método.

Para realizar un ejemplo vamos a considerar las siguientes:

$$T_c = \frac{T_b}{0,567 + \sum dT_{ci} - \sum (dT_{ci})^2}$$

$$P_c = \frac{1,013M}{(0,34 + \sum dP_{ci})^2}$$

$T_c = K$

$T_b = K$

I índice relativo del grupo

dT_{ci} = incrementos (tabulado)

P_c (bar)

M (kg/mol)

dP_{ci} incrementos (tabulado)

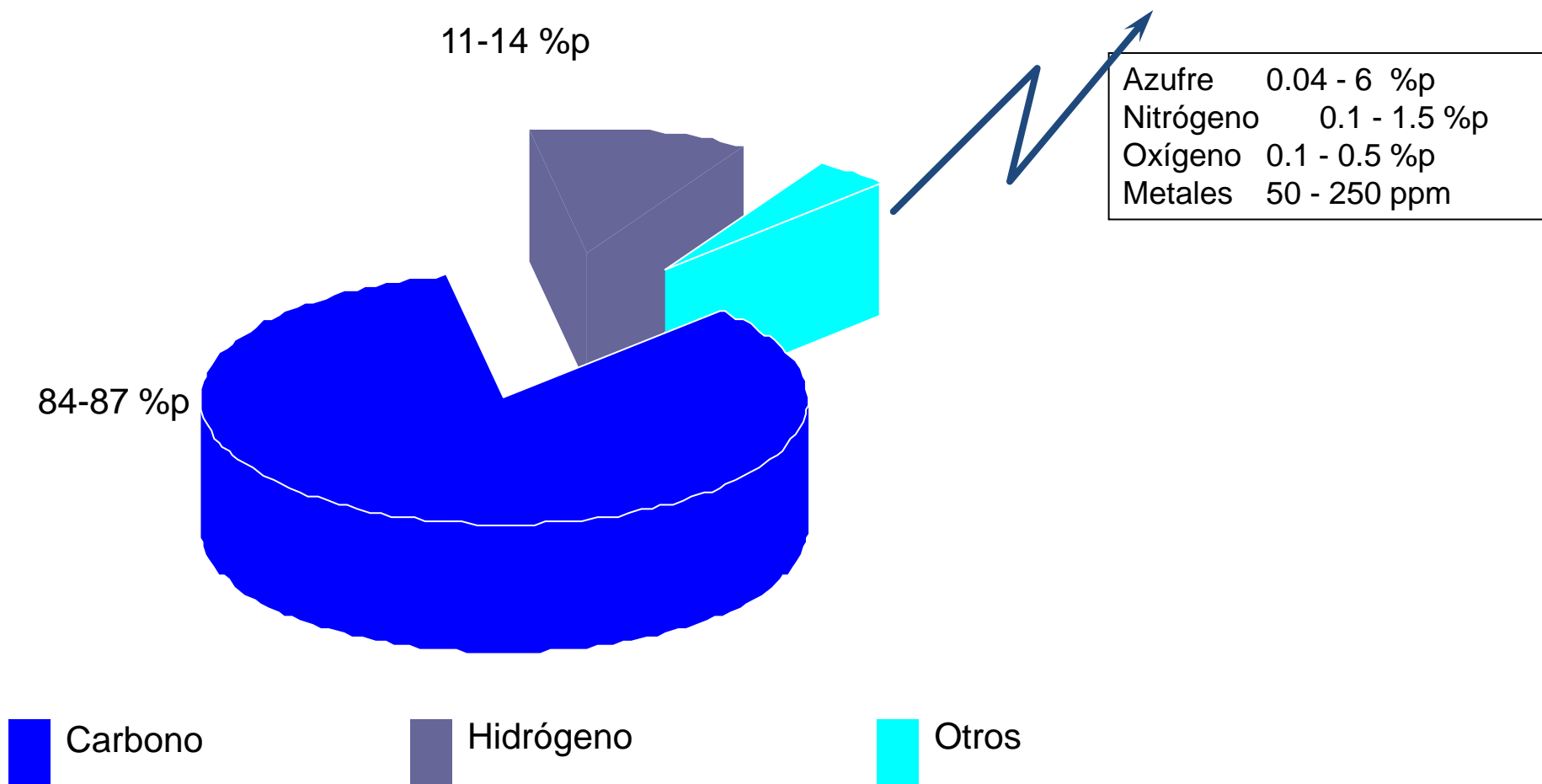
3.- De mezclas de composición desconocida:

- Es aquella cuya composición es difícil de determinar sino imposible

El petróleo y sus fracciones constituyen un típico ejemplo de mezclas complejas. Esto incluye a los combustibles refinados.

El N^o de Carbonos en los componentes puede variar desde 1 hasta mas de 50 [Tb entre - 160°C (-258 °F) < Tb < 538°C (1000°F) a presión atmosférica

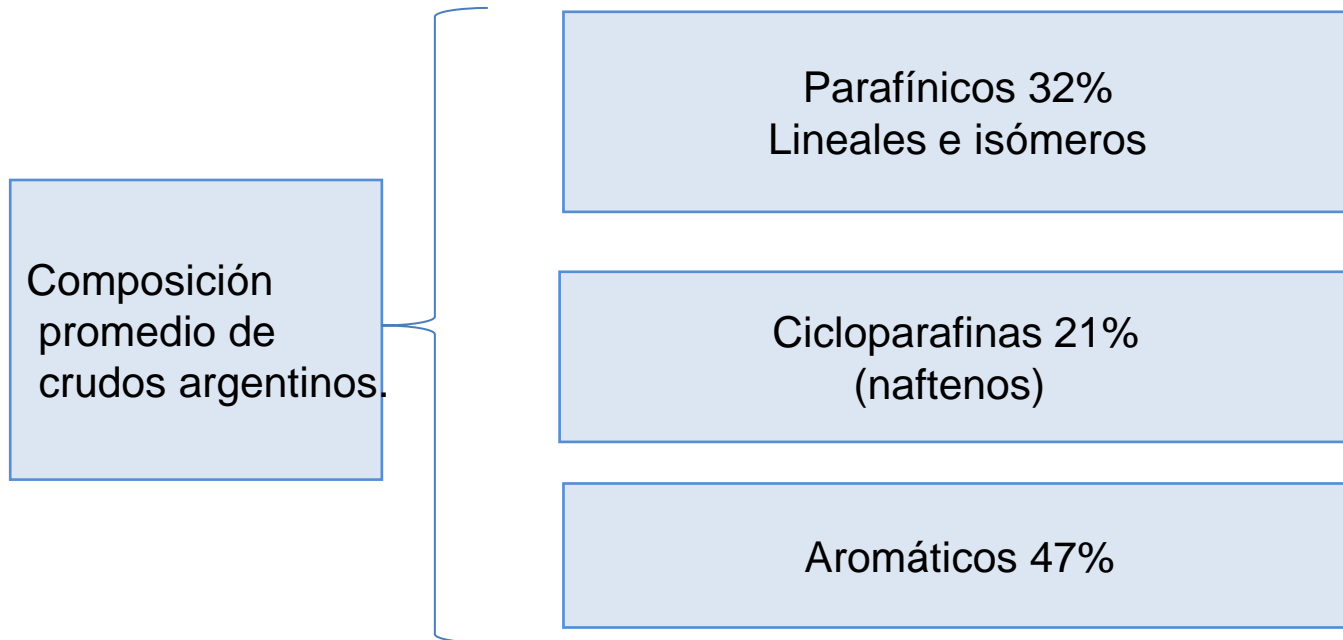




Se han identificado aproximadamente 600 tipos diferentes de hidrocarburos han sido identificados en el petróleo y es probable que existan cientos de compuestos más.

En un estudio realizado en el Instituto Americano del Petróleo (API) fueron identificados cerca de 300 hidrocarburos individuales y alrededor de 200 compuestos de azufre.

COMPOSICIÓN MEDIA



Mezclas Complejas

- **El petróleo y sus fracciones constituyen un típico ejemplo de mezclas complejas.**
- **La caracterización del petróleo y sus fracciones, requiere :**
 - **Densidad.**
 - **Curvas de destilación de laboratorio. (ASTM,TBP,FLASH)**
 - **Análisis de los componentes de los fondos ligeros.**
 - **Análisis de hidrocarburos presentes en los cortes intermedios y pesados.**

A partir de estos datos se definen cuatro TEM diferentes :

TEMV, TEMM, TEMG, TEMP, y un factor de caracterización K (UOP y Watson).

PROPIEDADES MEZCLAS DE COMPOSICION DESCONOCIDA (petroleo y combustibles)

Reales: { **DENSIDAD, Viscosidad , Cap.Calorífica**
.Volatilidad (Curva ASTM y otras); P_c, T_c, V_c
, etc.

Aparentes: { **PM; $T_{sc}; P_{sc}; V_{sc}$**

**Para definir una
mezcla bastan dos
propiedades:** { **Volatilidad**
Densidad.

Densidad y Volatilidad - Ensayos de Laboratorio.

DENSIDAD.

- Se determina por medio de la prueba ASTM D 287 y se informa como la SG_{60/60}. También, como la gravedad API, definida por :

$$\text{Gravedad API} = 141.5 / (\text{SG}_{60/60}) - 131.5$$

- Para la mayor parte de los petróleos crudos y sus fracciones : 80 > °API > 10. En los hidrocarburos ligeros °API > 90

Petróleo crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

CRUDO	°API	Sp. Gravity
Arabia Ligero	33.19	0,8592
Brent	38,18	0,8339
Condensado Argelino	64,37	0,7224
Forcados	29.81	0,8772
Maya	21,44	0,9252
Mezcla Nacional	25	0,9041
Neuquén RN	35,07	0,8495

Crudos que se refinan en CILC

	MENDOZA NORTE	MALARGÜE	PLANTA CERRO DIVISADERO	NEUQUÉN
°API	31,4	25,4	20,1	36,1
S.G.	0,8685	0,902	0,9334	0,8448
%wt. Azufre	0,1	0,9	2,1	0,3

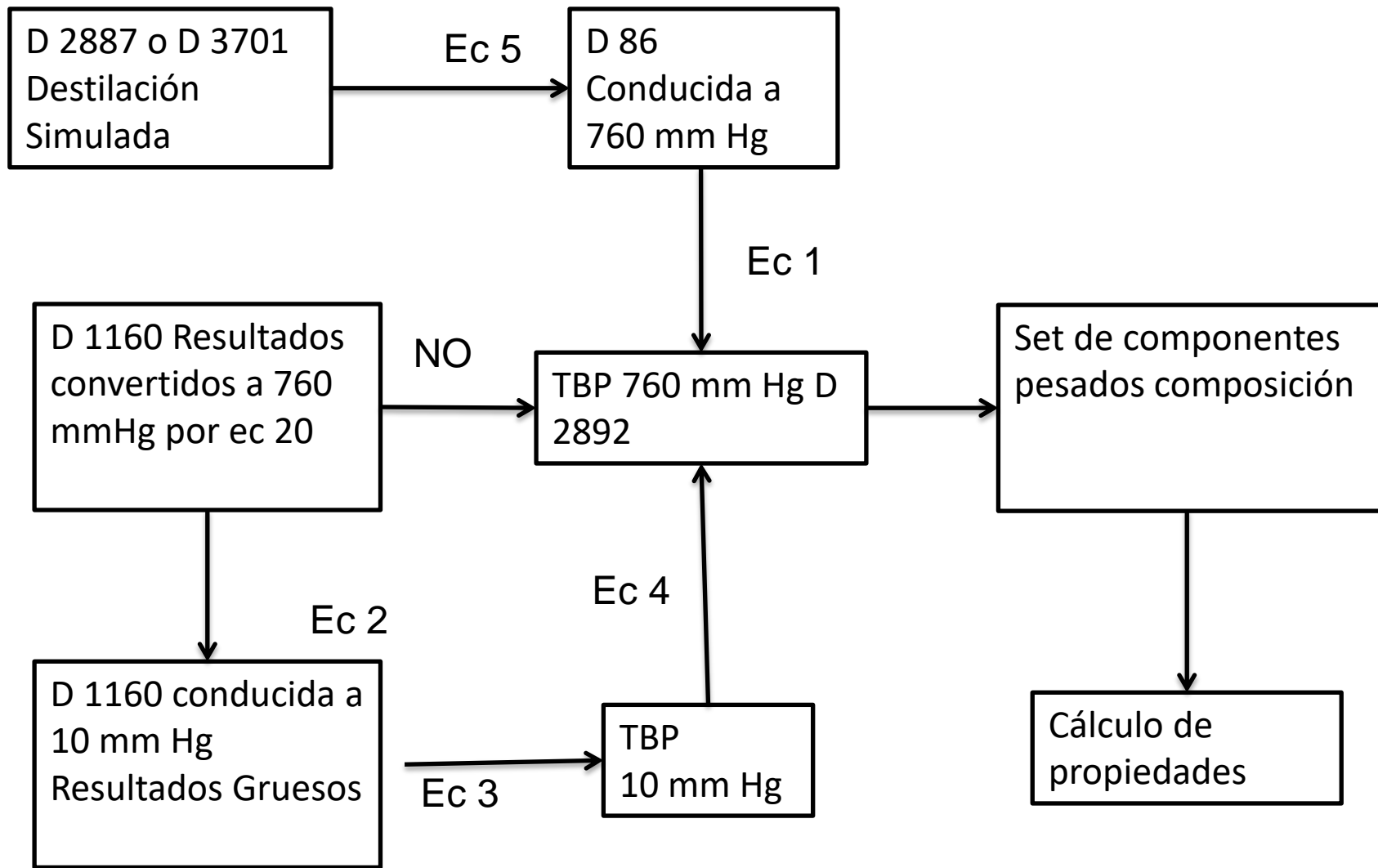
VOLATILIDAD.

La volatilidad del petróleo crudo y sus fracciones se caracteriza en función de los siguientes ensayos de laboratorio:

ASTM , TBP , FLASH, Destilación simulada.

CARACTERIZACIÓN DE LA VOLATILIDAD DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS PUROS Y FRACCIONES DEL PETRÓLEO (CORTES DE PETRÓLEO)

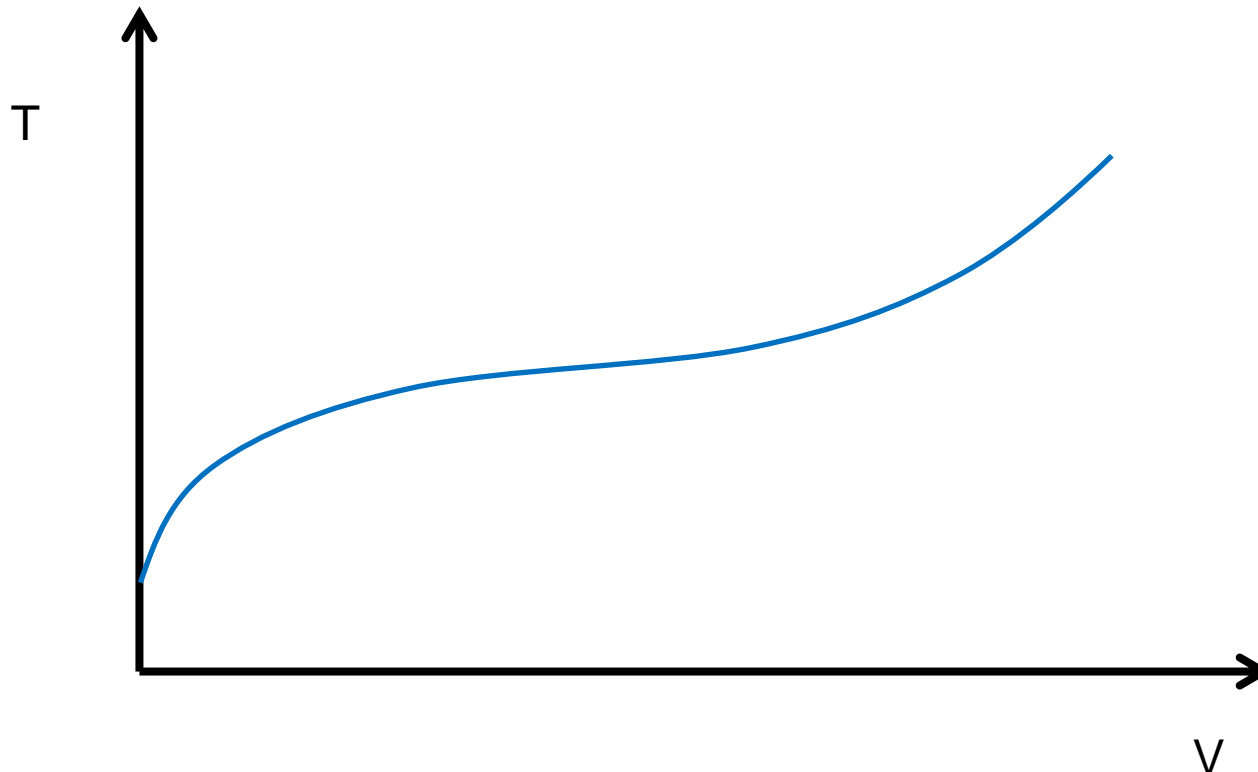
- **D 86: Método de destilación de productos livianos de petróleo (Destilación ASTM).**
- D 2892: TBP (True Boiling Point): Destilación de Petróleo utilizando una columna de 15 platos teóricos.
- D 2887: Destilación simulada: Determina los puntos de ebullición de los cortes de petróleo por cromatografía de gases.
- D 3701: Determinación de la distribución de puntos de ebullición de gasolinas por cromatografía de gases.
- D 1160: Método de destilación a baja presión absoluta (vacío) de productos de petróleo de alto punto de ebullición.
- D 1078: Método de destilación de líquidos orgánicos volátiles.



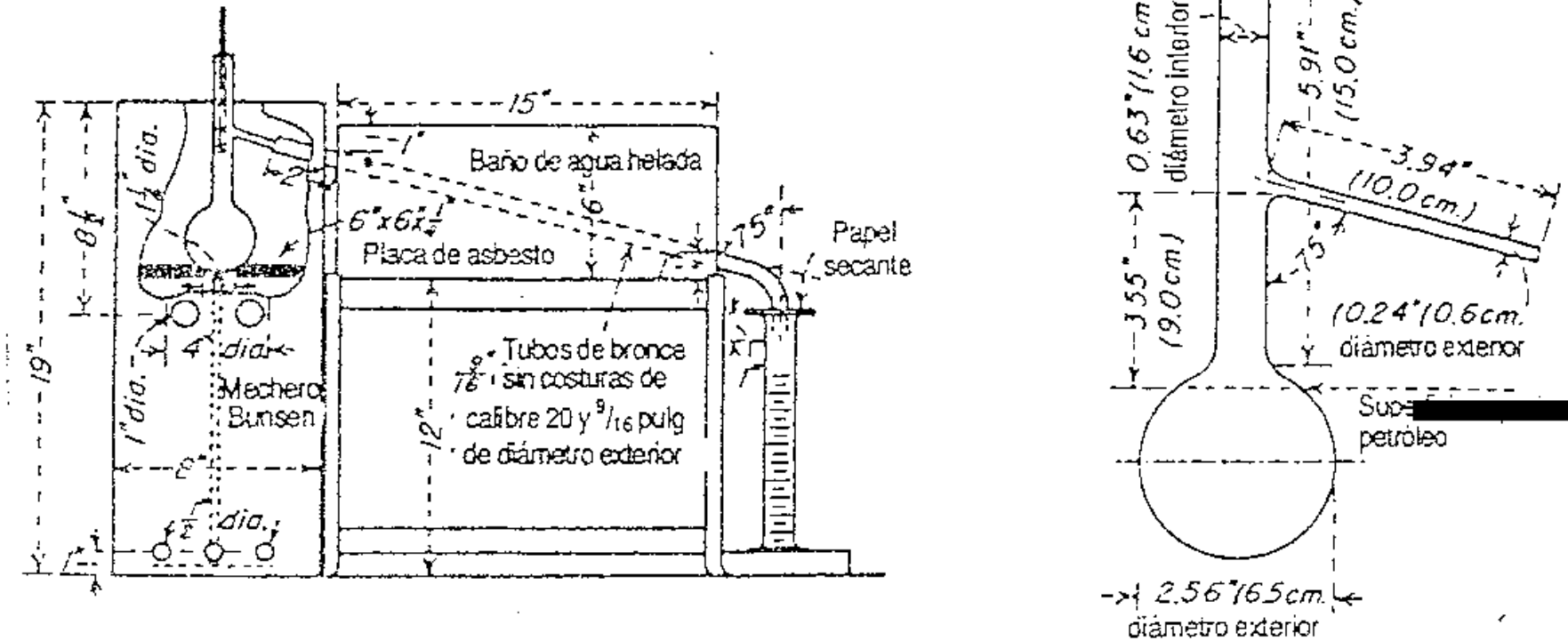
Ensayo ASTM

- Las pruebas ASTM D 86 y D 1160 son destilaciones intermitentes de laboratorio razonablemente rápidas, que involucran el equivalente de aproximadamente una etapa de equilibrio sin reflujo. (Equipo)

Este ensayo es normalizado y sirve para definir legalmente la calidad de los combustibles (En Argentina es parte de las especificaciones técnicas de un combustible)



Ensayo ASTM



Aparato de Destilación ASTM con un detalle del alambique a la derecha.

Figura 1

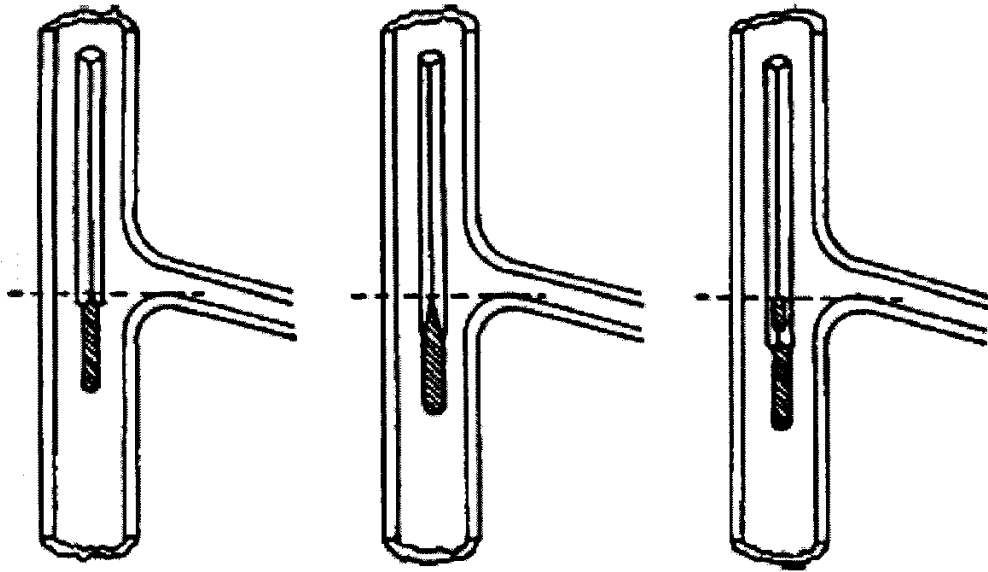


FIG. 5 Position of Thermometer in Distillation Flask

Posición del termómetro

Ensayo Astm

Datos de laboratorio:

- Presión de trabajo
- Volumen de Ensayo
- % destilados Vs Temperatura. (IBP, EP)
- Volumen Destilado y Residuos.

× Efecto de la presión

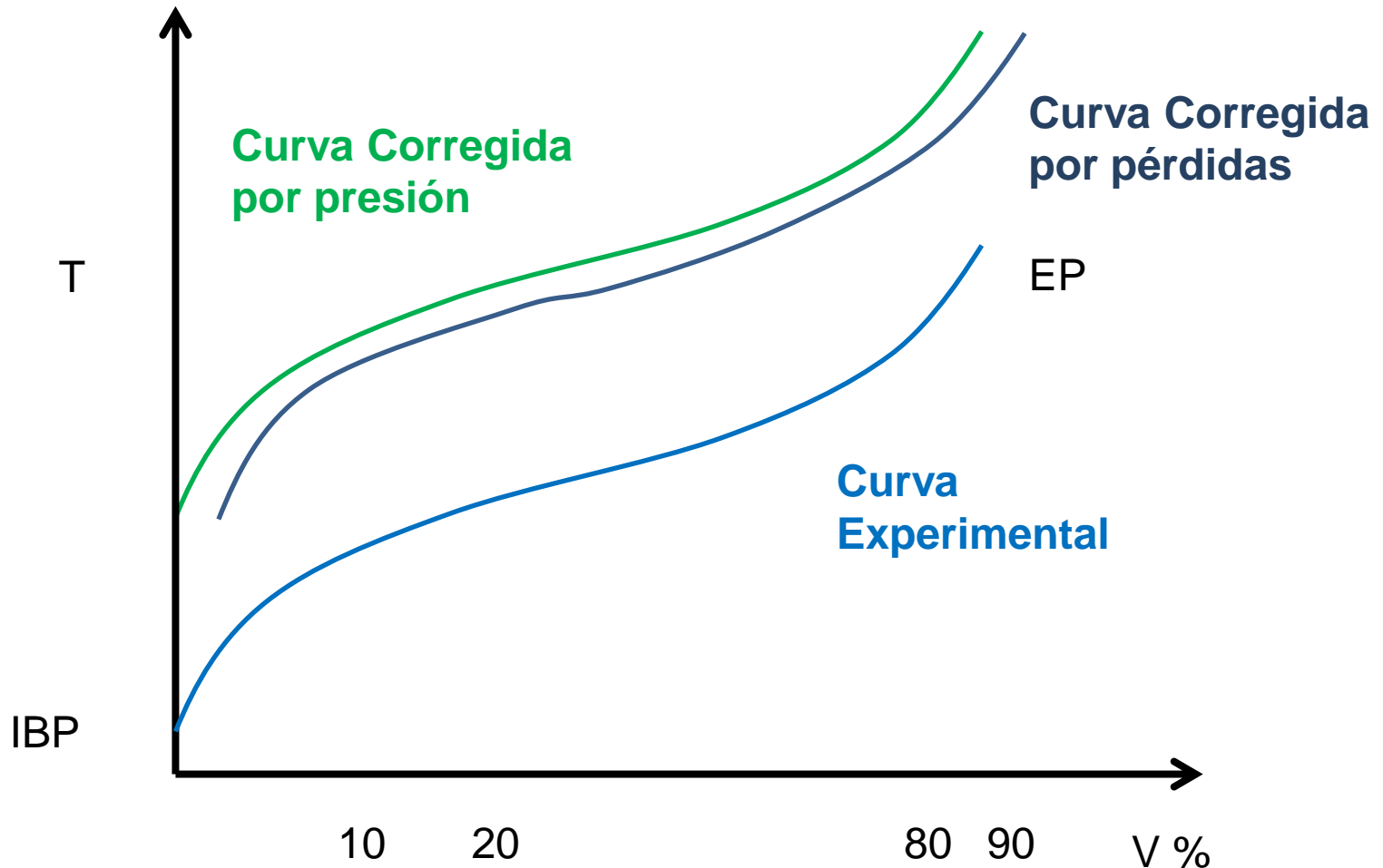
× $T_{corr} \text{ } ^\circ\text{C} = t_m + 0,0009(101,3 - P_k)(273 + t_m)$

× $\text{Perdidas } c = 0,5 + (\text{Perdk} - 0,5) / \{1 + (101,3 - P_k) / 8\}$

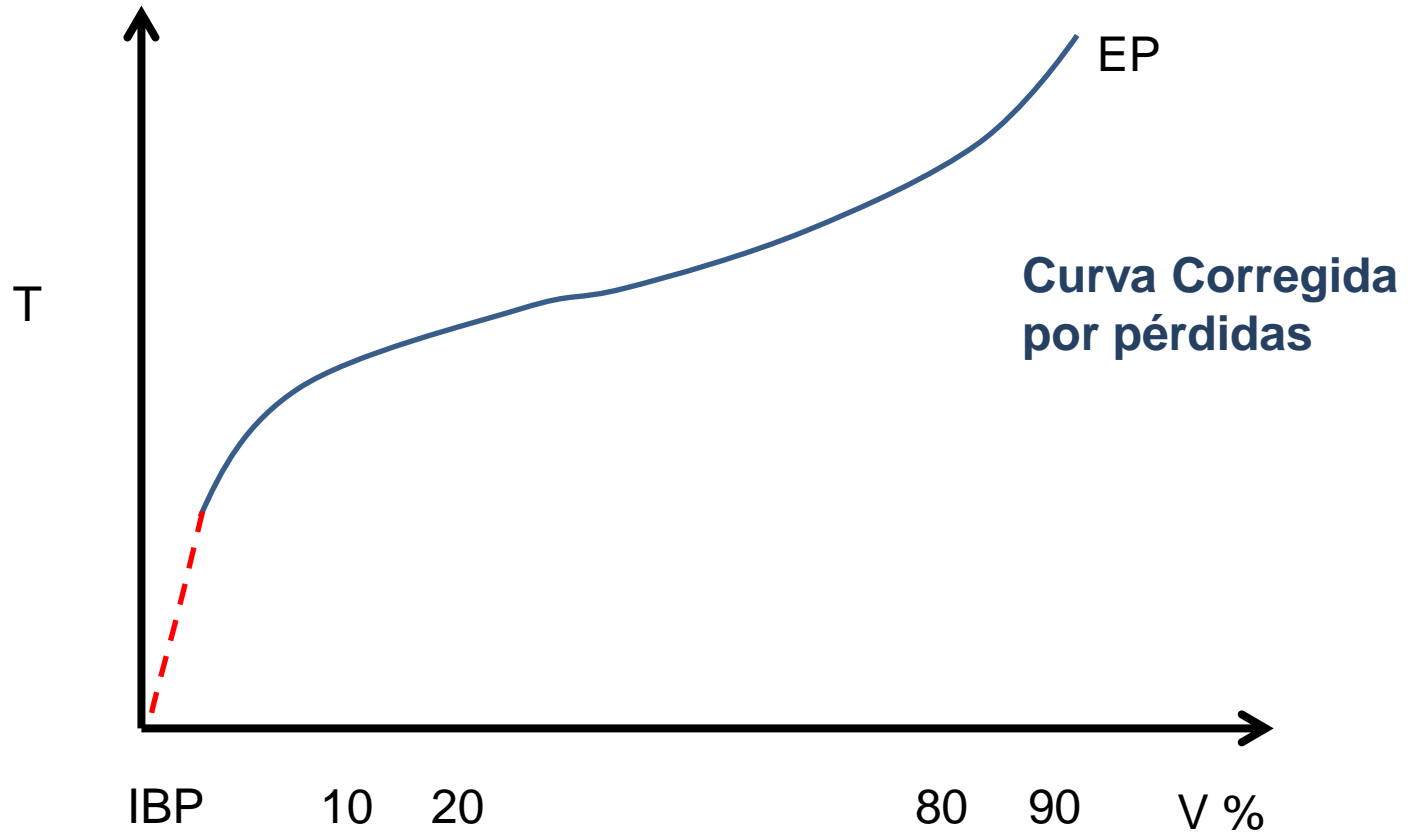
Porcentaje recuperado: $R_c = R + (P - P_c)$

Correcciones a aplicar

Curva Característica corregida por temperatura y pérdidas.



Se puede extrapolar la curva corregida para obtener el ibp?

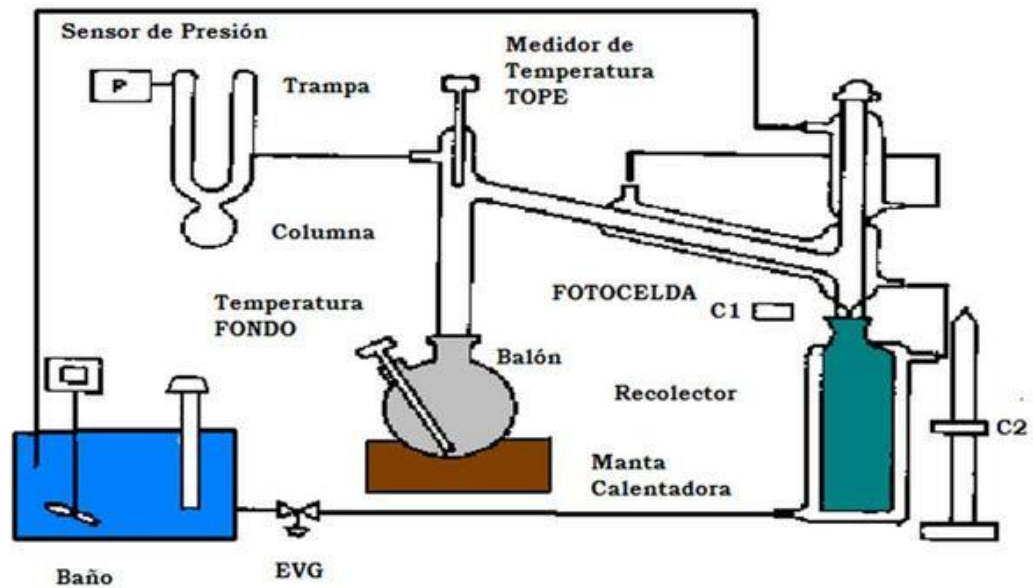


No se puede extrapolar.

La demostración es parte del trabajo práctico de gabinete.



Destilador ASTM D86
automático



Temperaturas de Ebullición Medias

1- REPRESENTA LA TEMPERATURA DE EBULLICIÓN DE UN HIDROCARBURO PURO HIPOTÉTICO QUE TIENE LAS MISMAS PROPIEDADES DE LA MEZCLA

2- MEZCLAS DE COMPOSICIÓN CONOCIDA

$$\S \quad \text{TEMV} = \sum \text{Tb}_i v_i$$

$$\S \quad \text{TEMG} = \sum \text{Tb}_i g_i$$

$$\S \quad \text{TEMM} = \sum \text{Tb}_i x_i$$

$$\S \quad \text{TEMP} = (\text{TEMV} + \text{TEMG} + \text{TEMM})/3$$

3- MEZCLAS DE COMPOSICIÓN DESCONOCIDA:

TEMV: CRITERIOS GENERALES

$$\text{Según Maxwell: } \text{TEMV} = (\text{T}_{30\%} + 2\text{T}_{50\%} + \text{T}_{70\%}) / 4$$

$$\text{Según Edmister: } \text{TEMV} = (\text{T}_{10\%} + \text{T}_{30\%} + \text{T}_{50\%} + \text{T}_{70\%} + \text{T}_{90\%}) / 5$$

4- PENDIENTE: Concepto y Significado

$$\text{CÁLCULO: } S = \Delta T / \Delta \%$$

Temperaturas de Ebullición Media

5- Otras: TEMG , TEMM, TEMP. SE DETERMINAN POR CORRELACIONES

6- PARA SUSTANCIAS PURAS Y FRACCIONES ESTRECHAS

$$TEMV = TEMG = TEMM = TEMP = T_b$$

FACTOR DE CARACTERIZACIÓN

Se llega a él estudiando la relación entre temperatura de ebullición (t_b) y densidad (s) para distintas series:

OBSERVACIONES:

- 1) A similar T_b en hidrocarburos de distintas series se vió como crecía la S con el grado de insaturación.
- 2) A similar S se vió como disminuía la T_b con el grado de insaturación.
- 3) Se detectaron franjas de constancia para las distintas series.

CONCLUSIÓN: Se definió un factor $K = F(T_b; S)$

Relación obtenida: $K = T_{bi}^{1/3} / S_{60/60}$ (Sust. Puras)

Para Mezclas : $K = TEMP^{1/3} / S_{60/60}$

Clasificación según K_{UOP}

Tipo Químico Preponderante	Factor K_{UOP}
A- Parafínicos Normales e Iso	13
B-Mixtos con Ciclos y Cadenas Equivalentes	12
C-Nafténicos Puros o Aromáticos Ligeramente Sustituídos	11
D-Aromáticos Puros	10

K_{UOP} de Petróleos de Argentina

PETROLEO CRUDO	FACTOR K_{UOP}
1. CENTENARIO	12.10
2. MEDANITO	11.93
3. CHALLACO	11.94
4. TIERRA DEL FUEGO	12.15
5. CAMPO DURAN PESADO	12.70
6. CAMPO DURAN LIVIANO	12.30
7. ESCALANTE	12.10
8. CANADON SECO	12.20
9. MENDOZA SUR	11.70
10. MENDOZA NORTE	12.50
11. CERRO REDONDO	12.20

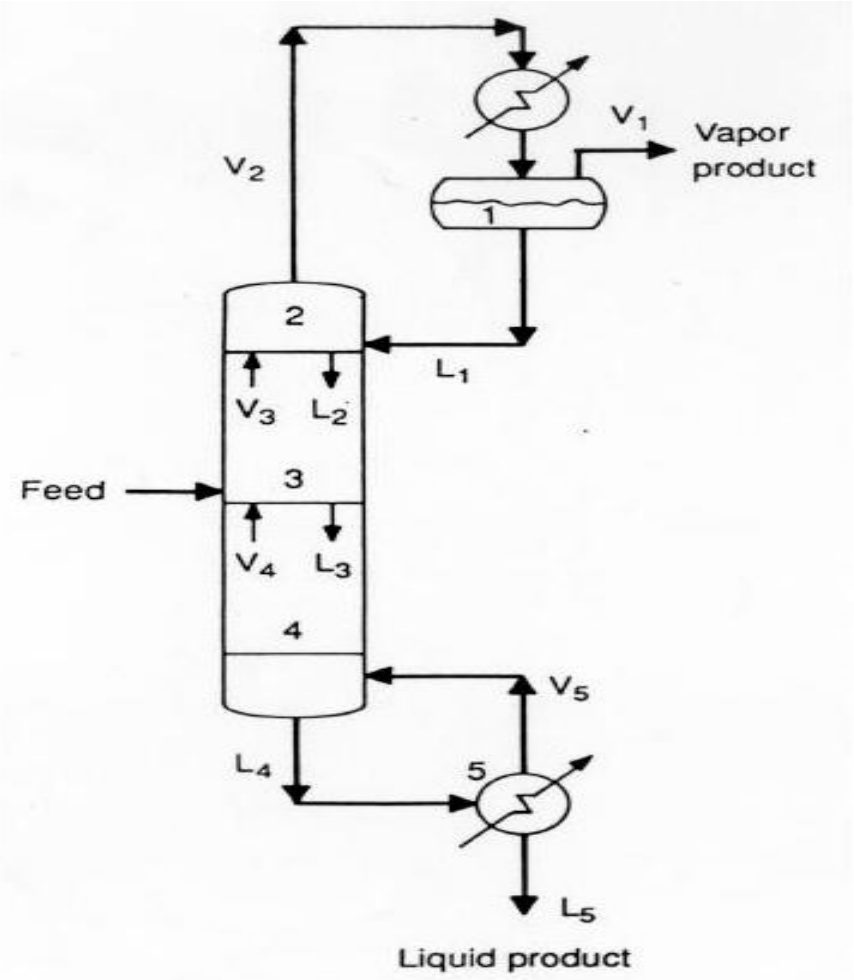
Factor de caracterización de Watson

$$K_w = \frac{(1,8Tb)^{\frac{1}{3}}}{S_{60}^{60}}$$

Ensayo TBP

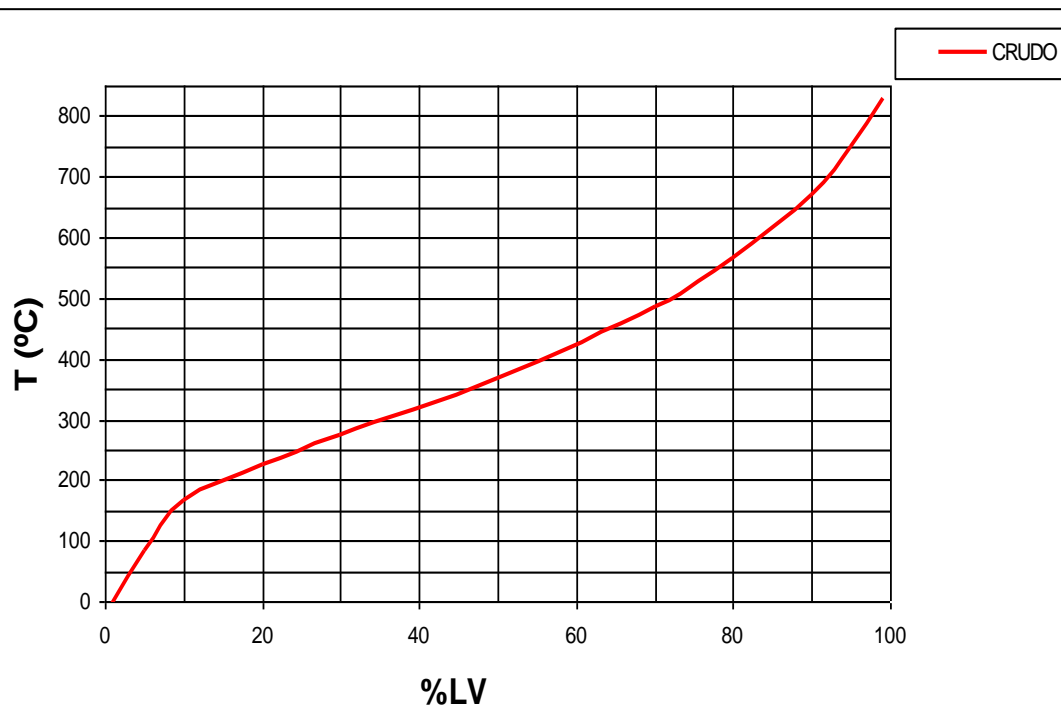
- **Características. (IBP y EP)**
 - **Mayor grado de separación, mínimo arrastre.**
 - **Equipos: columnas con 15 a 100 etapas teóricas y L/D de 5 o más.**
 - **Presión de operación: 1 atm o con vacío en la cabeza. (1.3 kPa)**
 - **El análisis de un crudo incluye un juego completo de curvas TBP y de gravedad API, entre las que existe una correlación muy consistente.**

Métodos a consultar: A.S.T.M. D-2892



DESTILACIÓN TBP (TRUE BOILING POINT O CRUDE ASSAY DISTILLATION)

El equipo que se muestra tiene aproximadamente 15 platos teóricos y un reflujo igual a 5.
Grafica % de destilado vs T.





Columna Destilación TBP

Transformación de ASTM D86 a TBP

Hay por lo menos tres métodos: uno gráfico y dos analíticos

Método de Riazi (error < 5 °C)

Ec 1

$$T' = aT^b$$

T' temperatura de TBP simulada

T temperatura D86

a, b constantes que dependen de la fracción destilada

% distilled volume	Coefficient <i>a</i>	Coefficient <i>b</i>	Temperature D 86, °C	Temperature TBP, °C
0	0.9177	1.0019	36.5	14
10	0.5564	1.0900	54.0	33
30	0.7617	1.0425	77.0	69
50	0.9013	1.0176	101.5	102
70	0.8821	1.0226	131.0	135
90	0.9552	1.0110	171.0	181
95	0.8177	1.0355	186.5	194

Método de Daubert (1994)

$$T'_{50} = A_4 \cdot (T_{50})^{B4}$$

$$T'_{30} = T'_{50} - \Delta T'_3$$

$$T'_{10} = T'_{30} - \Delta T'_2$$

$$T'_i = T'_{10} - \Delta T'_1$$

$$T'_{70} = T'_{50} + \Delta T'_5$$

$$T'_{90} = T'_{70} + \Delta T'_6$$

$$T'_{95} = T'_{90} + \Delta T'_7$$

$$\Delta T'_i = A_i \cdot (\Delta T_i)^{Bi}$$

$$\Delta T_3 = T_{50} - T_{30}$$

$$\Delta T_2 = T_{30} - T_{10}$$

$$\Delta T_1 = T_{10} - T_i$$

$$\Delta T_5 = T_{70} - T_{50}$$

$$\Delta T_6 = T_{90} - T_{70}$$

$$\Delta T_7 = T_f - T_{90}$$

where

$$T'_i = \text{TBP temperature at initial point} \quad [^{\circ}\text{F}]$$

$$T'_f = \text{TBP temperature at final point} \quad [^{\circ}\text{F}]$$

$$T'_n = \text{TBP temperature at } n \% \text{ volume distilled} \quad [^{\circ}\text{F}]$$

$$T_n = \text{D 86 temperature at } n \% \text{ volume distilled} \quad [^{\circ}\text{F}]$$

% distilled volume	Coefficient <i>a</i>	Coefficient <i>b</i>	Temperature D 86, °C	Temperature TBP, °C	Index <i>i</i>
0	7.4012	0.6024	36.5	-5	1
10	4.9004	0.7164	54.0	28	2
30	3.0305	0.8008	77.0	67	3
50	0.8718	1.0258	101.5	102	4
70	2.5282	0.8200	131.0	138	5
90	3.0419	0.7550	171.0	181	6
95	0.1180	1.6606	186.5	197	7

Table
4.5b

Conversion of D 86 test results into an atmospheric TBP (Daubert's method).

METODO GRAFICO (Nelson)

- Se ubica la temperatura correspondiente al 50 % de rendimiento ASTM D- 86 y se corrige utilizando la parte baja de la Figura 1, obteniéndose el primer punto de la curva TBP

$$T_{TBP,50\%} = T_{ASTM50\%} + \Delta F_{TBP}$$

- Se obtiene la diferencia de temperatura ASTM para las fracciones 0-10; 10-30; 30-50; 50-70; 70-90; 90-100

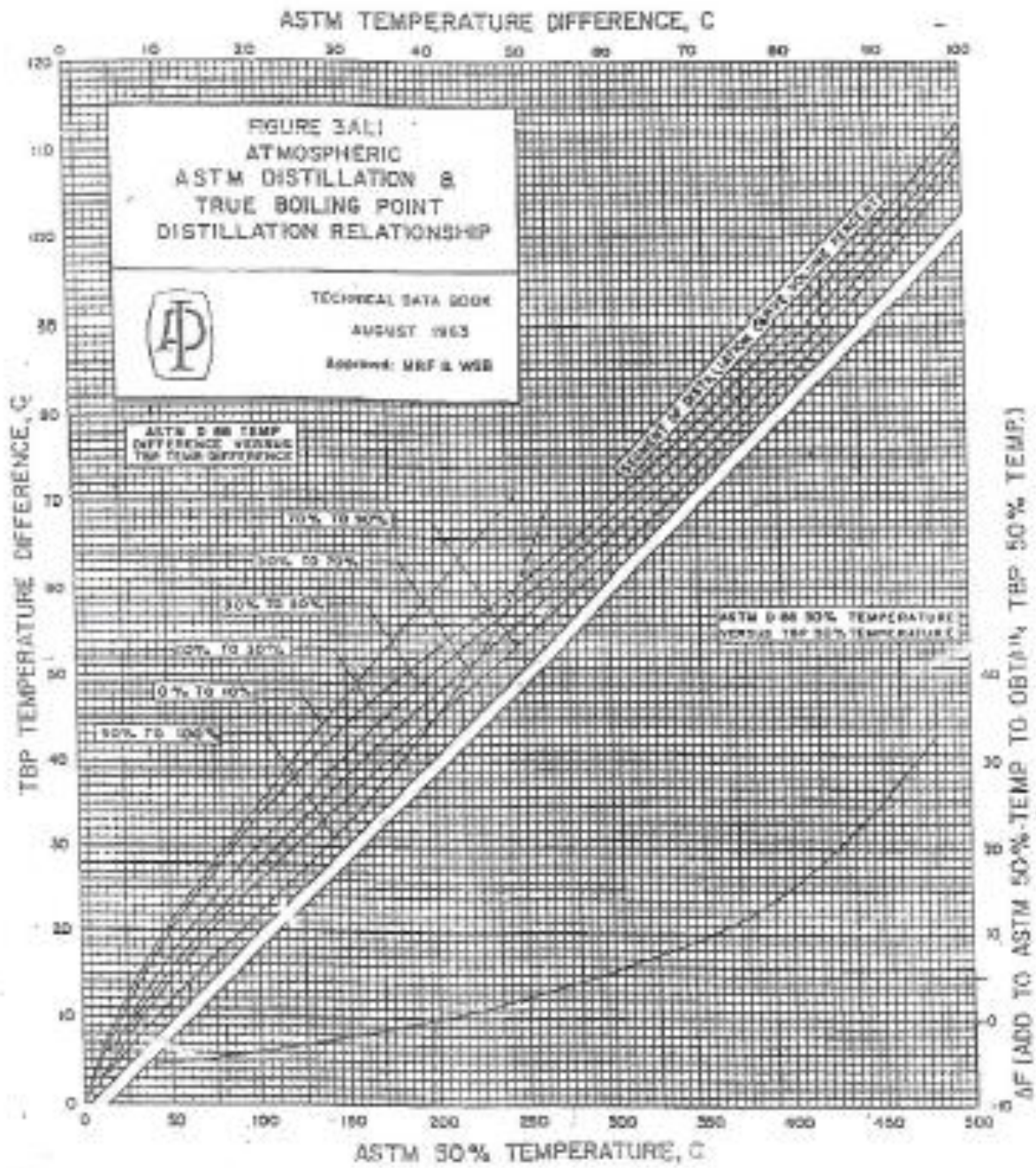
$$\Delta T_{ASTM,50-30} = T_{ASTM,50} - T_{ASTM,30}$$

- Con los valores obtenidos de $\Delta T_{ASTM,2-1}$ se leen en la parte superior de la Figura 1, cortando con las curvas $\Delta T_{ASTM,2-1}$, obteniéndose los valores de diferencia de temperatura TBP.

- De la definición de diferencial de temperatura, se despeja la temperatura TBP, 30%

$$\Delta T_{TBP,50-30} = T_{TBP,50} + T_{TBP,30}$$

- El procedimiento se repite para cada delta (ΔT) y se obtienen todos los puntos de la curva TBP



Casos especiales para petróleo crudo

En general se caracteriza por una curva TBP como una función de la fracción de volumen y peso destilado

Cada corte de petróleo se obtiene por mezcla de fracciones destiladas con su correspondiente TBP, y la viscosidad a distintas temperaturas.

Los compuestos C1 a C5 se caracterizan por cromatografía gaseosa

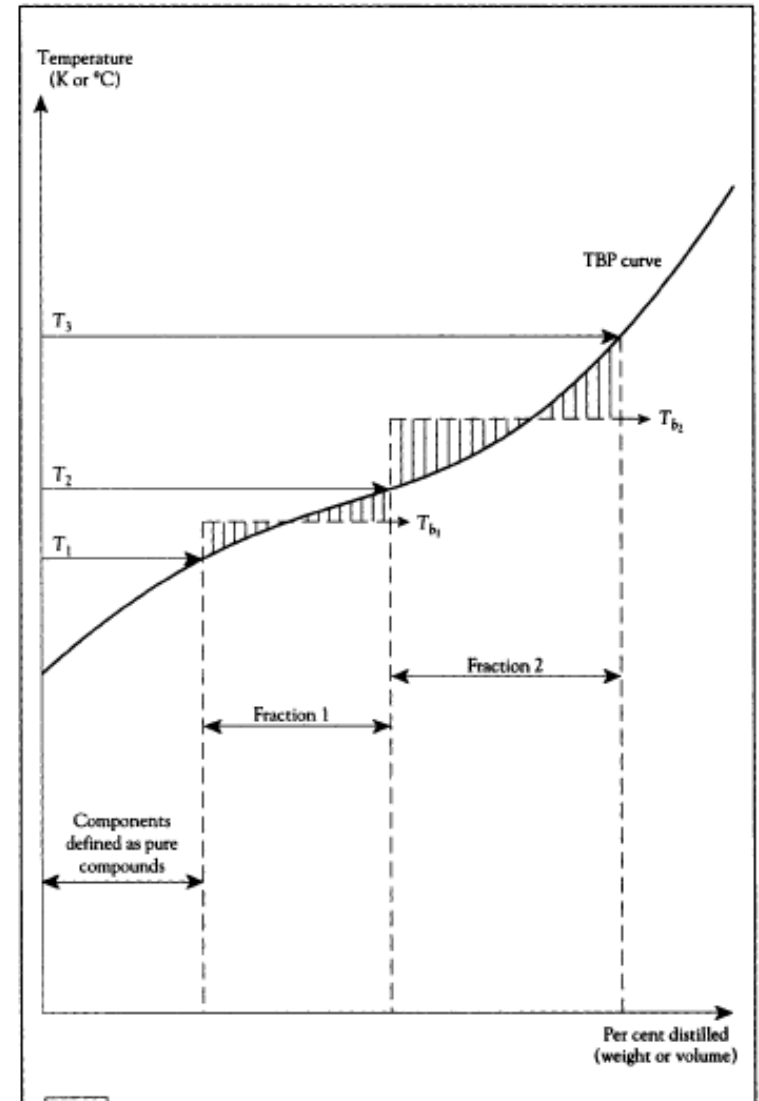
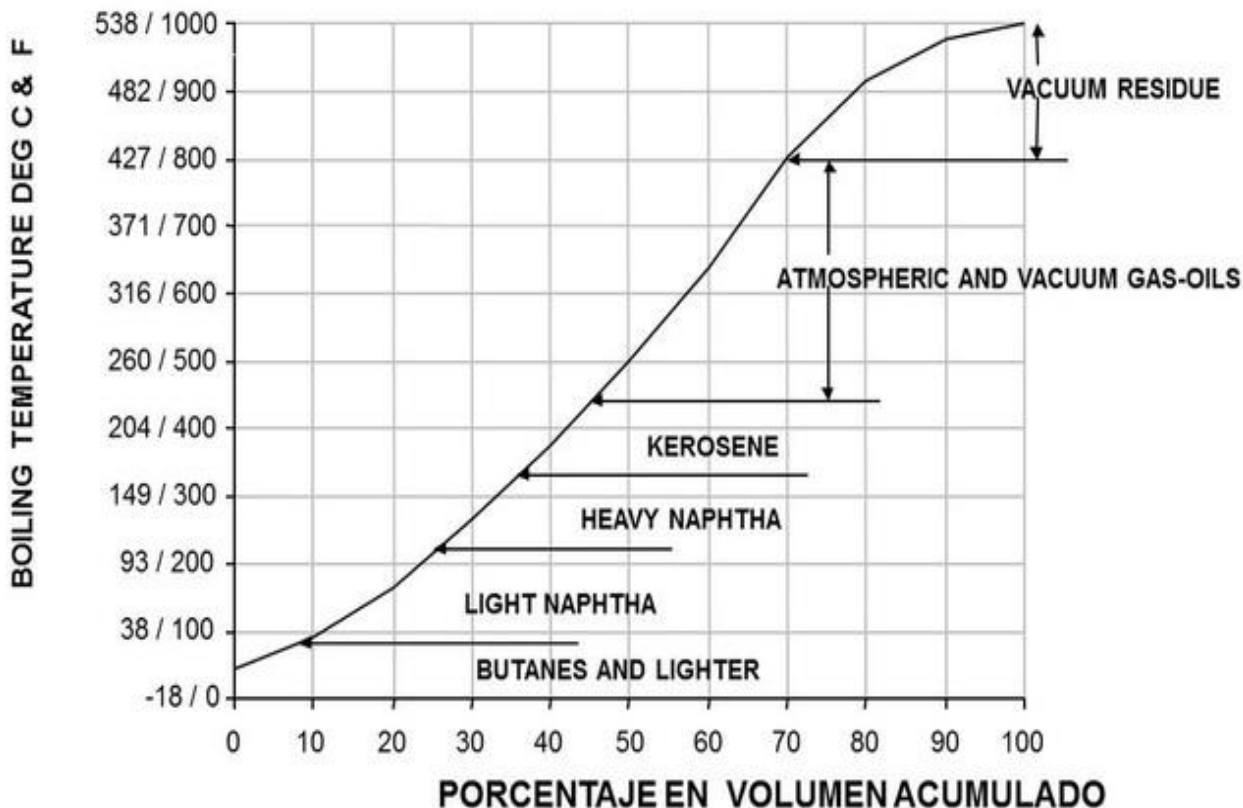
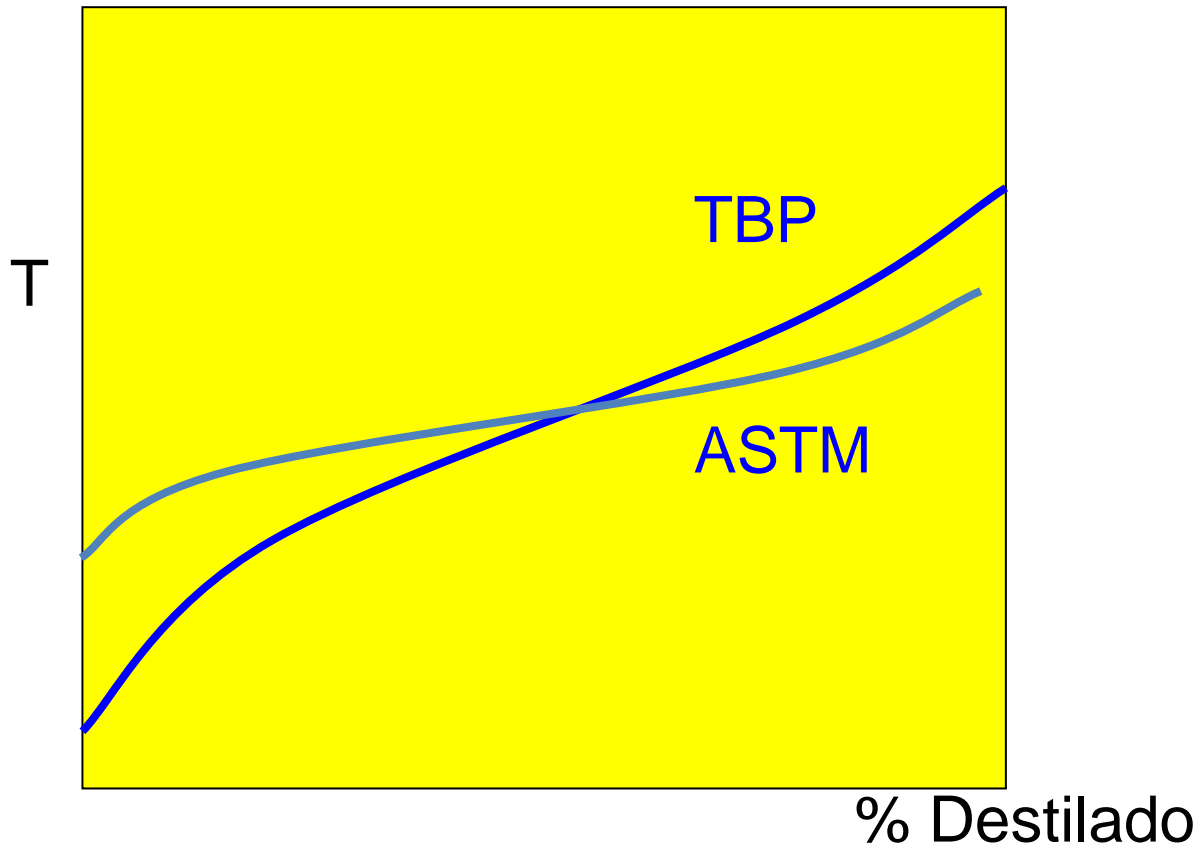


Figure 4.2 Splitting a crude oil into petroleum fractions.

Una curva de destilación TBP se muestra a continuación.

Curvas Destilacion Petróleo Crudo y sus fracciones vs. "True Boiling Point" in °C & °F

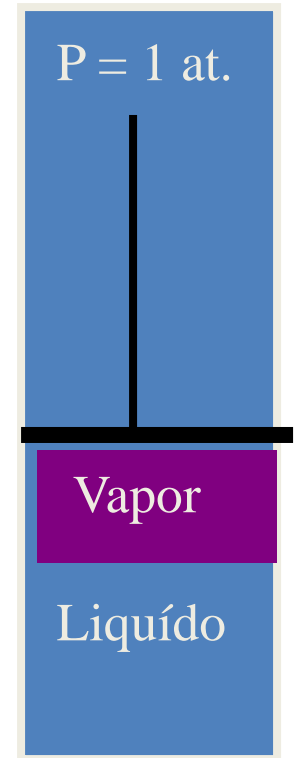


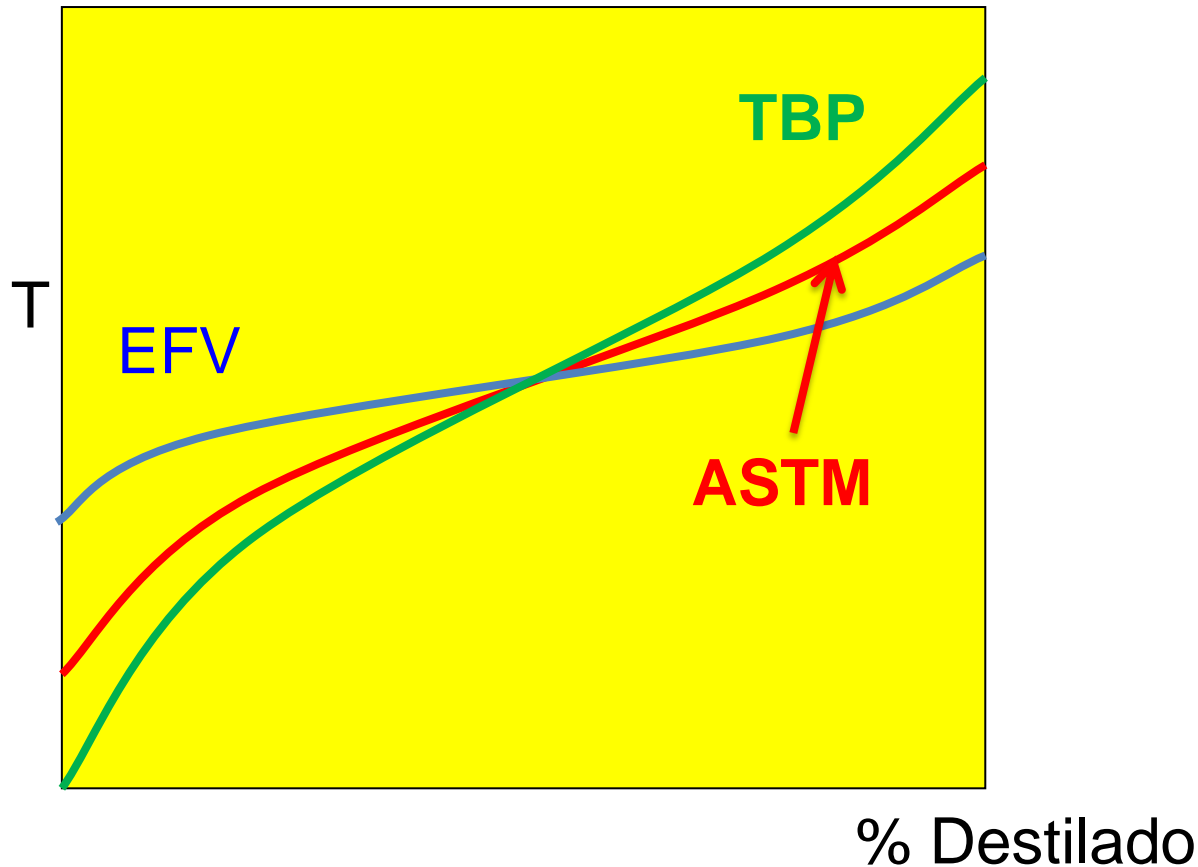


- **Opción al ensayo de laboratorio: destilación simulada mediante cromatografía de gas. Es equivalente a una TBP con 100 platos teóricos. (ASTM D 2887)**
- **La cromatografía de gas se usa también en la prueba ASTM D 2427 para hacer una determinación cuantitativa de los livianos. (C₁ a C₅).**

Ensayo Flash

- **Es una curva de puntos de vaporización en equilibrio.**
- **No es un ensayo de destilación como en los dos casos anteriores.**
- **Para este ensayo no existe prueba estándar.**
- **Los puntos extremos de la EFV son el **PB** y **PR** (o BP y DP). Correspondientes al líquido saturado y al vapor saturado.**
- **Arrastre máximo.**





Arrastre: se llama así al fenómeno en donde un compuesto se evapora a una temperatura que no corresponde para esa presión de vapor sea por encima o por debajo de la misma. Se debe a interacciones moleculares

Presión y Tensión de vapor

- **Presión (p)** : Potencial termodinámico del vapor .
- **Tensión de vapor (ρ)** : Potencial T. de una fase líquida.

Propiedades características del cuerpo puro o la mezcla. (f = tº, estructura)

- **Fugacidad (f)**: Potencial T. de una fase líquida
- **Volatilidad (α)** = $K = y/x$
- **Volatilidad relativa**: $\alpha_{ab} = K_a / K_b$
- **Resumen**: p y ρ son dos casos particulares de la manifestación exterior del potencial molecular, responsable de todos los fenómenos difusionales.

Sistemas Reales

Fugacidad : $f = F(P)$ - Lewis

$$\delta P = (dG)_t = VdP = RTd(\ln P) \text{ - Gas perfecto isot.}$$

$$\delta P = (dG)_t = VdP = RTd(\ln f) \text{ - Gas real isot.}$$

Coeficiente de fugacidad

Para sustancias puras : $\Phi_i = f_i^o / \pi$

Para mezclas

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{iv} = f_{iv} / y_i \pi \\ \Phi_{iL} = f_{iL}^o / x_i P_i^s \end{array} \right.$$

• **Gas ideal:** $f_{iv} \rightarrow p_i$; $\Phi_{iv} \rightarrow 1$; luego $p_i^V = y_i \pi$

• **Liquido Ideal:** $f_{iL} \rightarrow x_i P_i^s$; $\Phi_{iL} \rightarrow 1$; $P_i^L = x_i P_i^s$

Actividad y coeficiente de actividad

Actividad de un componente en una mezcla gaseosa: α_i
 $= (f_i / f_i^\circ)_T$

Coeficiente de actividad de un componente en una mezcla: $\gamma_i = \alpha_i / y_i$

Relación de γ_i con la con la energía libre de Gibbs en exceso:

Para un componente: $G^E = RT \ln \gamma_i$

Para una Mezcla: $G^E = RT \sum (n_i \ln \gamma_i)$

$$\Delta G^E = \Delta G - \Delta G^{id}$$

Para sistemas Ideales: $\alpha_i = x_i ; \quad \gamma_i = 1$

Criterios de Equilibrio

En el equilibrio: $\mathbf{G}_1^l = \mathbf{G}_1^l = \dots = \mathbf{G}_1^\alpha$ (1)

La fugacidad del comp. 1 en la fase α , f_1^α se relaciona con \mathbf{G} mediante la ecuación:

$$\mathbf{G}_1^\alpha = RT^\alpha \ln f_1^\alpha + C \quad (2)$$

Para el estudio del EVL se deduce de 1 y 2

$$f_i^L = f_i^V$$

Para sistemas con comportamiento ideal:

$$f_i^L = x_i P_i^s ; \quad f_i^V = y_i \pi \quad \text{luego: } K = P_i^s / \pi$$

Criterios de Equilibrio (F)

Para sistemas reales las fugacidades se definen para cada fase por medio de las ecuaciones:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{oL} \quad ; \quad f_i^V = y_i \varphi_i^V \pi$$

Para sistemas reales el criterio de equilibrio será:

$$y_i \varphi_i^V \pi = \gamma_i x_i f_i^{oL}$$

de donde $K_i = y_i / x_i = \gamma_i f_i^{oL} / \varphi_i^V \pi$

Otro método es el de la Ecuación de estado. Se aplica una ecuación única para ambas fases. Se parte de la igualdad:

$$y_i \varphi_i^V = x_i \varphi_i^L$$

donde $\varphi_i = F(p,v,t,n)$

Método de la Ecuación de Estado

Existe un gran número de E.E., para diversas aplicaciones, desde las mas simples del gas ideal hasta las mas complejas ecuaciones teóricas, empíricas y semiempíricas. Se pueden mencionar las siguientes:

Benedict-Webb-Rubin y las populares ecuaciones cúbicas derivadas de las teorías de Van der Waals.

Peng Robinson aplicable a petróleos, gases y aplicaciones petroquímicas.

La PRSV idem anterior ampliada a sistemas moderadamente no ideales.

Kabadi – Danner ; Lee-Kesler Plocker; Sour PR;
Sour SRK ; etc, etc.