

# 1

## EL EQUILIBRIO TERMODINAMICO

### 1-1. DEFINICIÓN DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

El concepto de equilibrio termodinámico denota una condición estática o la ausencia de cambio en las propiedades termodinámicas de un sistema. El equilibrio se presenta cuando hay igualdad de propiedades en áreas distintas de un mismo sistema, considerando al menos la presencia de dos fases en contacto (los superíndices I, II y III representan las distintas fases).

El equilibrio termodinámico está constituido por otros tres equilibrios fundamentales:

- Equilibrio mecánico:  $P^I = P^{II} = P^{III} = \dots$
- Equilibrio térmico:  $T^I = T^{II} = T^{III} = \dots$
- Equilibrio difusivo (para cada componente):  $\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III} = \dots$

Al resolver problemas de equilibrio líquido-vapor, es importante verificar que los datos sean congruentes, es decir, que ni sobre ni falte información. Para ello se usa la Regla de Fases de Gibbs que indica que el número de grados de libertad  $\lambda$  es igual al número de variables  $\nu$  menos el número de ecuaciones  $\varepsilon$  y su valor viene dado por 2 menos el número de fases  $\varphi$  más el número de componentes  $n$ :

$$\lambda = \nu - \varepsilon = 2 - \varphi + n \quad (1-1)$$

$$\nu = 2 + (n - 1)\varphi \quad (1-2)$$

$$\varepsilon = (\varphi - 1)n \quad (1-3)$$

Para un sistema bifásico: grados de libertad =  $2 - 2 - n = n$ , por lo tanto, para una mezcla binaria basta conocer 2 parámetros independientes para que el sistema quede totalmente determinado, es decir, con cero (0) grados de libertad.

### **1-1.1. Presión**

El equilibrio de presión se logra muy rápidamente. El gradiente de presión es la fuerza impulsora básica para el intercambio de materia. Si la presión, a nivel de la interfase, fuera superior a la del vapor, en seguida una cantidad de materia se escaparía del líquido para compensar este vacío. A su vez, un vapor en sobrepresión sobre un líquido tiende a incorporarse en este último hasta la igualdad de presiones. Nótese que en la fase gaseosa la aproximación de igualdad de presión en todo el recinto es válida. Sin embargo, en la fase líquida, el valor elevado de la densidad hace que la presión cambia en el líquido en función de la profundidad por debajo de la interfase. Este fenómeno es fácilmente observable por ejemplo en agua que empieza a hervir. Las gotas de vapor se forman en el fondo de la olla y son de pequeño tamaño. A medida que inicia su ascenso, va aumentando de volumen ya que la presión estática está decreciendo a medida que se acerca de la superficie.

### **1-1.2. Temperatura**

El equilibrio térmico se logra muy lentamente en comparación al equilibrio mecánico. Esto se debe a que el fenómeno de convección (mecanismo dominante de transferencia de calor en los fluidos en movimiento) busca homogeneizar la agitación molecular de ambas fases. Este proceso de transmisión de la energía por medio de choques entre moléculas resulta en una “cadena” muy pesada para transmitir la información. Una de las formas tradicionales usadas para alcanzar dicho equilibrio térmico consiste en una permanente recirculación de ambos fluidos con contacto íntimo.

### **1-1.3. Potencial químico**

El equilibrio termodinámico corresponde en su expresión más general a la igualdad de las energías de Gibbs en cada fase. Al tener adicionalmente la igualdad de presión y

temperatura mencionada anteriormente, de las relaciones de la termodinámica, se deduce que la igualdad de energía de Gibbs se logra cuando el potencial químico de cada componente en cada fase es igual. Esto a su vez, se puede resumir a la igualdad de las fugacidades parciales en solución de cada componente en cada fase:

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \quad (1-4)$$

Al igual que el equilibrio térmico, alcanzar el equilibrio de potencial químico es lento. Es importante garantizar un fuerte intercambio entre las fases para facilitar dicho equilibrio. El diseño de los aparatos usados en procesos de separación está siempre orientado a garantizar grandes superficies de contacto entre las fases y fuertes agitación para homogeneizar las fases en una parte del proceso seguido de una fase de separación de las mismas.

## 1-2. EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

El equilibrio líquido-vapor se caracteriza por aprovechar la diferencia de volatilidad de cada una de las especies presentes en la mezcla. Por ejemplo, a una presión dada, se sabe que el etanol cambia de fase a una temperatura menor que el agua. Esto se traduce por una mayor facilidad del etanol para escapar de la mezcla a medida que se calienta. Por ende, se puede entender que en la fase vapor correspondiente hay una mayor concentración de etanol que de agua que la que hay en la fase líquida. Esta a su vez, tiende a hacerse más rica en agua ya que pierde en forma predominante etanol. Es este concepto fundamental de volatilidad que explica la diferencia de composición entre la fase vapor y la fase líquida. Dicha relación entre cada una de las composiciones de cada componente permite definir el coeficiente de distribución, a veces llamado coeficiente de reparto entre las dos fases.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (1-5)$$

La composición de la fase vapor suele ser representada por la letra  $y$  y mientras que la letra  $x$  corresponde a la fase líquida. Se puede apreciar que para los componentes volátiles, la composición en la fase vapor es superior a la unidad, mientras que para los componentes pesados, la proporción en la fase líquida es mayor que aquella de la fase vapor, razón por la cual su coeficiente de distribución es inferior a la unidad. Para tener un equilibrio líquido-vapor, es imprescindible tener componentes volátiles y otros más pesados.

Un último parámetro importante en la descripción del equilibrio líquido-vapor consiste en la volatilidad relativa. Este parámetro se define como la relación entre dos coeficientes de distribución.

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (1-6)$$

Un componente  $i$  más volátil que el componente  $j$  se caracteriza por una volatilidad relativa superior a la unidad, mientras que un componente  $i$  más pesado que  $j$  tiene una volatilidad relativa inferior a la unidad. La volatilidad relativa del componente  $j$  es unitaria por definición.

### 1-2.1. Descripción del equilibrio LV

Para los componentes puros de la naturaleza, la temperatura de cambio de fase a una presión dada es única. Para las mezclas, este fenómeno es algo más complejo. De nuevo, si se considera una mezcla etanol-agua líquida y que se empieza a calentar, se capta fácilmente que la temperatura a la cual la primera burbuja de vapor va a nacer va a ser más

baja que la del agua pura debido a la presencia del alcohol, pero sin embargo, parece lógico que sea superior a la del etanol puro, justamente por la presencia del agua. De la misma forma, si se empieza a enfriar una mezcla vapor de misma composición que la anterior, la temperatura a la cual aparece la primera burbuja de vapor es inferior a la temperatura del agua pura pero superior a la del alcohol puro. Se constata que la temperatura a la cual aparece la primera burbuja de vapor es siempre superior a la temperatura a la cual aparece la primera gota de líquido. Estos dos puntos corresponden a valores extremos de la presencia del equilibrio líquido-vapor y reciben los nombres de punto de rocío y punto de burbuja respectivamente. A cualquier temperatura intermedia, comprendida entre la temperatura de burbuja y la temperatura de rocío, coexisten la fase vapor y la fase líquida. La infinidad de puntos intermedios se caracterizan por tener una fracción vaporizada distinta y composiciones de la fase vapor y líquida también distintas. La fracción vaporizada viene definida en base a la relación de las cantidades de materia presentes en la fase vapor  $V$  y la alimentación  $F$  (el líquido  $L$  sale por el fondo del equilibrio):

$$\beta = \frac{V}{F} = \frac{V}{V + L} \quad (1-7)$$

Un punto de rocío se caracteriza por una gota infinitesimal de líquido y por ende su fracción vaporizada es unitaria. La composición de esta primera gota de líquido está en equilibrio con la composición del vapor, la cual a su vez es igual a la de la alimentación por el carácter infinitesimal de la gota. En contraparte, el punto de burbuja se caracteriza por una gota infinitesimal de vapor, razón por la cual la fracción vaporizada es nula. De la misma forma, la burbuja de vapor está en equilibrio con el líquido que se confunde con la alimentación debido a la ínfima cantidad de la gota vapor.

Se ha hecho el razonamiento comparando un proceso isobárico al cual se le añade o retira calor y se ha seguido la evolución de la temperatura. Un experimento muy similar

puede realizarse manteniendo la temperatura constante y haciendo variar la presión. De nuevo en este caso llegará el momento donde aparece la primera gota de líquido (presión de rocío) o el momento donde aparece la primera burbuja de vapor (presión de burbuja). Esta vez, se tiene la certeza que la presión de burbuja es mayor que la presión de rocío (recuerde que en el caso de la temperatura la comparación era invertida). De nuevo, si la presión del sistema está comprendida entre estas dos presiones extremas, se puede observar un equilibrio líquido-vapor, el cual se separa en forma espontánea en sus dos fases.

#### 1-2.1.1. Mezclas binarias

Como se mencionó al principio, para una mezcla binaria, los grados de libertad son iguales a dos, razón por la cual basta en especificar solamente dos parámetros independientes para definir completamente el estado termodinámico. Esta peculiaridad permite manejar sencillamente el caso en forma gráfica.

Para una mezcla binaria de componentes A (más volátil) y B (menos volátil), las fracciones molares globales de cada uno de los componentes se define por:

$$z_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad (1-8)$$

$$z_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (1-9)$$

donde  $N_A$  y  $N_B$  representan la cantidad de materia total en la mezcla. Es obvio constatar que la suma de las composiciones es unitaria:

$$z_A + z_B = 1 \quad (1-10)$$

De la misma forma, se pueden definir las fracciones molares en el líquido y en el gas. Se obtienen las relaciones:

$$x_A = \frac{N_A^L}{N_A^L + N_B^L} \quad (1-11)$$

$$y_A = \frac{N_A^V}{N_A^V + N_B^V} \quad (1-12)$$

siendo por supuesto, por la ley de la conservación de la materia,  $N_A = N_A^L + N_A^V$ . La restricción que tienen las composiciones molares para los binarios se presta muy bien a la utilización de una de las composiciones como parámetro independiente. Conocer una composición es obviamente conocer la otra. De aquí nace la posibilidad de expresar algún parámetro termodinámico en función de la composición. Cabe resaltar que, en estos gráficos, la composición  $x_A=0$  corresponde al componente más pesado puro mientras que  $x_A=1$  corresponde al componente volátil puro.

#### 1-2.1.1.1. Diagrama $T$ vs. $xy$ y $P$ vs. $xy$

Tal como se ha descrito en el punto general del equilibrio líquido-vapor, uno de los experimentos tradicionales que se puede realizar corresponde al calentamiento de una mezcla de composición conocida a presión constante. Primero, se sabe que los componentes A y B puros tienen temperaturas de cambio de fase únicas y distintas, siendo la temperatura de ebullición del más volátil inferior a la temperatura de ebullición del más pesado. Supóngase que se tiene una muestra de composición  $z_1$  ubicada en líquido comprimido (punto  $P_1$ ). Al iniciar el calentamiento se observa que la temperatura de la mezcla va en aumento. Este proceso sigue hasta que aparezca la primera burbuja de vapor (punto  $P_2^L$ ). Este punto, como ya se ha mencionado se llama temperatura de burbuja. La composición de la burbuja de vapor es distinta de la del líquido y contiene mayor cantidad de producto volátil que la fase líquida. Por esta razón, si se representa la evolución de la

temperatura con respecto a la composición del componente volátil, en el punto de burbuja, la composición del vapor está a la derecha de la composición del líquido (puntos  $P_2^L$  y  $P_2^V$ ).

$$x_{A;P2} = \frac{N_{A;P2}^L}{N_{A;P2}^L + N_{B;P2}^L} \quad (1-13)$$

Al analizar lo que ocurre para la fase líquida, se puede entender que dicha fase ha perdido una cierta cantidad infinitesimal de moléculas, siendo la proporción relativa de componente volátil mayor que la de cantidad de componente pesado ( $dN_A^L/N_A^L > dN_B^L/N_B^L$ ). La composición del componente volátil en la mezcla líquida evoluciona de la forma siguiente:

$$dx_A = \frac{(N_A^L + N_B^L)dN_A^L - N_A^L d(N_A^L + N_B^L)}{(N_A^L + N_B^L)^2} = \frac{N_B^L dN_A^L - N_A^L dN_B^L}{(N_A^L + N_B^L)^2} \quad (1-14)$$



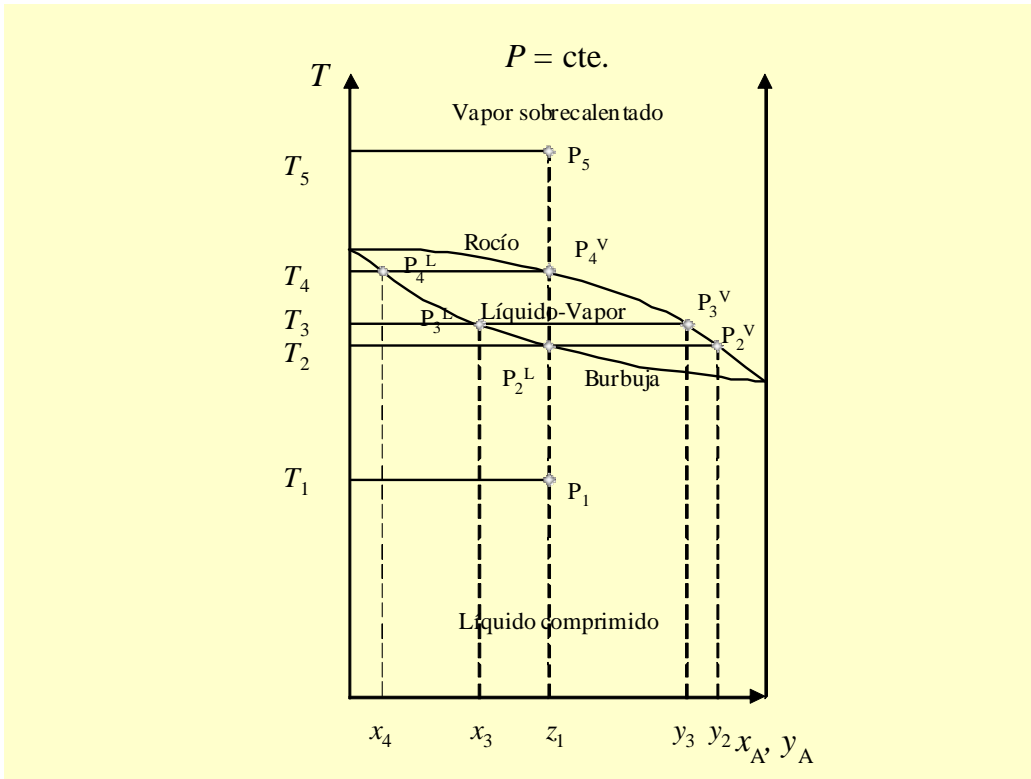


Figura 1-1: Equilibrio líquido-vapor para binario a presión constante.

Se puede apreciar que  $dx_A$  es negativo si el numerador es negativo, es decir si la siguiente ecuación se cumple:

$$\frac{dN_A^L}{dN_B^L} > \frac{N_A^L}{N_B^L} = \frac{x_A}{x_B} \quad (1-15)$$

De esta expresión, se deduce que si la mezcla es capaz de producir, en forma diferencial, una mayor proporción de componente A que de componente B en una relación superior a la de composiciones (es la noción de producto más volátil en su concepto esencial) la mezcla tendrá obligatoriamente que ir empobreciéndose en el componente A. Por ende, de esta ecuación se deduce directamente que la composición de la fase líquida en el punto  $P_3$  es menor que la composición de la fase líquida en el punto  $P_2$ . Adicionalmente, se puede entender que si dicha mezcla contiene una mayor proporción de componente pesado, la temperatura de burbuja a la cual va a ocurrir el proceso va a ser mayor que la anterior, es decir  $T_3 > T_2$ . También se entiende que la composición de la burbuja de vapor que nace de este equilibrio va a tener una composición menor que la anterior ( $y_3 < y_2$ , la deducción es directa escribiendo también la ecuación diferencial para la fase vapor). En el punto  $P_2$ , la composición de la fase líquida era igual a la composición de la mezcla original ( $x_2 = z_1$ ), sin embargo, esto no es el caso para la composición de la fase líquida. La sencilla escritura de un balance de materia alrededor del equilibrio conduce a:

$$\begin{cases} F_1 = V_3 + L_3 \\ F_1 z_1 = V_3 y_3 + L_3 x_3 \end{cases} \quad (1-16)$$

Reemplazando la primera ecuación en la segunda y despejando, se pueden obtener varias expresiones, de las cuales se han seleccionado (las otras como  $L_3/F_1$  o  $L_3/V_3$  se obtienen directamente a partir de estas dos):

$$\frac{V_3}{F_1} = \frac{z_1 - x_3}{y_3 - x_3} \quad (1-17)$$

y

$$\frac{V_3}{L_3} = \frac{z_1 - x_3}{y_3 - z_1} \quad (1-18)$$

Estas dos ecuaciones corresponden a la tradicional regla de la palanca en el gráfico  $T$  vs.  $xy$ . La primera describe la fracción vaporizada  $\beta$ , la cual se define como la relación entre el vapor y la alimentación, siendo su valor comprendido entre 0 y 1 (0 corresponde al punto de burbuja y 1 corresponde al punto de rocío). La segunda ecuación indica la proporción vapor a líquido de la mezcla. Su valor está comprendido entre 0 (burbuja) y el infinito (rocío). Cabe señalar que esta ecuación también puede ser aplicada al punto  $P_2$ . En este caso la cantidad de vapor  $V_2$  tiende a cero, razón por la cual la composición  $x_2$  tiende a la composición  $z_1$  (líquido saturado).

Si se sigue el proceso de calentamiento, el fenómeno va a seguir ocurriendo en el mismo sentido, es decir el líquido se empobrece paulatinamente en componente volátil y, a su vez, el vapor tendrá también una composición cada vez menor. Este fenómeno se detiene en el momento en el que la composición de la fase vapor se hace exactamente igual a la composición del punto inicial de partida (vapor saturado). Este punto, notado  $P_4$  en el gráfico, se caracteriza por una fracción vaporizada igual a uno, es decir corresponde al punto de rocío. La composición de la última gota de líquido en el momento en el cual va a desaparecer está ubicada en el gráfico en el punto  $P_4^L$ .

Continuando el proceso de calentamiento más allá de este punto corresponde a elevar la temperatura de un vapor sobrecalentado. Ya no se obtienen dos fases como entre las temperaturas  $T_2$  y  $T_4$ . En el ejemplo gráfico, el calentamiento se detuvo en el punto  $P_5$ .

Si se repite el experimento empezando con otra composición distinta, se obtiene otro segmento de curva de burbuja y de rocío. El conjunto de todos los elementos conduce a una forma característica conocida como lente(ja) (o menisco o ¿????) de equilibrio. Por debajo de esta zona se tiene la zona de líquido comprimido. Por encima, a temperatura mayor, se observa la zona de vapor sobrecalentado. Entre ellas dos, se observa la zona de equilibrio líquido-vapor, delimitada a su vez por las líneas de líquido saturado abajo (burbuja) y de vapor saturado arriba (rocío). Cabe insistir que la zona de

equilibrio líquido vapor es una zona de inestabilidad y cualquier punto ubicado en esta zona va a transformarse de forma espontánea en dos puntos identificados por la isoterma que pasa por el punto interno al lente. La fase líquida se obtendrá en el lado izquierdo del segmento horizontal (siendo su composición la intersección con la curva de líquido saturado) mientras que la fase vapor se obtendrá del lado derecho del mismo segmento (siendo su composición la intersección con la curva de vapor saturado). La aplicación de la regla de la palanca o del balance de materia mencionado indica la proporción de líquido y de vapor obtenido. Los puntos internos a la zona de equilibrio líquido-vapor pueden ser vistos como puntos ficticios o virtuales ya que, en la naturaleza, no se puede conseguir una fase homogénea que tenga esta composición y esta temperatura (recuérdese que se estudia un proceso a presión constante). Lo que si se puede observar es la presencia de fases homogéneas a la mismas condiciones de presión, temperatura y composiciones soluciones del balance mencionado.

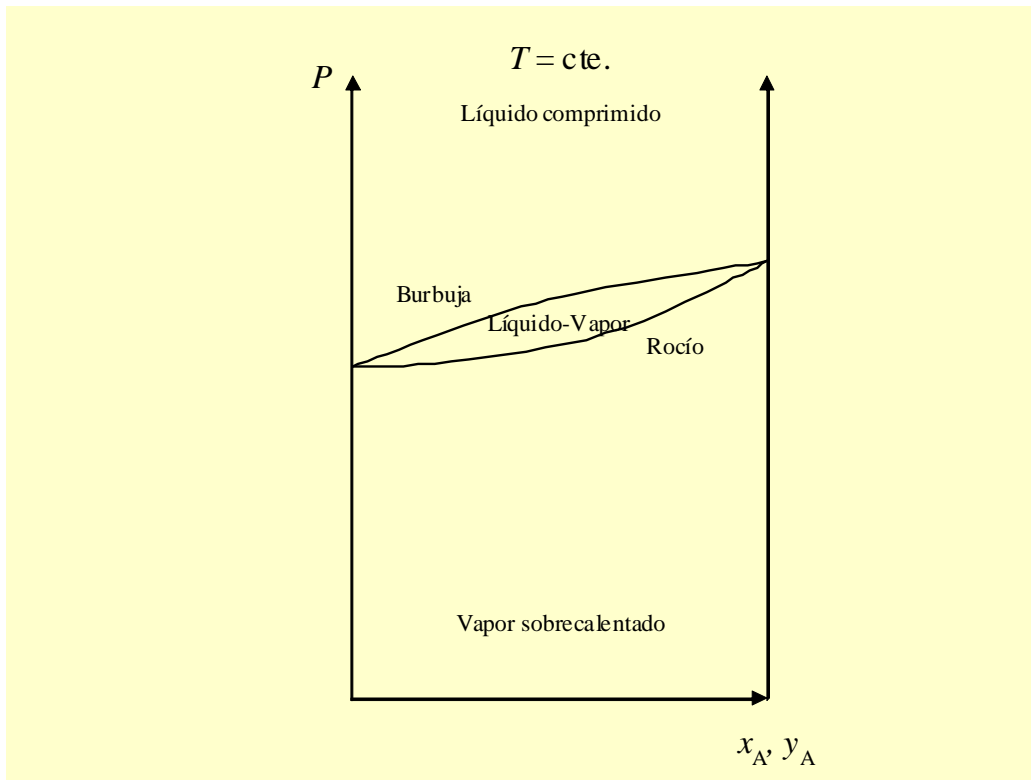


Figura 1-2: Equilibrio líquido-vapor para binario a temperatura constante.

Ahora bien, se puede repetir el mismo tipo de experimento, pero esta vez manteniendo la temperatura constante y variando la presión. Se obtiene el mismo comportamiento general, es decir se observa, a una temperatura dada, una presión de

burbuja y una presión de rocío distintas para una composición conocida. A diferencia del caso anterior, la presión de rocío es inferior a la presión de burbuja (recuérdese que la presión y la temperatura varían en forma opuesta como está claramente expuesto en la ley de los gases ideales). Esto significa que la zona de vapor calentado está en la zona inferior del gráfico (menor es la presión, más fácil es para la molécula llegar a la fase vapor) y en oposición la zona superior corresponde a la fase de líquido comprimido. La zona intermedia de equilibrio líquido-vapor se ve delimitado en su zona superior por la curva de burbuja y, en la zona inferior, por la curva de rocío.

Es importante recalcar que el aspecto general de este gráfico es menos pronunciado, en cuanto a curvatura, que el gráfico a presión constante. De hecho, para una mezcla cuyo comportamiento es esencialmente ideal, la curva de rocío tiende a ser lineal. Este hecho concuerda completamente con los conocimientos termodinámicos vigentes.

Por último, cabe señalar que cada uno de los tipos de diagrama mencionado anteriormente cambia con la presión o con la temperatura. La evolución de cada tipo de gráfico se muestra en la figura siguiente. A medida que aumenta la presión, la temperatura de ebullición de los componente puros se hace cada vez mayor, razón por la cual los lentes de equilibrio se ubican cada vez en una posición más alta en el gráfico. Puede ocurrir que la presión del gráfico esté por encima de la presión crítica de uno de los componentes. En este caso, la curva se ve mermada y no llega a la composición pura de uno de los componentes. En el caso del gráfico a temperatura constante, la secuencia de gráficos está invertida. Un lente de equilibrio a mayor temperatura corresponde presiones de ebullición menores que las anteriores.

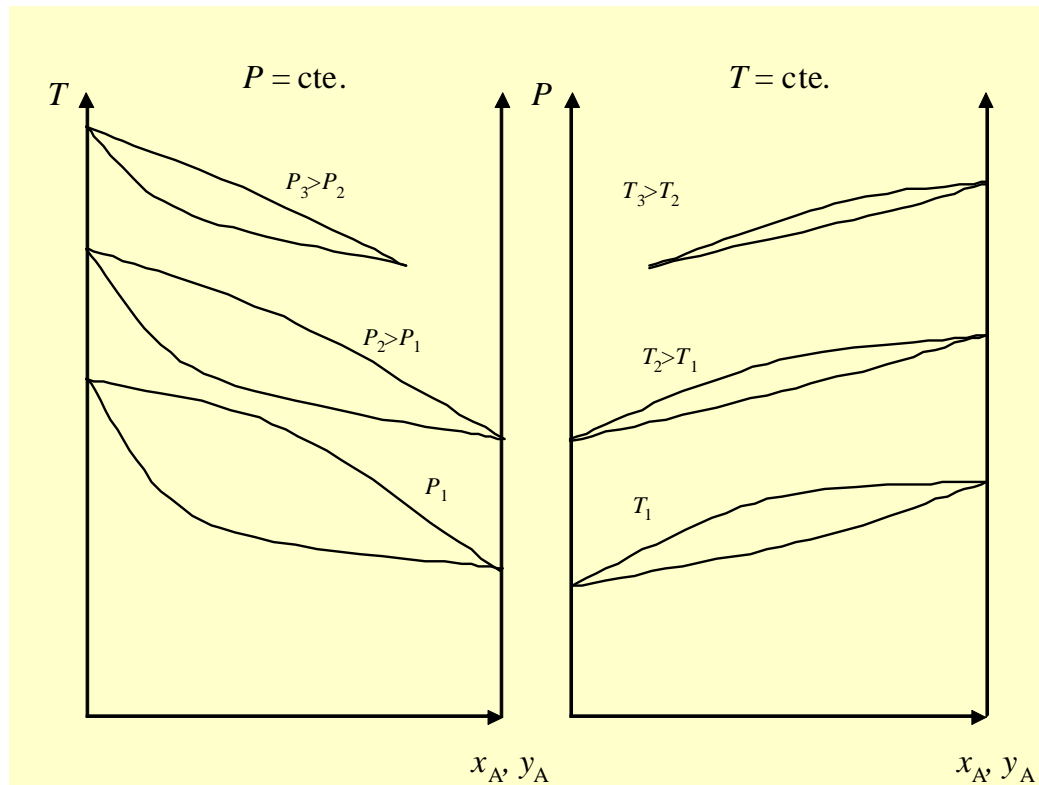


Figura 1-3: Evolución del equilibrio líquido-vapor con la presión y la temperatura.

#### 1-2.1.1.2. Diagrama $y$ vs. $x$

En los diagramas anteriores, el equilibrio termodinámico viene dado por una curva horizontal (una isoterma en el diagrama a presión constante o una isobara en el diagrama a temperatura constante). Las composiciones se leen en el cruce de dicha horizontal y de las curvas de líquido y vapor saturados. Es decir que se puede, a cada temperatura

comprendida entre las temperaturas de ebullición de los componentes puros, generar pares de composición  $x$  y  $y$  en equilibrio. Cabe señalar que la evaporación del compuesto pesado puro ( $x_A=0$ ) genera un vapor también puro ( $y_A=0$ ) y que, de la misma forma, al evaporar el compuesto más volátil puro ( $x_A=1$ ) se obtiene un vapor igual de puro ( $y_A=1$ ). Por ende los puntos extremos de la relación de equilibrio se caracterizan siempre por incluir los pares  $\{0;0\}$  y  $\{1;1\}$ . La construcción del diagrama  $y$  vs.  $x$  suele hacerse mediante proyección de un gráfico sobre el otro como se muestra en la figura siguiente.



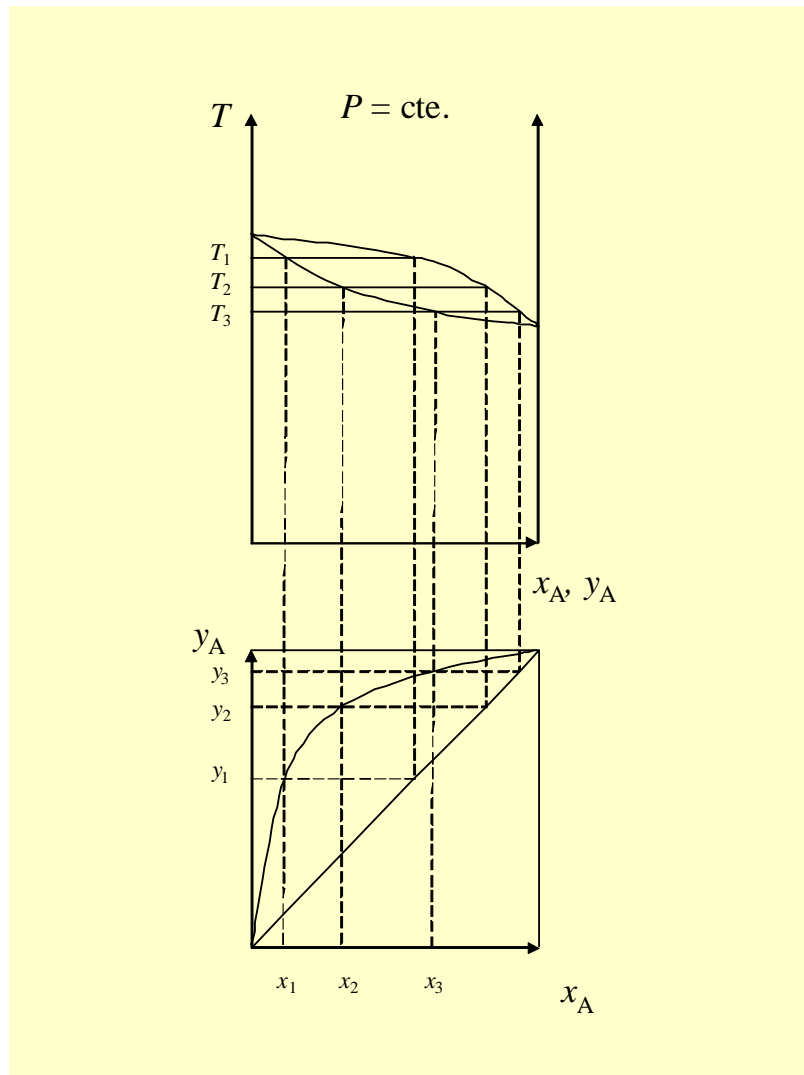


Figura 1-4: Equilibrio líquido-vapor a presión constante (proyección y vs.  $x$ ).

Este diagrama contiene directamente el valor del coeficiente de distribución al dividir entre sí dos valores de la curva obtenida. Para el componente volátil, la relación es:

$$y_A = K_A x_A \quad (1-19)$$

mientras que para el componente pesado se tiene:

$$y_B = (1 - y_A) = K_B (1 - x_A) = K_B x_B \quad (1-20)$$

Los coeficientes de distribución varían con la temperatura como se puede observar del ejemplo dibujado. Sin embargo la variación de  $K_A$  y  $K_B$  es sensiblemente la misma, sobre todo si los componentes presentes en la mezcla son de la misma familia (por supuesto no es el caso de mezclas con fuertes desviaciones a la idealidad). Por ende la relación entre  $K_A$  y  $K_B$  debe variar mucho menos con la temperatura (o la presión, dependiendo de cual gráfico o lente de equilibrio se utiliza) que cada uno de sus parámetros fundamentales. Introduciendo la volatilidad relativa  $\alpha_{AB}$  como la relación entre estos dos parámetros y haciendo la división de las dos ecuaciones anteriores, se obtiene (en una mezcla binaria, se suele siempre referir la volatilidad relativa al componente pesado, razón por la cual el uso del subíndice  $_{AB}$  se hace inútil y por ende se llamará a la volatilidad relativa  $\alpha$ ):

$$\frac{y_A}{(1 - y_A)} = \frac{K_A x_A}{K_B (1 - x_A)} = \frac{\alpha x_A}{(1 - x_A)} \quad (1-21)$$

Despejando el valor de la composición de la fase vapor de esta expresión conduce a:

$$y_A = \frac{K_A x_A}{K_A x_A + K_B x_B} = \frac{\alpha x_A}{(\alpha - 1)x_A + 1} \quad (1-22)$$

La primera forma de la expresión anterior indica que la composición del componente volátil en la fase vapor es un valor intermedio entre la capacidad de cada uno de los componentes presentes (A y B) a generar vapor. La segunda ecuación, que es la que se usa tradicionalmente, describe con un solo parámetro el equilibrio de punta a punta. Se puede en efecto cerciorar que para  $x_A=0$ ,  $y_A=0$  independientemente del valor de  $\alpha$ . De la misma forma, para  $x_A=1$  se obtiene también  $y_A=1$  cualquier sea  $\alpha$ . Esta relación es mucho más práctica que la relación con los coeficientes de distribución. Adicionalmente, dado que en la práctica se observa una muy moderada variación de  $\alpha$ , un valor constante puede ser tomado como valor aproximado para la representación sencilla del equilibrio líquido-vapor (caso de las mezclas con poca desviación a la idealidad).

De la misma forma que se ha despejado la composición de la fase vapor en función de la fase líquida, se puede generar la relación que expresa la composición de la fase líquida en función de la composición de la fase vapor. La relación es:

$$x_A = \frac{\frac{y_A}{K_A}}{\frac{y_A}{K_A} + \frac{y_B}{K_B}} = \frac{y_A}{(1-\alpha)y_A + \alpha} \quad (1-23)$$

Esta ecuación, recíproca de la anterior, ha sido poco escrita en la literatura y sin embargo puede ser muy útil a la hora de resolver un problema de equilibrio líquido-vapor binario.

#### 1-2.1.1.3. Diagrama $H$ vs. $xy$

Para el estudio de la destilación es necesario conocer el comportamiento de los diagramas de entalpía en función de las concentraciones:

Para trazar las isothermas se deben conocer las composiciones de líquido y vapor a esa temperatura:

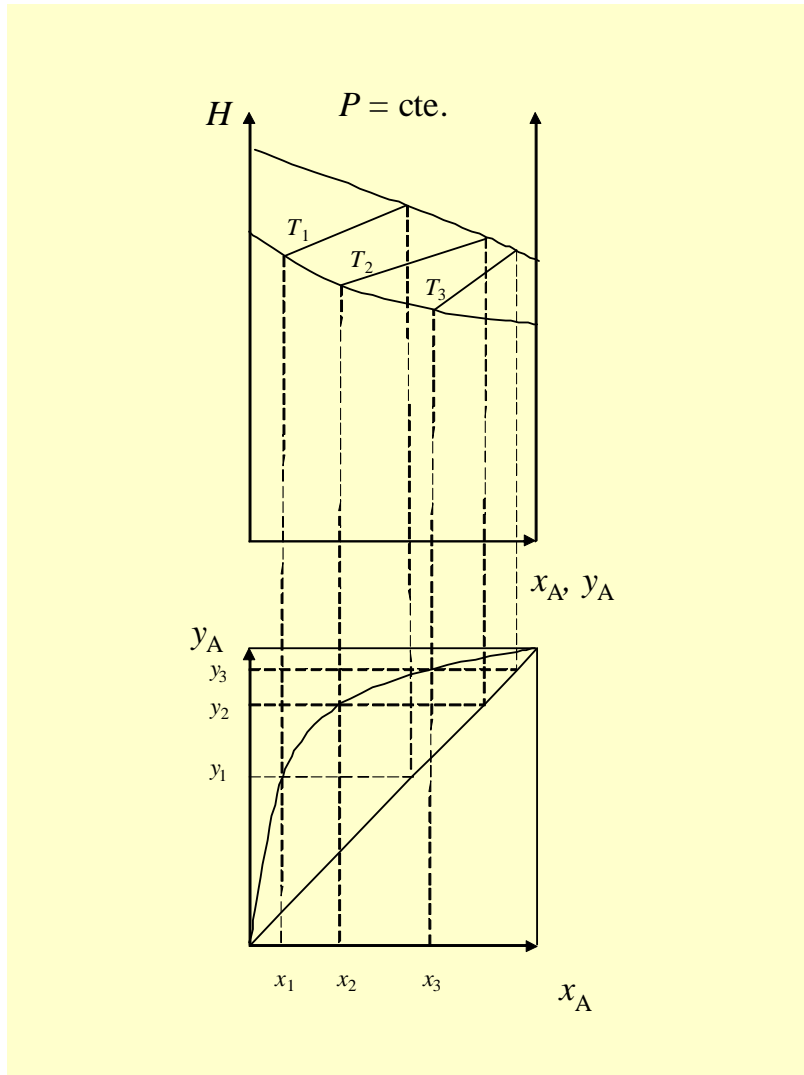


Figura 1-5: Equilibrio líquido-vapor para binario (diagrama entálpico).

Como se observa en la gráfica anterior, a partir de la data  $H$  vs.  $x$ - $y$  se puede elaborar la curva correspondiente al equilibrio  $x$ - $y$  con el mismo método usado en los gráficos de temperatura en función de las composiciones.

Si se desea conocer el valor de  $x_A$  a una temperatura intermedia que no se encuentra graficada, se puede recurrir a realizar una interpolación gráfica o bien construir una línea auxiliar la cual se usa sólo en el caso en que las isotermas sean paralelas.

En el caso de soluciones ideales, el diagrama de entalpía está compuesto por líneas rectas, cualquier desviación de estas representa la existencia de entalpías en exceso.

Los gráficos anteriores pueden ser expresados numéricamente mediante las siguientes ecuaciones:

$$H^V(y_A) = H_A^V \cdot y_A + H_B^V \cdot (1 - y_A) + y_A \cdot (1 - y_A) \cdot \sum C_i \cdot y_i \quad (1-24)$$

$$h^L(x_A) = h_A^L \cdot x_A + h_B^L \cdot (1 - x_A) + x_A \cdot (1 - x_A) \cdot \sum C'_i \cdot x_i \quad (1-25)$$

El último término de estas ecuaciones pertenece al polinomio que describe la entalpía en exceso, donde  $C_i$  y  $C'_i$  son las capacidades calóricas de los componentes puros.

#### 1-2.1.2. Mezclas multicomponentes

El sistema multicomponente ternario puede ser visualizado también en forma gráfica tri-dimensional. Si bien esta representación puede ser útil para ayudar a imaginar los equilibrios que se puedan formar, es totalmente imposible hacer una lectura real sobre este tipo de gráfico. Su construcción se basa en la agrupación de tres diagramas binarios tomados 2 a 2. Estos tres diagramas se reúnen para formar una base triangular equilátera. El volumen creado en el medio, con el aspecto de un sombrero tricornio, representa la zona de equilibrio líquido vapor. Los límites con las zonas de vapor sobrecalentado y de

líquido comprimido son ahora superficies (y no líneas como en el caso binario). Su posición superior o inferior depende si la representación está asociada a un diagrama a presión constante o a temperatura constante. Cada una de las caras del prisma visualiza la misma información que se tenía en los diagramas binarios.

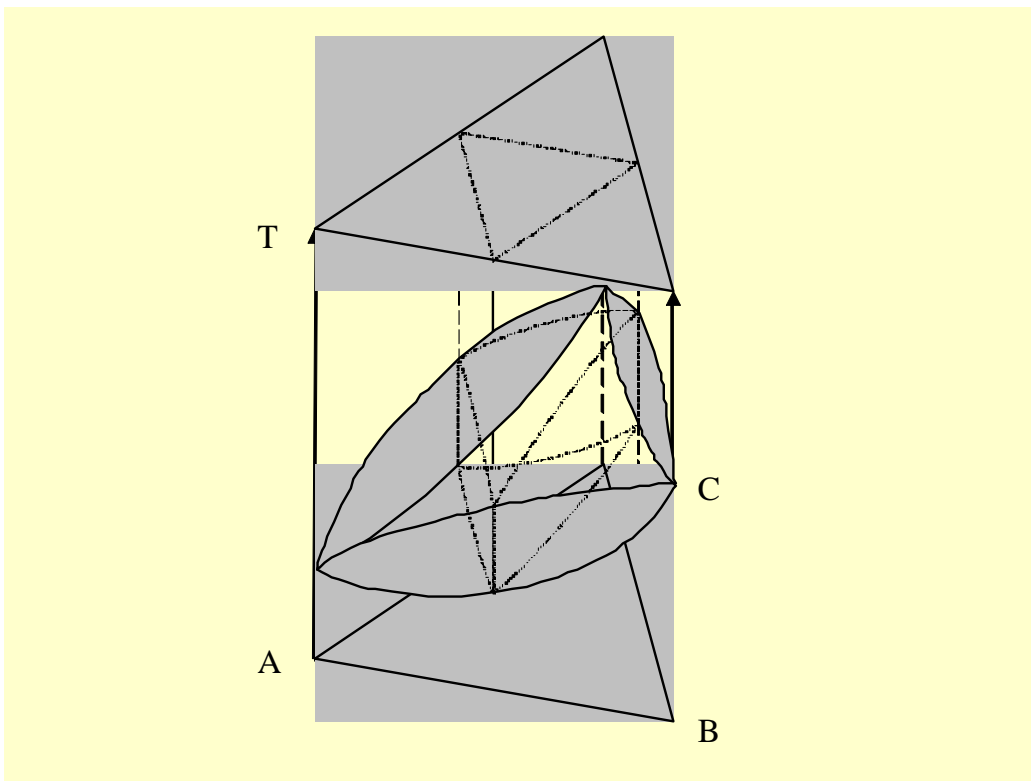


Figura 1-6: Equilibrio líquido-vapor para ternario (visualización 3D).

Para las mezclas de mayor número de variables, ninguna representación gráfica puede ser concebida. Es por ende necesario proceder a relacionar todas las ecuaciones solamente mediante ecuaciones que describen el fenómeno. Antes de todo, es conveniente relacionar los coeficientes de distribución con parámetros que puedan ser calculados mediante ecuación, aún si a veces estas ecuaciones son algo complejas.

Las relaciones que a partir de aquí se van a diferenciar dependen de la opción con la cual se va a calcular la fugacidad parcial en solución de cada componente. Se puede representar la fugacidad parcial en función del coeficiente de fugacidad tanto en la fase vapor como en la fase líquida, dando así la familia de los modelos llamados  $\phi - \phi$ . Existe también la posibilidad de expresar la fugacidad parcial en solución del coeficiente  $i$  en función de su coeficiente de actividad, siendo esta alternativa una buena selección cuando las mezclas líquidas desvían fuertemente de la idealidad. La familia de estos modelos suele llamarse  $\gamma - \phi$ .

#### 1-2.1.2.1. Modelos $\phi - \phi$

Para la fase vapor:

$$\hat{\phi}_i^V \equiv \frac{\hat{f}_i^V}{y_i P} \quad (1-26)$$

Para la fase líquida:

$$\hat{\phi}_i^L \equiv \frac{\hat{f}_i^L}{x_i P} \quad (1-27)$$

De aquí se deduce la expresión del coeficiente de distribución:



$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \quad (1-28)$$

El cálculo de los coeficientes de fugacidad de los componentes  $i$  en solución se lleva a cabo mediante fórmulas propias del modelo seleccionado. Unos ejemplos de formulación se propone en el párrafo “relaciones termodinámicas”

#### 1-2.1.2.2. Modelos $\gamma$ - $\phi$

Para la fase vapor:

$$\hat{\phi}_i^V \equiv \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (1-29)$$

Para la fase líquida:

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i^L}{x_i f_i^0} = \frac{f_i^L}{x_i f_i^{sat} \exp\left(\frac{v_i^L (P - P^{sat})}{RT}\right)} \quad (1-30)$$

De aquí se deduce la expresión del coeficiente de distribución:

$$K_i = \frac{\gamma_i f_i^{sat} \exp\left(\frac{v_i^L (P - P^{sat})}{RT}\right)}{\hat{\phi}_i^V P} \quad (1-31)$$

indicando que, de forma general, el coeficiente de distribución es función de la presión, de la temperatura, de la composición de la fase líquida (a través del coeficiente de actividad) y de la composición de la fase vapor (a través del coeficiente de fugacidad en solución):

$$K_i = K_i(P, T, x_1 \dots x_n, y_1 \dots y_n) \quad (1-32)$$

En el caso de soluciones ideales y de mezclas de gases ideales, el coeficiente de actividad así como el coeficiente de fugacidad en fase vapor tienden a la unidad. La fugacidad de saturación es equivalente a la presión de saturación del componente *i*. Por fin, el término exponencial, llamado factor de Poynting suele ser también cercano a la unidad (la presión es cercana a la presión de saturación y el volumen molar líquido es pequeño). La expresión se transforma entonces en la conocida ley de Raoult.

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (1-33)$$

Esta expresión permite apreciar que, en primera aproximación, el coeficiente de distribución es función principalmente de la presión y de la temperatura:

$$K_i \approx K_i(P, T) \quad (1-34)$$

El conjunto de ecuaciones presentadas anteriormente muestra que la relación entre las fases puede siempre ser expresada a través del coeficiente de distribución. La formulación matemática de dicho coeficiente puede ser muy sencilla o muy compleja, dependiendo del modelo termodinámico utilizado para la representación de cada uno de los términos. Sin embargo, la presentación genérica de los algoritmos de solución de los diversos problemas no tiene por que depender del modelo termodinámico (en realidad, ciertos modelos muy sencillos, Raoult en particular, pueden ser resueltos de forma más corta que el algoritmo genérico).

### 1-2.1.3. Azeótropos

En esta parte, se analizarán los casos atípicos de los sistemas binarios. Entre ellos se encuentran los azeótropos los cuales son componentes que a cierta composición tienen, a presión constante, la misma temperatura de ebullición que de rocío. Esta mezcla particular se comporta como si fuera un componente puro. Su representación gráfica es la siguiente:

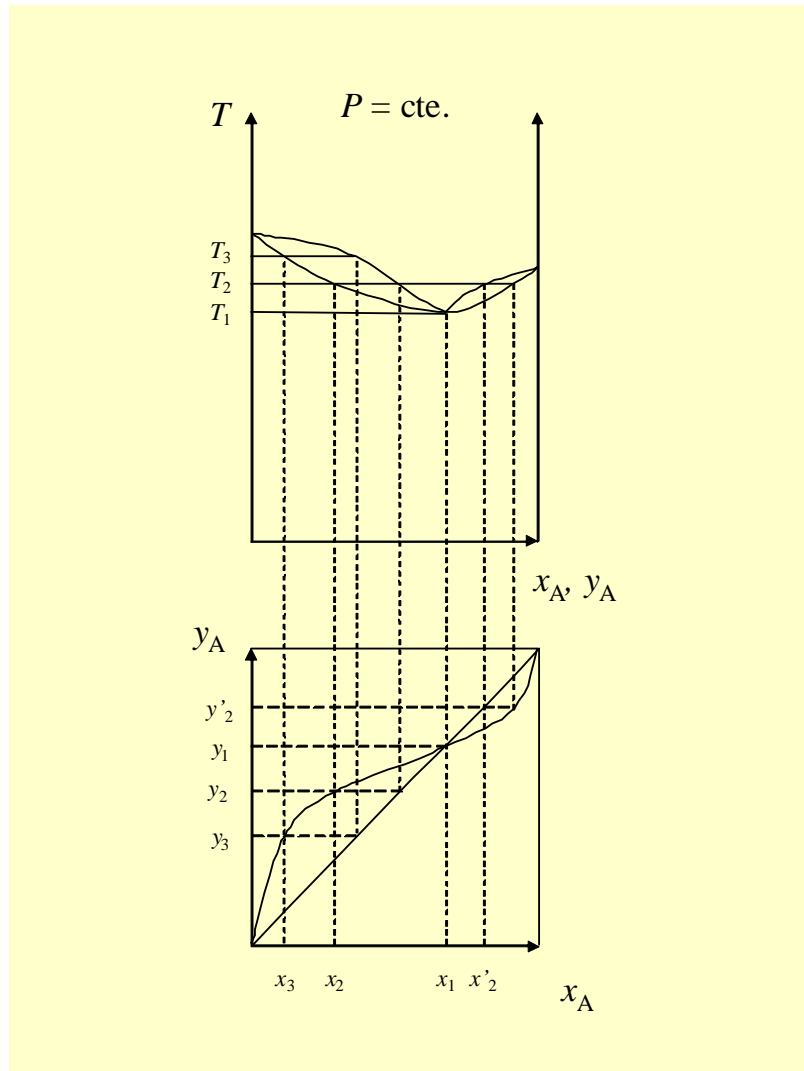


Figura 1-7: Ejemplo de homo-azeótropo.

Este esquema corresponde a lo que se llama homo-azeótropo. Para los homo-azeótropos, el valor de la volatilidad relativa es menor a la unidad cuando  $y$  es inferior a  $x$  (en es ejemplo a la derecha del azeótropo) y superior a la unidad cuando  $y$  es superior a  $x$ . Cuando se está realizando una destilación de este tipo de mezcla, no hay forma de ir superar la composición del punto azeotrópico por lo que no se pueden obtener los compuestos puros como producto de este proceso.

Por otra parte, se consiguen en la naturaleza mezclas binarias que no pueden coexistir en ciertas proporciones y se separan en forma espontánea en dos componentes de composición bien específica. A este tipo de mezcla, se le denomina hetero-azeótropo y su representación gráfica es como sigue:

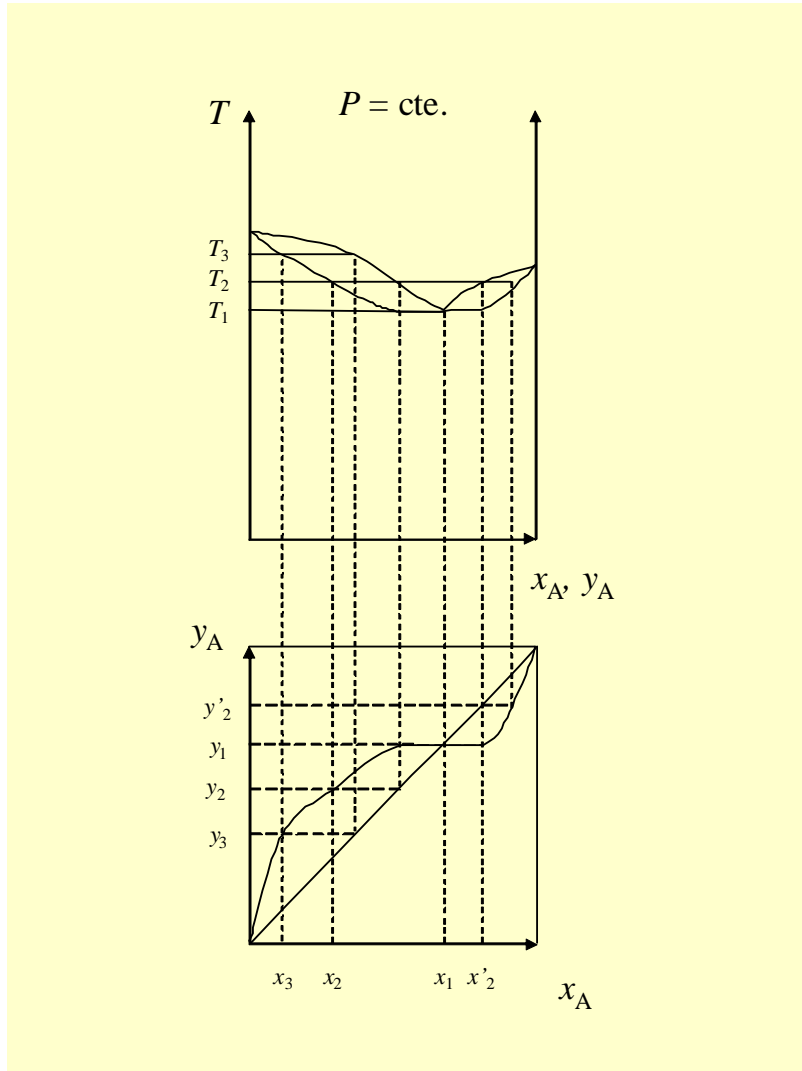


Figura 1-8: Ejemplo de hetero-azeótropo.

Los hetero-azeótropos se diferencian de los homo-azeótropos por la existencia de una zona de inmiscibilidad donde se observa una discontinuidad en la curva de equilibrio  $x$ - $y$ . En este caso,  $\alpha$  tiene dos comportamientos distintos: uno en la zona inferior a la recta de inmiscibilidad y otro en la zona superior.

## 1-2.2. Relaciones empíricas y gráficas

### 1-2.2.1. Expresiones para la volatilidad relativa

Una de las aproximaciones que se pueden hacer para obtener la curva, es:  $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot x + \alpha_2 \cdot x^2 + \alpha_3 \cdot x^3 + \dots + \alpha_n \cdot x^n$  (la mayoría de los modelos matemáticos existentes truncan esta aproximación polinómica hasta su tercer término).

En los casos en que la data no se pueda ajustar a un polinomio (por ejemplo al constatar que ciertos puntos conocidos con precisión no reproducidos adecuadamente con un polinomio de aproximación) se puede recurrir al método de interpolación de plantillas cúbicas (conocido a veces como método de “spline” cúbico) en el cual se obtiene  $\alpha_{AB}$  como una función por segmentos de  $x_A$ .

Una expresión sencilla para representar un homo-azeótropo en función de la composición se muestra a continuación:

$$\alpha = 1 + (x - x_a) (\alpha_0 + \alpha_1 \cdot x + \alpha_2 \cdot x^2 + \alpha_3 \cdot x^3 + \dots + \alpha_n \cdot x^n) \quad (1-35)$$

Donde  $x_a$  es la composición del punto de azeotropía .

Dos ecuaciones son necesarias para describir un hetero-azeótropo y una función lógica ha de ser usada para saber en que zona se está prediciendo la volatilidad.

### 1-2.2.2. Polinomios tipo Redlich-Kyster para entalpías y temperatura

El polinomio de Redlich-Kyster es una forma de polinomio que se apoya en dos puntos conocidos con precisión. Los puntos intermedios se obtienen como una diferencia calculada a partir de la tendencia general entre los dos puntos construidos. Por supuesto, la diferencia entre la aproximación lineal y la corrección ha de ser nula en los puntos conocidos. La expresión matemática general, construida a partir de los puntos  $\{x_1, y_1\}$  y  $\{x_2, y_2\}$  es:

$$y = y_1 + \frac{(x-x_1)}{(x_2-x_1)}(y_2-y_1) + (x-x_1)(x-x_2)(a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots + a_nx^n) \quad (1-36)$$



### 1-2.2.3. Diagramas de “de Priester” y de “Scheibel & Jenny”

El diagrama de “de Priester”, conocido también bajo el término de Scheibel y Jenny según la literatura, representa de forma sencilla el valor del coeficiente de distribución ( $K$  equilibrio) a partir solamente de la presión y de la temperatura. En este diagrama, conociendo los dos parámetros antes mencionados, se puede leer directamente en el gráfico el valor de la  $K$  para cada uno de los componentes reportados en este diagrama. Una representación de dicho nomograma se muestra a continuación:

3.

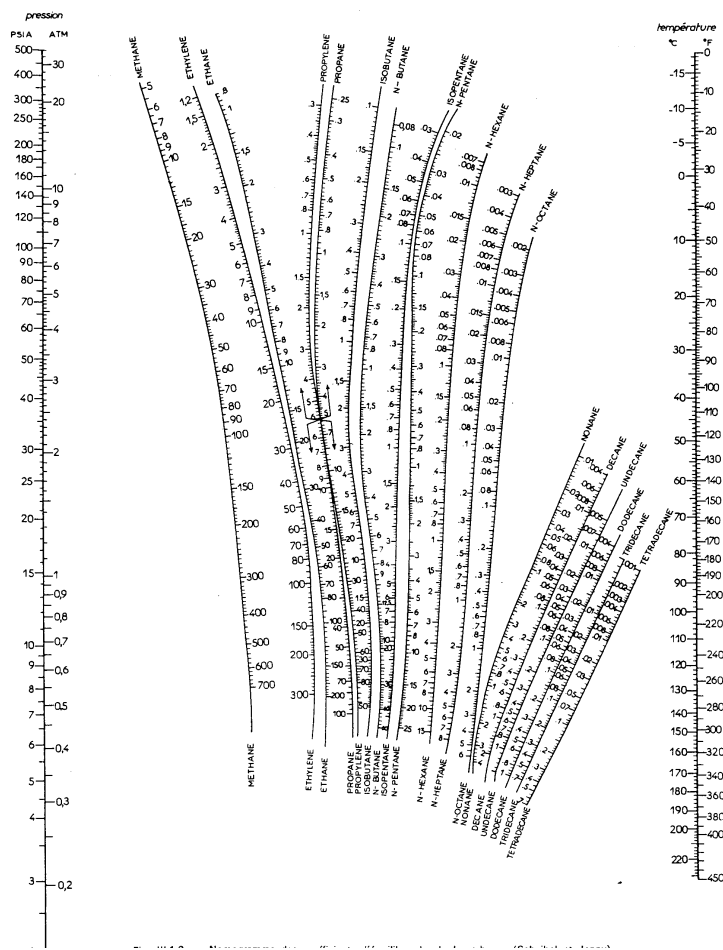


Figura 1-9: Nomograma de “de Priester” para la K de equilibrio.

#### 1-2.2.4. Diagramas de Maxwell

En el célebre libro “Databook on Hydrocarbons” de Maxwell, se han propuesto diagramas describiendo para numerosos hidrocarburos el comportamiento del coeficiente de fugacidad como una función de la temperatura a distintas presiones. A pesar de no tener uso masivo actualmente sigue representando un hito en la representación del equilibrio de los HC

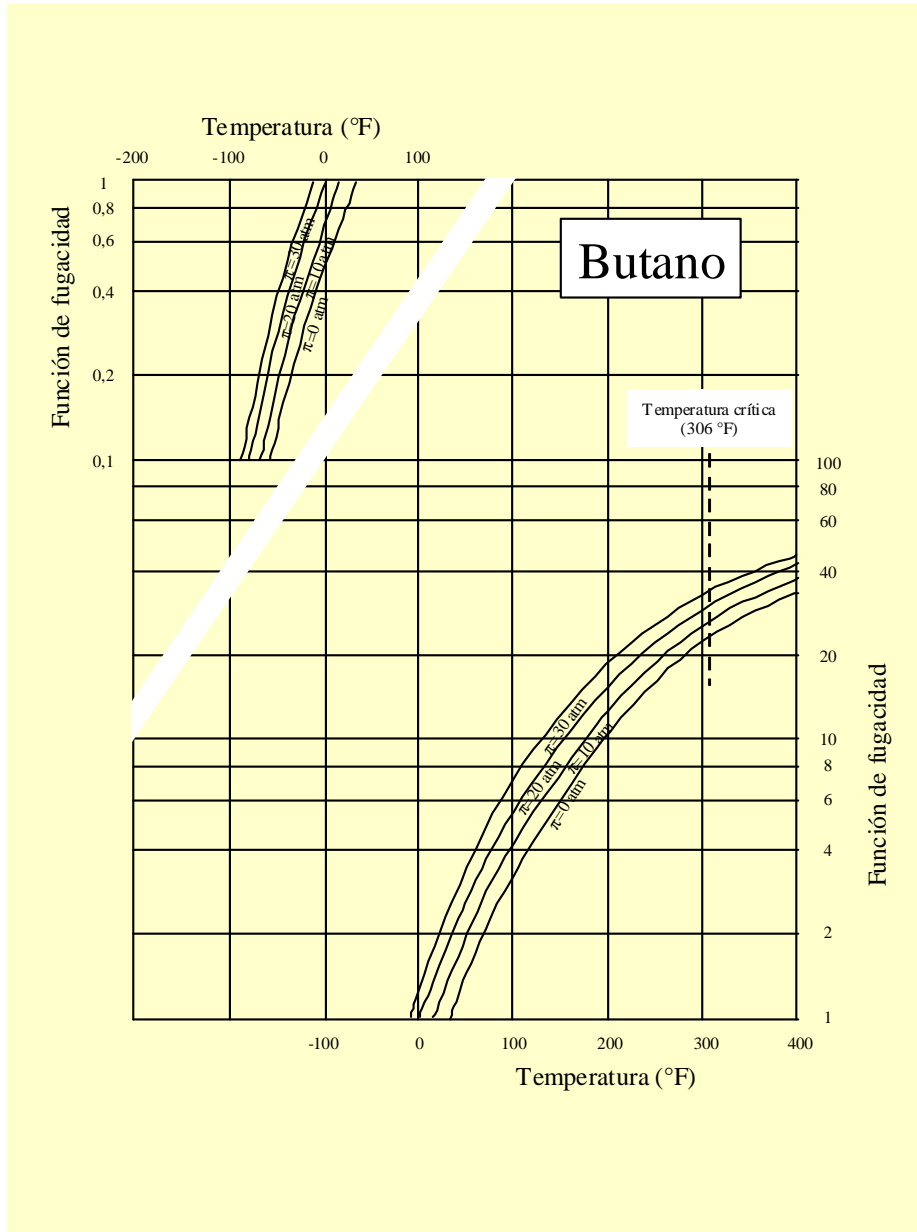


Figura 1-10: Ejemplo de representación del diagrama de Maxwell.

#### 1-2.2.5. Diagramas de la GPSA

El diagrama de la GPSA (Gas Processors Suppliers Association) incluye un parámetro muy importante en el cálculo del coeficiente de distribución. Es el concepto de presión de convergencia en donde la  $K$  de equilibrio tiende a 1.

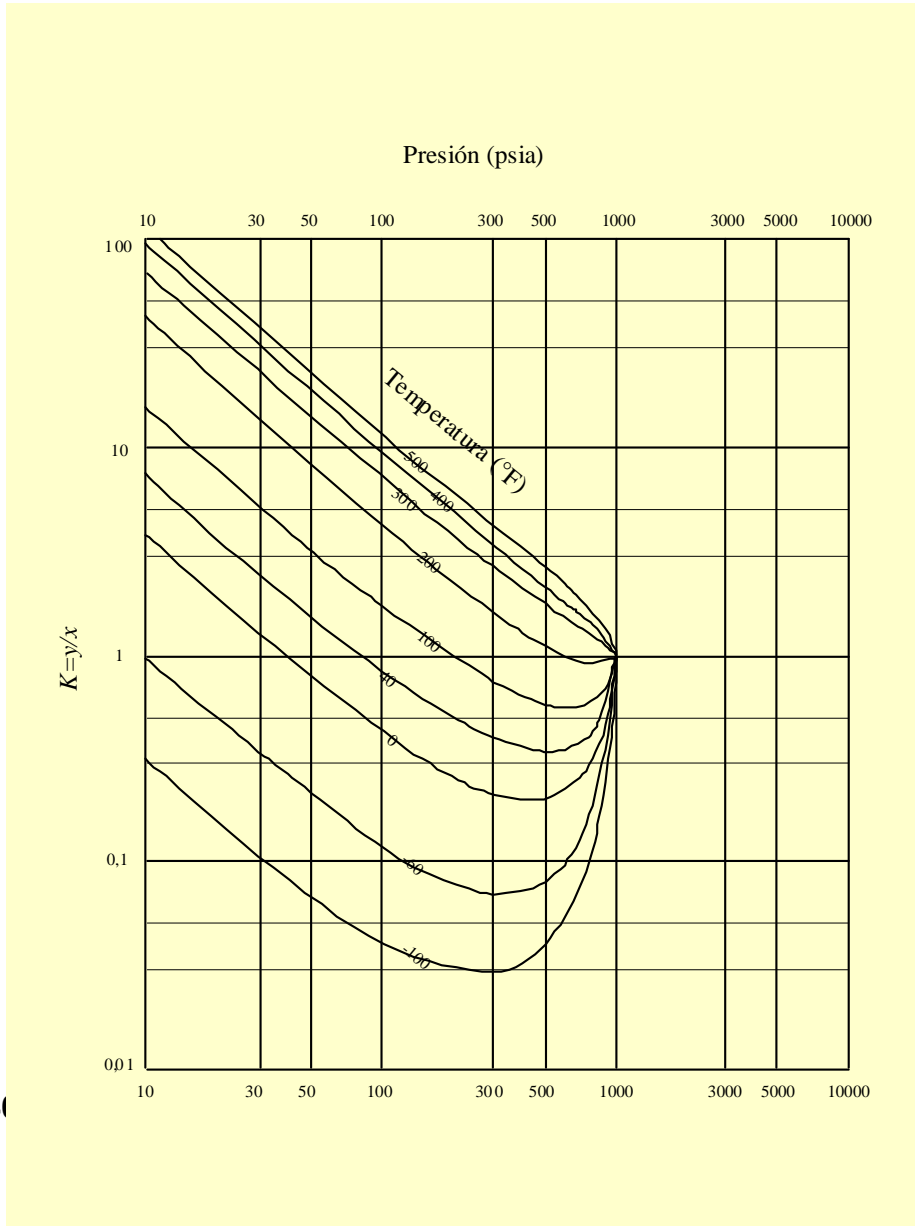




Figura 1-11: Ejemplo de representación del diagrama de GPSA.

#### 1-2.2.6. Diagramas para mezclas (GPSA)

El diagrama de GPSA ha sido extendido para mezclas que incluyen principalmente hidrocarburos liviano Cerca de la presión de convergencia de cada uno de estos hidrocarburos se ha desarrollado un metodología para evaluar la evolución de las K de equilibrio cerca de los puntos críticos.

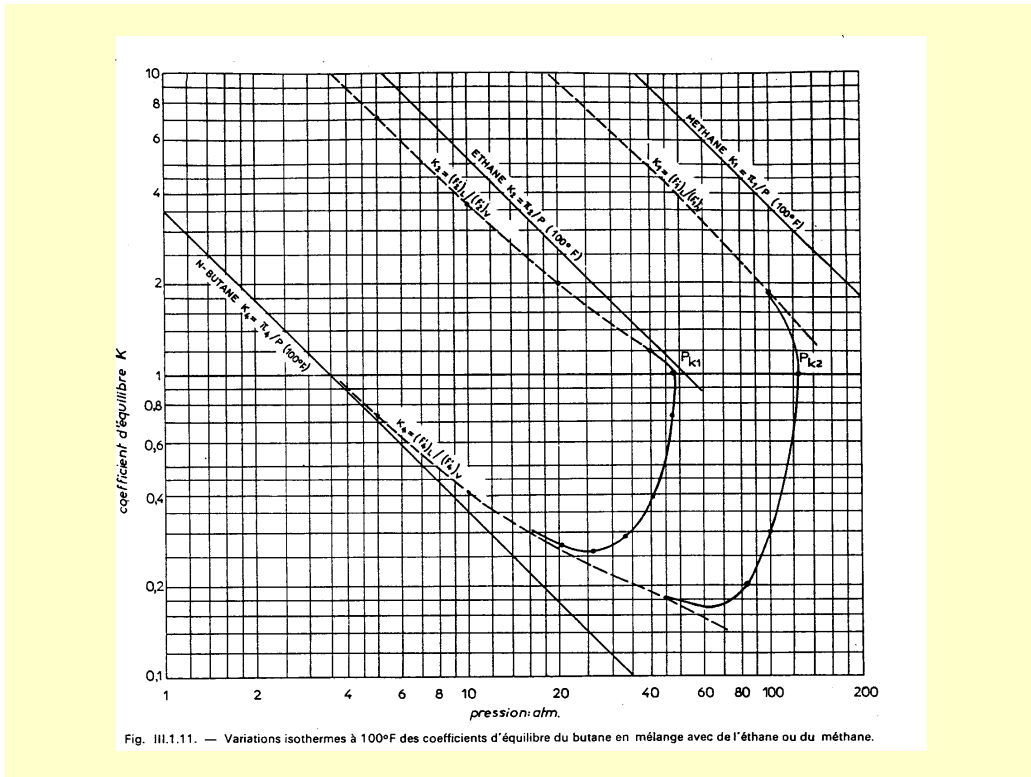


Figura 1-12: Ejemplo de representación del diagrama de K de equilibrio para mezclas.

#### 1-2.2.7. Diagramas de entalpía

Ciertos autores han elaborado para numerosos hidrocarburos unos diagrams que permiten evaluar la entalpías de estos componentes puros una vez conocidos sus condiciones de presión y temperatura.. Estos diagramas han sido de particular importancia para el cálculo de intercambiadores en procesos petroleros.

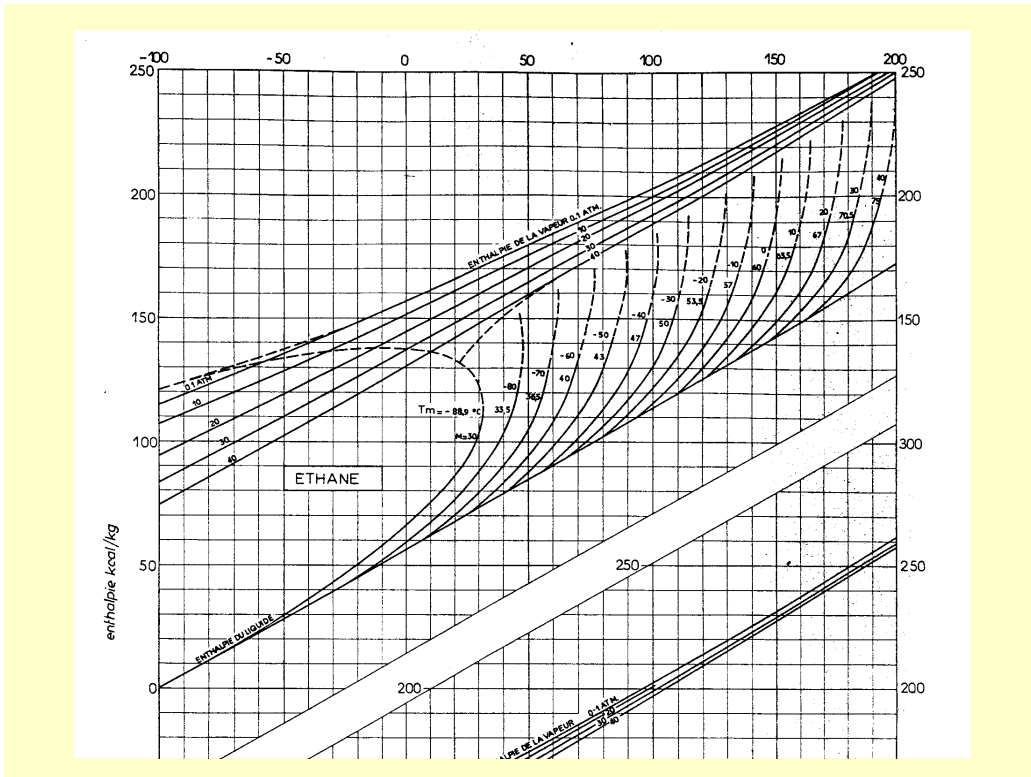


Figura 1-13: Ejemplo de representación del diagrama de entalpía.

### 1-2.3. Relaciones termodinámicas

#### 1-2.3.1. Cálculo del coeficiente de fugacidad

##### 1-2.3.1.1. Ecuación de estado de Redlich-Kwong

Formas básicas:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \quad (1-37)$$

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT^{1.5}(v+b)} \quad (1-38)$$

Formas polinómicas:

$$v^3 - \frac{RT}{P}v^2 + \frac{1}{P} \left( \frac{a}{\sqrt{T}} - bRT - Pb^2 \right) v - \frac{ab}{P\sqrt{T}} = 0 \quad (1-39)$$

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0$$

Cálculo del coeficiente de fugacidad:

$$\ln \hat{\phi}_i = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left( 1 + \frac{b}{v} \right) \quad (1-40)$$

Parámetros:

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{a R^2 T_c^{2.5}}{P_c} = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \\
 b &= \frac{b R T_c}{P_c} = \frac{0.08664 R T_c}{P_c} \\
 A &= \frac{a P}{R^2 T^{2.5}} = \frac{0.42748 P_r}{T_r^{2.5}} \\
 B &= \frac{b P}{R T} = \frac{0.08664 P_r}{T_r}
 \end{aligned} \tag{1-41}$$

Esta ecuación es aplicables a compuestos con  $Z_c=0.333$ .

#### 1-2.3.1.2. Modificación de Soave a la ecuación de estado de Redlich-Kwong

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \tag{1-42}$$

Formas polinómicas:

$$v^3 - \frac{RT}{P}v^2 + \frac{1}{P}(a\alpha - bRT - Pb^2)v - \frac{a\alpha b}{P} = 0 \tag{1-43}$$

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0$$

Cálculo del coeficiente de fugacidad:

$$\ln \hat{\phi}_i = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \tag{1-44}$$

Parámetros:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c} = \frac{0.42748 R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1-45)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} = \frac{0.08664 R T_c}{P_c} \quad (1-46)$$

$$\alpha = \left[ 1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2) * (1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (1-47)$$

$$A = \frac{a P \alpha}{R^2 T^2} = \frac{0.42748 P_r \alpha}{T_r^2} \quad (1-48)$$

$$B = \frac{b P}{R T} = \frac{0.08664 P_r}{T_r} \quad (1-49)$$

### 1-2.3.1.3. Ecuación de estado de Peng-Robinson

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (1-50)$$

Formas polinómicas:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (1-51)$$

Cálculo del coeficiente de fugacidad:

$$\ln \hat{\phi}_i = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left( 1 + \frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (1-52)$$

Parámetros:



$$\begin{aligned}
 a &= \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c} = \frac{0.42748 R^2 T_c^2}{P_c} \\
 b &= \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} = \frac{0.0778 R T_c}{P_c} \\
 \alpha &= \left[ 1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) * (1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (1-53) \\
 A &= \frac{a P \alpha}{R^2 T^2} = \frac{0.42748 P_r \alpha}{T_r^2} \\
 B &= \frac{b P}{R T} = \frac{0.0778 P_r}{T_r}
 \end{aligned}$$

Esta ecuación se aplica para compuestos con  $Z_c=0.3074$ .

#### 1-2.3.1.4. Ecuación de estado de Patel-Teja

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a(T)}{v(v-b) + c(v-b)} \quad (1-54)$$

Parámetros:

$$a(T) = \frac{\Omega_a (R T_c)^2}{P_c} \quad (1-55)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \quad (1-56)$$

$$c = \frac{\Omega_c R T_c}{P_c} \quad (1-57)$$

$$\zeta_c = 0.329032 - 0.076799w + 0.021947w^2$$

$$\Omega_c = 1 - 3\zeta_c$$

$$\Omega_a = [3\zeta_c^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + \Omega_c][1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$$

y  $\Omega_b$  es igual a la raíz positiva más pequeña de la ecuación:

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c^2\Omega_b - \zeta_c^3 = 0$$

### 1-2.3.2. Cálculo del coeficiente de actividad

#### 1-2.3.2.1. Coeficiente de actividad por el modelo de Margules

Una constante:

$$A = \frac{\overline{g^E}}{RTX_1X_2} \tag{1-58}$$

$$\ln\gamma_1 = AX_2^2 \quad \ln\gamma_2 = AX_1^2 \quad \text{donde } A = \ln\gamma_1^\infty = \ln\gamma_2^\infty$$

Dos constantes:

$$\frac{\overline{g^E}}{RT} = X_1X_2[A_{21}X_1 + A_{12}X_2] \tag{1-59}$$

$$\ln\gamma_1 = X_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})X_1] \quad \ln\gamma_2 = X_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})X_2]$$

$$A_{12} = \ln\gamma_1^\infty \quad A_{21} = \ln\gamma_2^\infty$$

#### 1-2.3.2.2. Coeficiente de actividad por el modelo de Van Laar

$$\frac{\overline{g^E}}{RT} = \frac{A_{12}A_{21}}{A_{12}X_1 + A_{21}X_2} \tag{1-60}$$

$$\ln\gamma_1 = A_{12} \left[ 1 + \frac{A_{12} X_1}{A_{21} X_2} \right]^{-2} \quad (1-61)$$

$$\ln\gamma_2 = A_{21} \left[ 1 + \frac{A_{21} X_2}{A_{12} X_1} \right]^{-2} \quad (1-62)$$

$$A_{12} = \ln\gamma_1^\infty \quad A_{21} = \ln\gamma_2^\infty$$

Este modelo se aplica bien en compuestos con tamaño molecular semejante.

Además predice separación de fases.

#### 1-2.3.2.3. Coeficiente de actividad por el modelo de Wilson

$$\frac{\bar{g}^E}{RT} = X_1 \ln(X_1 + X_2 \Lambda_{12}) - X_2 \ln(X_2 + X_1 \Lambda_{12}) \quad (1-63)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{\bar{v}_2^L}{\bar{v}_1^L} \text{EXP} \left( - \frac{\lambda_{12}}{RT} \right) \quad (1-64)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{\bar{v}_1^L}{\bar{v}_2^L} \text{EXP} \left( - \frac{\lambda_{21}}{RT} \right) \quad (1-65)$$

Supone que las concentraciones locales de una mezcla difieren de la concentración global, debido al ordenamiento y a las fuerzas de corto alcance.

Este modelo no predice separación de fases.

1-2.3.2.4. Coeficiente de actividad por el modelo de Scatchard-Hildebrandt

$$\frac{\overline{g}^E}{RT} = \frac{X_1 X_2 \overline{v}_1 \overline{v}_2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{X_1 \overline{v}_1 + X_2 \overline{v}_2} \quad (1-66)$$

$\overline{v}_1$  = volumen molar del componente puro @ T y P del sistema.

$\delta_1$  = parámetro de solubilidad.  $\delta_1 = \frac{\Delta U_1^{vap}}{v_1}$

$$\ln \gamma_1 = \frac{\overline{v}_1}{RT} \left[ \frac{X_2 \overline{v}_2 (\delta_1 - \delta_2)}{X_1 \overline{v}_1 + X_2 \overline{v}_2} \right]^2 \quad (1-67)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\overline{v}_2}{RT} \left[ \frac{X_1 \overline{v}_1 (\delta_1 - \delta_2)}{X_1 \overline{v}_1 + X_2 \overline{v}_2} \right]^2 \quad (1-68)$$

Este modelo se aplica para soluciones regulares, es decir donde:

$$\Delta S^E = 0; \Delta \overline{v}^E = 0; \text{ por lo tanto: } \overline{\Delta g}^E = \Delta \overline{H}^E$$

Un ejemplo de solución regular es una mezcla de hidrocarburos de tamaño parecido.

1-2.3.2.5. Coeficiente de actividad por el método de Chao-Seader

La ecuación de equilibrio es:

$$K_i = \frac{\gamma_i \phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (1-69)$$

$\phi_i^V$  se determina por la ecuación de Redlich-Kwong.

$\gamma_i^L$  se determina por el modelo de Scatchard-Hildebrand.

$\phi_i^L$  se determina de la por la siguiente ecuación:

$$\log(\phi_i^L) = \log(\phi_i^L)^\circ + w \log(\phi_i^L)^1$$

donde  $\log(\phi_i^L)^\circ$  y  $\log(\phi_i^L)^1$  se calculan según fórmulas polinómicas expuestas en el Prob. de Termodinámica II y III del Prof. Hernan Guerrero. Tabla 9.1.

En el caso de tener una presión baja o moderada, podemos hacer la siguiente simplificación:  $\phi_i^L = f_i^L/P$ , donde:

$$f_i^L = P_i^{SAT} \phi_i^{SAT} \exp\left(\frac{v_i^L (P - P_i^{SAT})}{RT}\right) \quad (1-70)$$

donde  $\phi_i^{SAT}$  se lee de las Tablas de Lee-Kesler y  $P_i^{SAT}$  calculado por cualquier modelo.

## 1-2.4. Cálculo del equilibrio LV

### 1-2.4.1. Caso especial de los binarios

En el caso de las mezclas, el número de grado de libertad para la determinación del equilibrio líquido vapor teniendo la fracción vaporizada es directa. La solución puede ser obtenida de forma muy sencilla en un gráfico de volatilidad relativa.

Las ecuaciones que dictan el equilibrio se obtienen directamente a partir del balance de materia (global, por componente y de energía) alrededor del tanque flash.

$$F = L + V \quad (1-71)$$

$$Fz_{AB} = Lx_A + Vy_A \quad (1-72)$$

$$F\left(H^F + \frac{Q}{F}\right) = LH^L + VH^V \quad (1-73)$$

Introduciendo la fracción vaporizada, se obtiene una relación típica de “regla de la palanca” para evaluar la fracción vaporizada en un diagrama  $T$  vs.  $x$ - $y$ .

$$\beta = \frac{V}{F} = \frac{z_A - x_A}{y_A - x_A} = \frac{\left(H^F + \frac{Q}{F}\right) - H^L}{H^V - H^L} \quad (1-74)$$

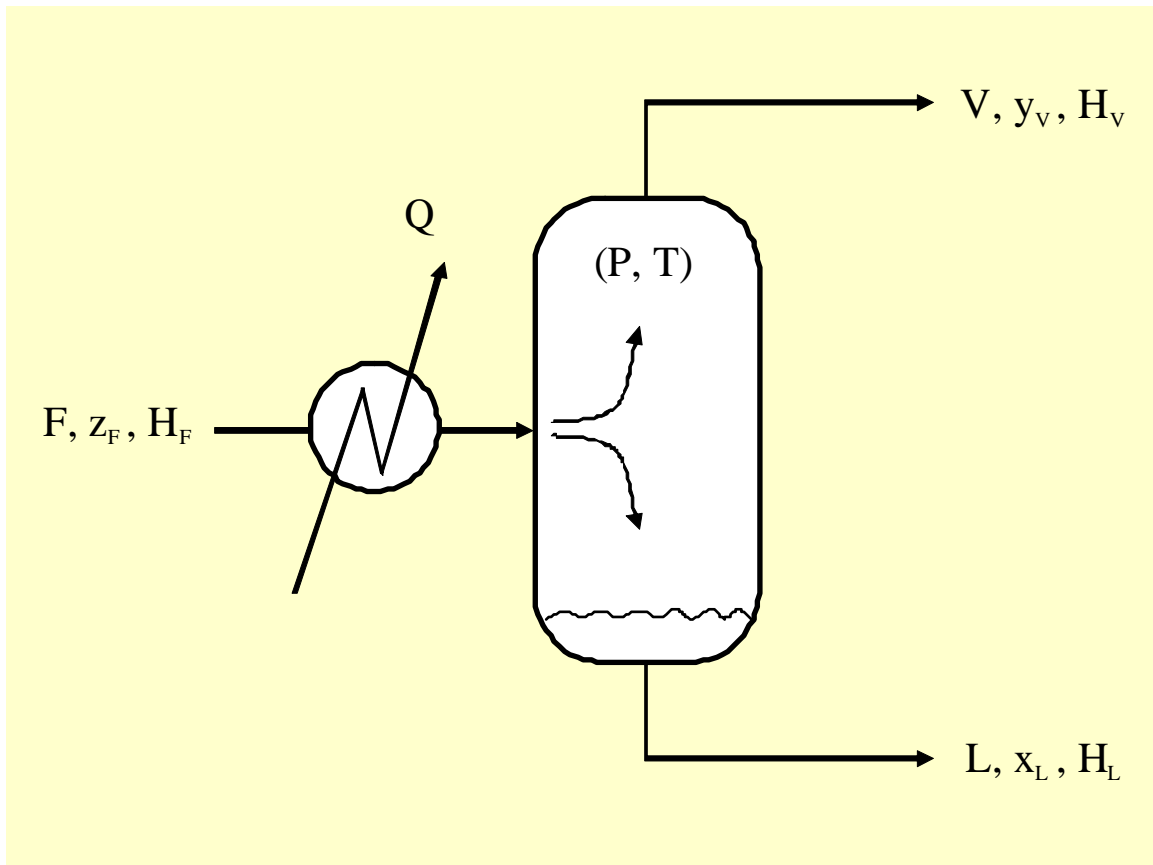


Figura 1-14: Representación de un flash.

Despejando el valor de la composición en la fase vapor en función de la composición de la alimentación, de la composición del líquido y de la fracción vaporizada, se obtiene:

$$y_A = \frac{z_A}{\beta} + x_A \left( 1 - \frac{1}{\beta} \right) \quad (1-75)$$

En el diagrama  $y$  vs.  $x$ , esta ecuación corresponde a una recta que se caracteriza por pasar por el puntos de coordenada  $\{z_A, z_A\}$  cualquier sea el valor de la fracción vaporizada  $\beta$ . La pendiente de la recta depende solamente del valor de la fracción vaporizada (comprendida entre 0 y el infinito).



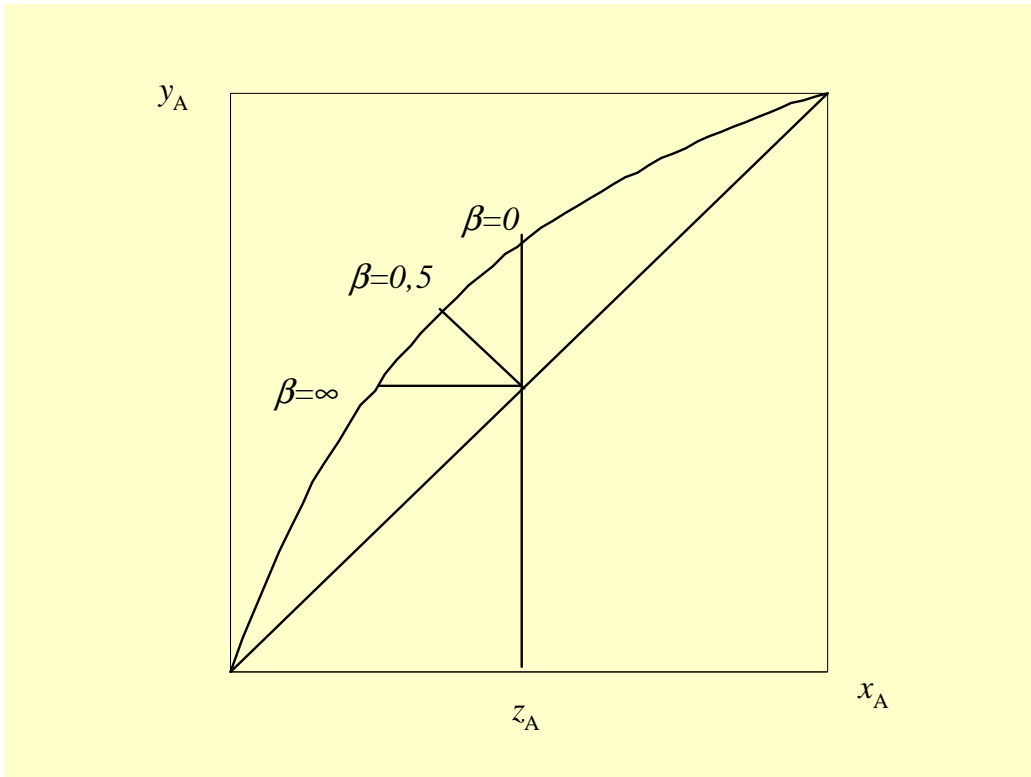


Figura 1-15: Representación de la fracción vaporizada en el diagrama  $y$  vs.  $x$ .

#### 1-2.4.2. Punto de burbuja para mezclas multicomponentes

Los puntos de burbuja pueden ser de dos tipos: cálculo de la temperatura de burbuja a una presión dada, o cálculo de la presión de burbuja a una temperatura dada. En ambos casos, la composición global de la mezcla es perfectamente conocida. Como se ha

explicado anteriormente, en el punto de burbuja, aparece la primera burbuja de vapor en equilibrio con el líquido. Al tener una cantidad despreciable de vapor (caso límite), la cantidad de líquido es igual a la de alimentación y, por ende, la composición del líquido es también la misma que la composición global inicial. Las únicas incógnitas corresponden a la temperatura (o presión) y a la composición de la fase vapor. La técnica genérica corresponde a un proceso iterativo. Se trata de calcular un coeficiente de distribución para poder obtener la composición del vapor a partir de la del líquido. Si el vapor obtenido es el adecuado, debe cumplir con la característica fundamental de las composiciones, es decir que su sumatoria debe ser unitaria. El proceso iterativo sigue esa técnica:

Se propone una temperatura inicial y una composición hipotética de la fase vapor. Con estos datos ( $P, T, x, \dots, y, \dots$ ) se evalúa el coeficiente de distribución. En un primer lazo, se mejora la evaluación de la fase vapor hasta que la predicción de los  $y$  obtenidos se mantengan constantes. Se comprueba que la sumatoria de dichos  $y$  cumpla con el criterio de composición, es decir sume uno. En la negativa se supone una nueva temperatura (o presión) hasta lograr este objetivo.

El lazo sobre las composiciones no conlleva ninguna dificultad. El modelo arroja unas  $K$  que permiten calcular las  $y$  a partir de las  $x$ . Estas  $y$  se “normalizan”, es decir se divide cada  $y_i$  por la sumatoria con el fin de garantizar cierta coherencia en el momento de volver a calcular las  $K_i$ . El lazo de la variable principal es mucho más delicado. La forma de obtener nuevos valores de temperatura o presión puede tomar formas distintas según distintos autores. Por ejemplo, para la presión, en muchos casos, basta en multiplicar la presión por la sumatoria (antes de la normalización por supuesto) de las composiciones vapor. Otros prefieren utilizar un método de extrapolación cuadrático o un método de Newton-Raphson (mono o multivariables). En el caso de las temperaturas, la corrección por composición no puede ser aplicado. El uso de un método de Newton-Raphson sobre la función objetivo a la cual se le aplica el logaritmo pareciera acelerar el proceso de convergencia.

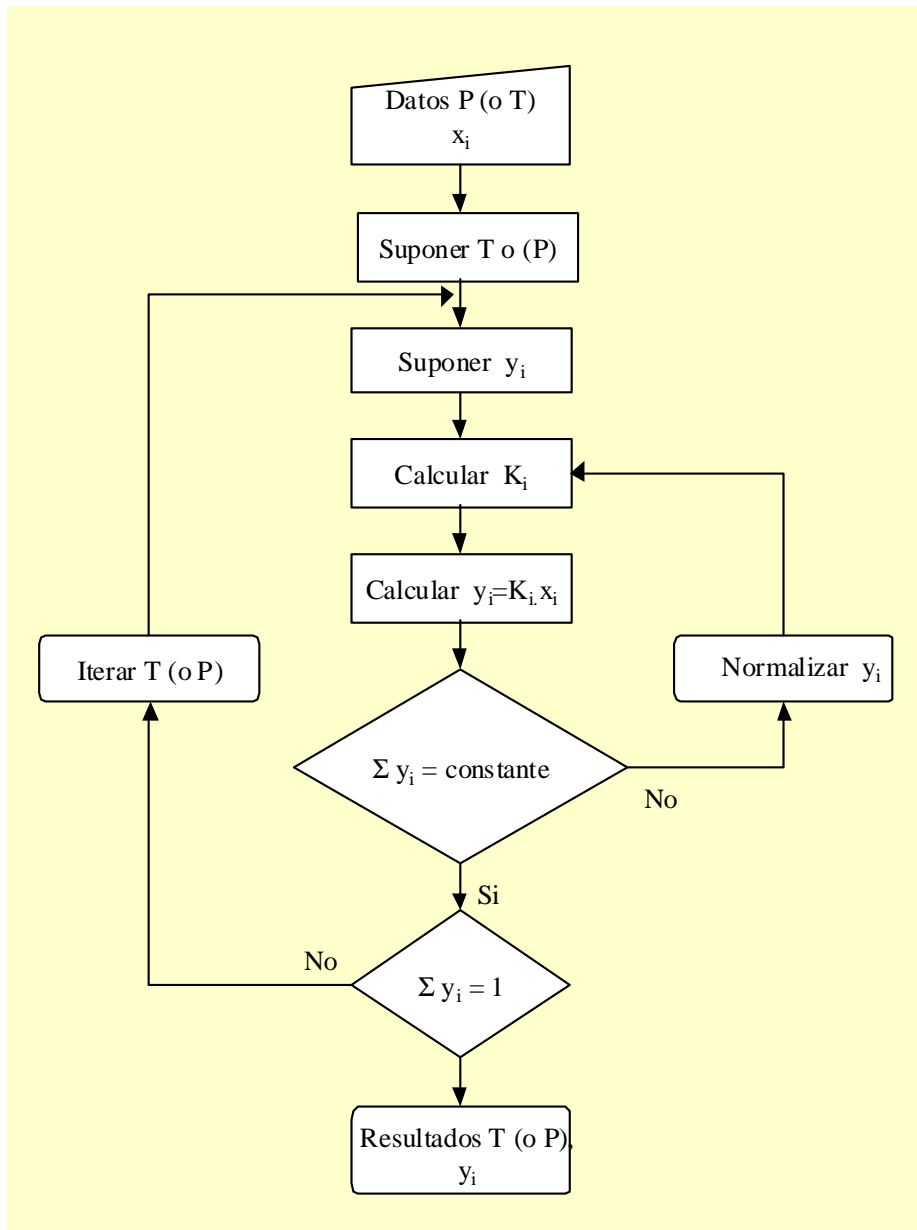
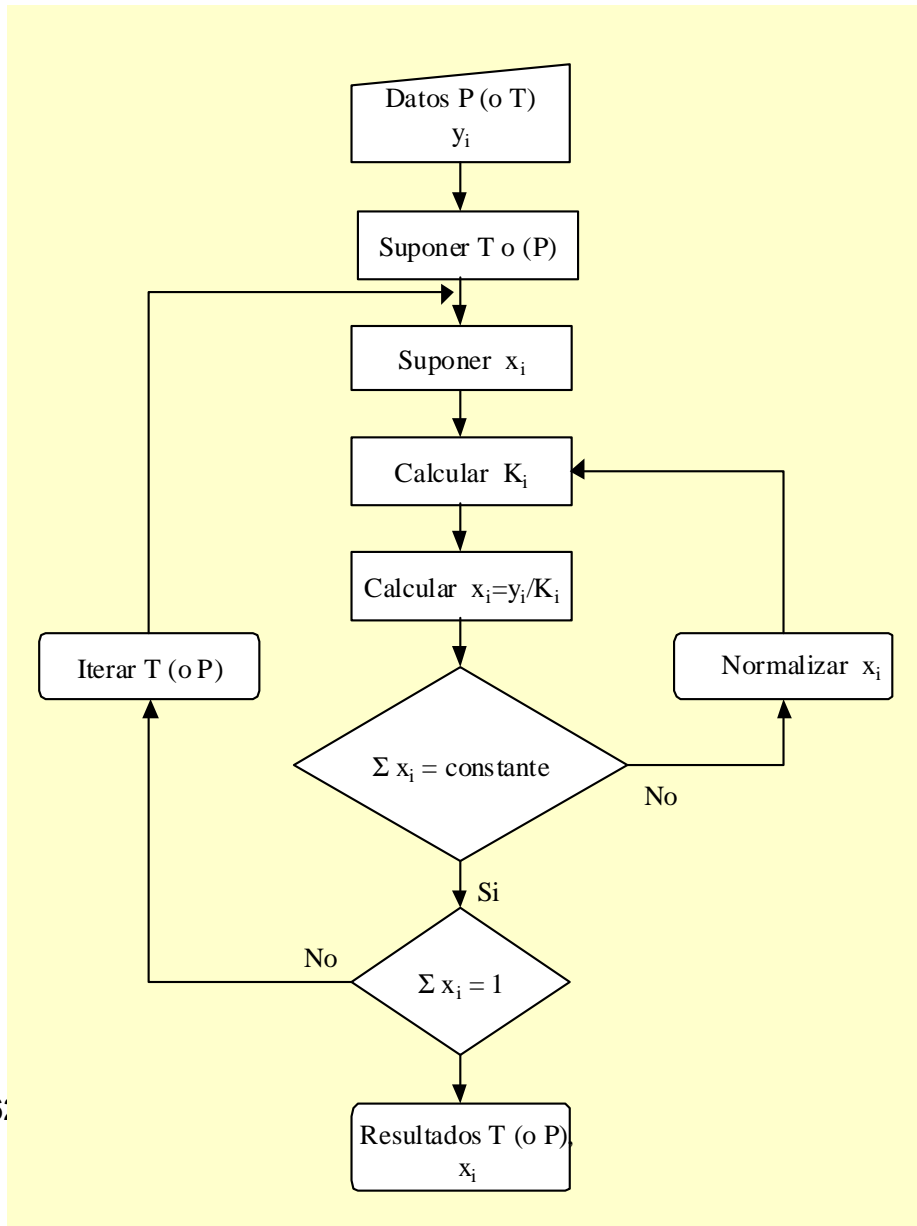


Figura 1-16: Diagrama de flujo para el cálculo del punto de burbuja.

### 1-2.4.3. Rocío



6.

Figura 1-17: Diagrama de flujo para el cálculo del punto de rocío.

## 1-2.4.4. Flash

Para el estudio de las propiedades del equilibrio líquido-vapor, existe una metodología similar a los procedimientos vistos para el cálculo de los puntos de burbuja y rocío, conocida como Procedimiento de Rachford-Rice. Este método se basa en la simulación de un “flash”.

**Procedimiento de Rachford-Rice**

Ecuaciones:

1. Ec. Equilibrio:  $Y_i = K_i X_i$  (Ley de Raoult)
2. Balance de masa por componente:  $Z_i = \beta Y_i + (1 - \beta) X_i$
3. Ec. constitutiva:  $\sum X_i = \sum Y_i$
4. Balance de Energía:  $(1 - \beta)h^L + \beta h^V - H^F - q = 0$

donde  $\beta$  es el factor de separación:  $\beta = V/F$

Manipulando las ecuaciones (1), (2) y (3) podemos llegar a:

$$5. \quad f(T) = \sum \frac{Z_i(1 - K_i)}{\beta(K_i - 1) + 1} = 0$$

$$6. \quad X_i = \frac{Z_i}{\beta(K_i - 1) + 1}$$

El procedimiento consiste en el uso de las ecuaciones (1), (4), (5) y (6) como se muestra en el siguiente ejemplo:

Datos T y P (Flash isotérmico), obtener  $\beta$  y q ( $X_i$ ,  $Y_i$ ):

1. Obtener  $K_i$  (en este caso  $K_i = P_i^{\text{SAT}}/P$ )
2. Calcular  $\beta$  de la ec. (5). Esto requiere un método iterativo exceptuando el caso binario donde se despeja como:

$$\beta = \frac{Z_1}{1 - K_2} + \frac{Z_2}{1 - K_1}$$

3. Calcular  $X_i$  de la ec. (6) y  $Y_i$  de la ec. (1).
4. Calcular q de la ec. (4). Fin



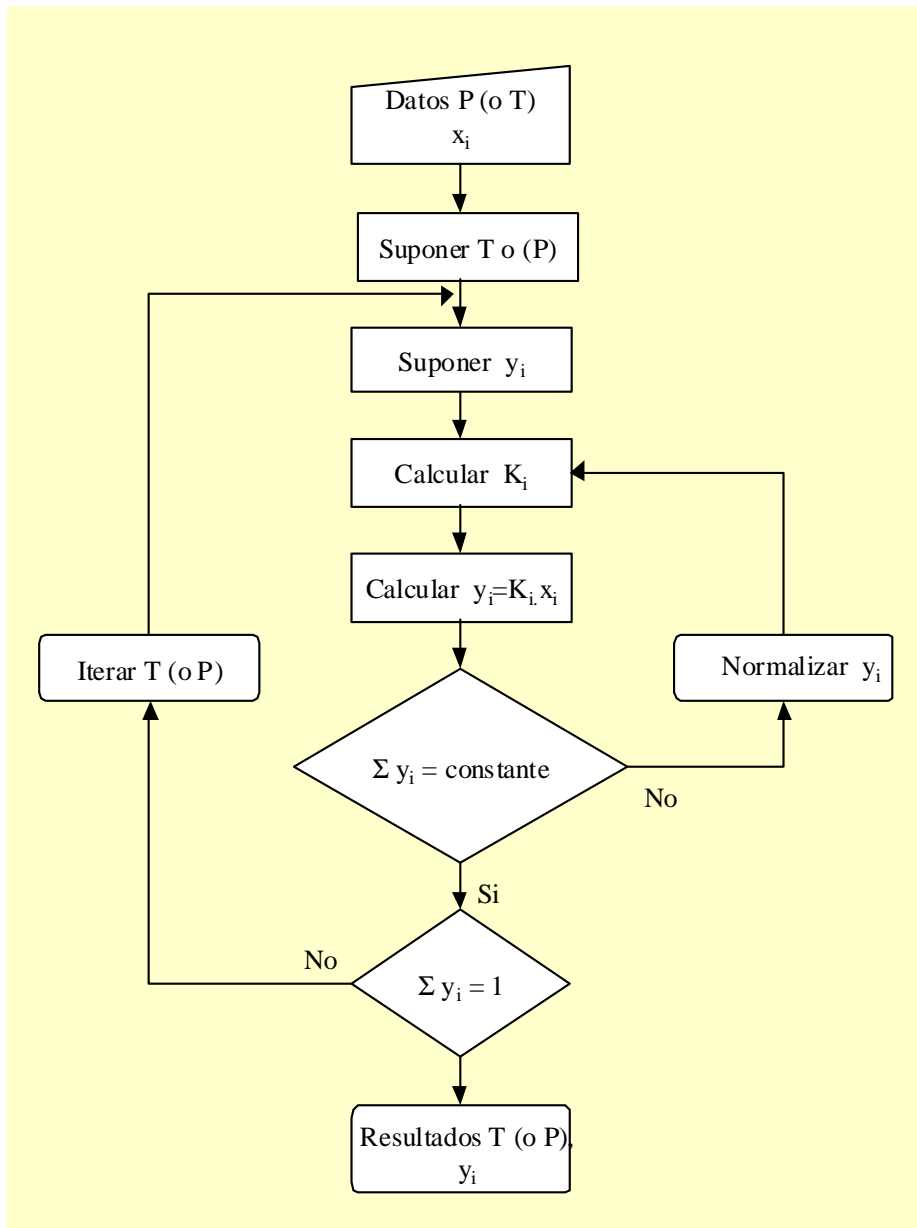


Figura 1-18: Diagrama de flujo del flash isotérmico.

### 1-2.5. Descripción diferencial del equilibrio líquido-vapor

El proceso de destilación discontinua o “batch” consiste en cargar una cierta cantidad inicial de líquido en un calderín y calentarlo hasta ebullición. El vapor formado, que está en equilibrio con el líquido, se retira y condensa continuamente. La operación discontinua presenta ventajas cuando la capacidad de operación es muy pequeña como para realizarla en un equipo de destilación continua, ya que los equipos industriales como bombas, rehervidores y sistemas de tuberías tienen una capacidad mínima de operación bajo la cual no es posible trabajar. En realidad, la destilación “batch” encuentra su verdadera aplicación práctica en destilaciones a pequeña escala realizadas en la industria química.

En este tipo de operaciones no se alcanza el estado estacionario, pues la composición de la carga en el calderín cambia continuamente. Durante la operación, el líquido que permanece en el recipiente de destilación se empobrece en el componente más volátil que está presente en la mezcla y se enriquece en el más pesado. La temperatura en el calderín aumenta continuamente como consecuencia de que la mezcla es cada vez más rica en componentes de menor volatilidad.

La primera porción del destilado es la más rica en el componente más volátil, pero a medida que se desarrolla la destilación el producto evaporado será más pobre en este componente. Si se toman muestras de destilado cada cierto tiempo, la composición de cada muestra será diferente porque la concentración del destilado es función del tiempo. En este desarrollo solo se consideran mezclas binarias.

Consideremos el siguiente esquema de operación en el que una cierta cantidad de mezcla binaria se calienta y el vapor se retira y se condensa recolectándose en un recipiente.

Figura 1-19: Destilación diferencial simple.

(todas las composiciones son del componente más volátil)

F ... cantidad de líquido alimentado [moles o Kg]

L ... cantidad de líquido en el calderín [moles o Kg]

W .. cantidad de líquido residuo al terminar la operación [moles o Kg]

D ... cantidad de destilado recolectado [moles o Kg]

$x_L$  ... composición en el líquido que permanece en el calderín

$x_F$  ... composición en la alimentación

$x_W$  ... composición del líquido residuo

$x_D$  ... composición del vapor

$y_D$  ... composición del destilado obtenido al condensar el vapor

$x_D = y_D$

$x_{Dprom}$  ... composición promedio del destilado recogido al terminar la operación

Se tiene así que:

en  $t=0$ ,             $L=F$      $x_L=x_F$

en  $t=tf$ ,             $L=W$      $x_L=x_W$

donde  $tf$  es el tiempo de operación.

Realizando un balance de masa en un instante cualquiera de la destilación, se tiene:

Tabla 1-1: Balance de materia diferencial.

	Global	comp. volátil
Entrada	0	0
Salida	$dD$	$x_D dD$
Acumulación	$0 - dD = dL$	$0 - x_D dD = d(Lx_L)$ $= Ldx_L + x_L dL$

En cuanto a los balances realizados, recordemos que no se alimenta material durante la operación. La salida  $dD$  se entiende como una burbuja de vapor que sale, se condensa y cae en el recipiente de recolección, se ve así que representa una pequeña parte del destilado recogido: es un diferencial del destilado  $D$ . La acumulación es negativa ya que en el alambique el líquido  $L$  disminuye desde  $F$  hasta  $W$ . Es importante notar que la acumulación en términos del destilado es  $x_D dD$ , y en relación al líquido es  $d(Lx_L)$ . Esto se expresa así porque la gotita de vapor considerada tiene una composición instantánea uniforme en toda su masa, que está en equilibrio con el líquido del que proviene; en ningún momento esta composición se relaciona con la gota que salió antes. En tanto, al contabilizar la variación del componente en el calderín estamos tomando en cuenta toda la masa de líquido que permanece en el recipiente y se está considerando lo ocurrido durante todo el proceso.

Tomando el último balance:

$$-x_D dD = Ldx_L + x_L dL \quad \text{como } dL = -dD,$$

$$x_D dL = Ldx_L + x_L dL \quad \text{agrupando,}$$

$$Ldx_L = x_D dL - x_L dL = (x_D - x_L) dL \quad \text{separando variables,}$$

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_L}{(x_D - x_L)} \quad \text{integrando desde } t=0 \text{ hasta } t=tf,$$

$$\int_F^W \frac{dL}{L} = \int_{x_D}^{x_W} \frac{dx_L}{(x_D - x_L)} \quad \text{resolviendo,}$$

$$\ln\left(\frac{W}{F}\right) = \int \frac{dx_L}{(x_D - x_L)} \quad \text{Esta es la ecuación de Rayleigh, quien fue el primero}$$

en obtenerla.

Es importante recordar que las composiciones dentro de la integral están en equilibrio en todo momento, por lo tanto pueden relacionarse haciendo uso de coeficientes de distribución, volatilidad constante o un equilibrio gráfico. Si el equilibrio a presión constante se describe bien utilizando una volatilidad relativa promedio  $\alpha$  dentro del intervalo de concentraciones que se considera, la ecuación de Rayleigh se transforma en:

$$\ln\left(\frac{W}{F}\right) = \frac{1}{(\alpha - 1)} \ln\left(\frac{x_F(1 - x_W)}{x_W(1 - x_F)}\right) + \ln\left(\frac{1 - x_W}{1 - x_F}\right)$$

De cualquier otro modo, es necesaria la integración gráfica de la ecuación. Para realizarla, es útil disponer los datos de la siguiente forma:

Tabla 1-2: Ejemplos de conversión binaria

$x_L$	$x_D$	$\frac{1}{(x_D - x_L)}$
$x_F$	.	.
.	.	.
$x_W$	.	.

Se tiene entonces que la composición de líquido en el calderín varía desde  $x_F$  (cuando introduzco la alimentación) hasta  $x_W$  (cuando la destilación se termina y considero el líquido residuo). En la columna adyacente,  $x_D$  no es más que la composición de vapor en equilibrio con ese líquido ( $y^*$  como suele denotarse) y la integral se calcula multiplicando las cantidades de la últimas columna por la composición correspondiente de líquido en la primera columna por la composición correspondiente de líquido en la primera columna y sumando los subtotaes obtenidos se tendrá el área bajo la curva sombreada:

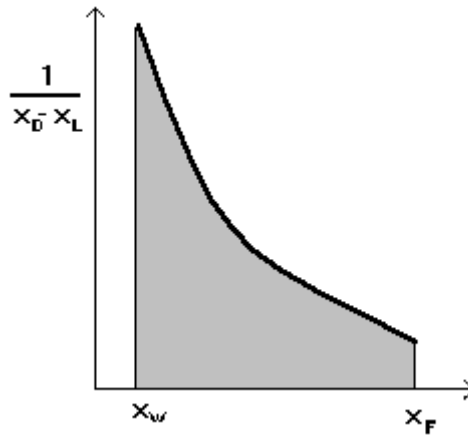


Figura 1-20: Ejemplo de representación del diagrama de entalpía.

Fijémonos ahora en que se ha hablado de una composición de destilado instantánea, siempre refiriéndonos a la burbuja de vapor que está saliendo del equipo de destilación. Sin embargo, estas gotas se reúnen en el recipiente colector y todas juntas tienen una composición promedio denotada como  $x_{Dprom}$ :

$$x_{Dprom} = \int_0^f \frac{x_D dD}{D}$$

La primera burbuja de vapor condensado era muy rica en componente volátil y la última es bastante pobre, pues ya se ha agotado este componente en el líquido del calderín. La composición del conjunto obtenido está entre ambas composiciones y se observa realizando un balance de masa una vez terminada la operación de destilación

$$F x_F = W x_W + D x_{Dprom}$$

alimentación = residuo líquido + destilado recogido

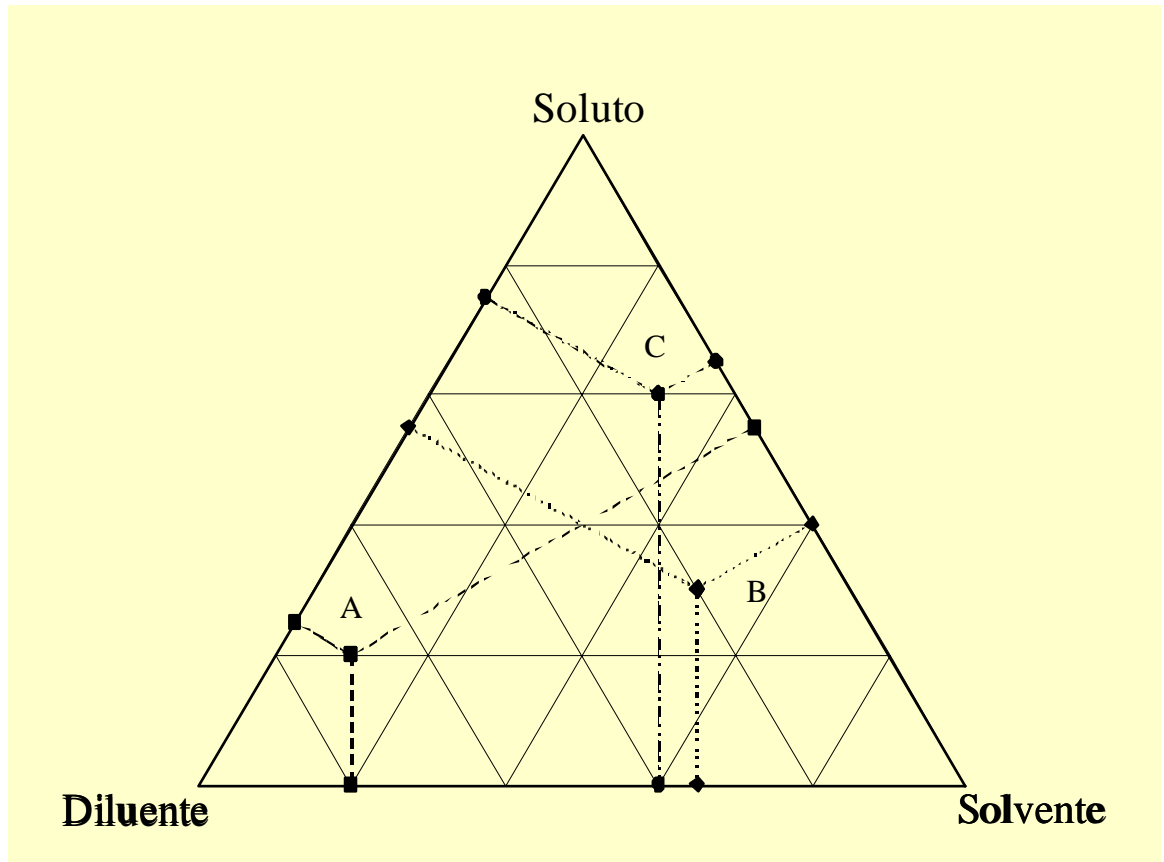
### 1-3. EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

E.

#### 1-3.1. Descripción del equilibrio LL Ternario

##### 1-3.1.1. Diagramas triangulares

E.



1-3.1.1.1. Diagramas triangular equilatero

E.



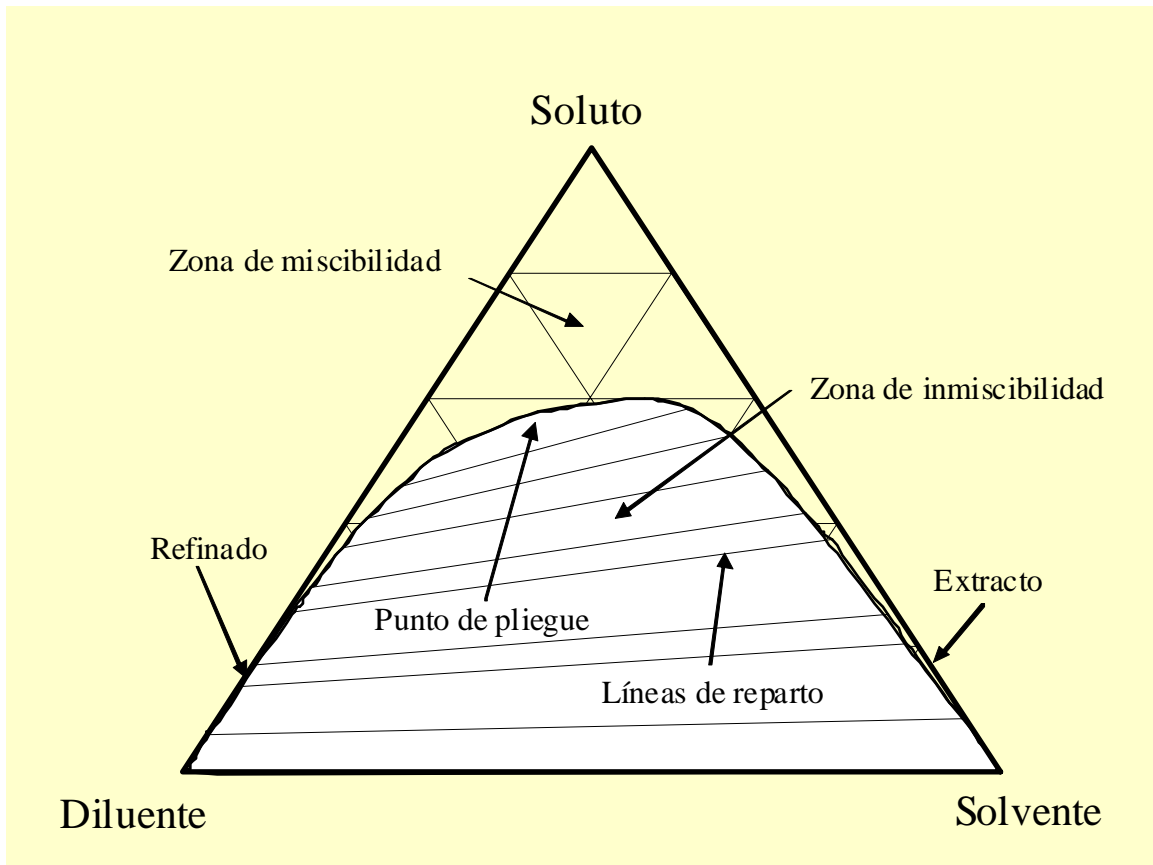


Figura 1-21: Representación del equilibrio en un diagrama triangular equilátero.

1-3.1.1.2. Diagramas triangulares rectangulares

E.

Figura 1-22: Representación en un diagrama triangular rectangular.

1-3.1.2. Clasificación de los equilibrios

E.

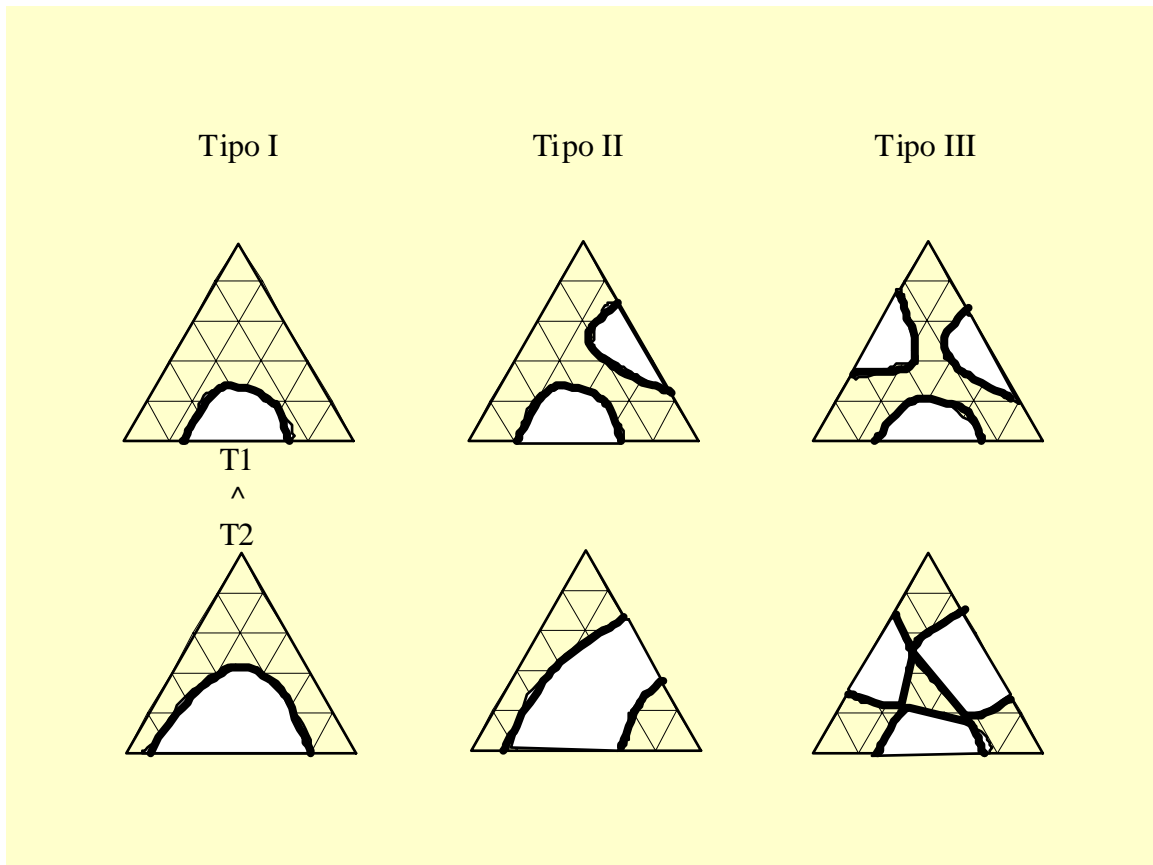


Figura 1-23: Representación en los distintos tipo de equilibrio ternario..

### 1-3.1.3.Otros diagramas

#### 1-3.1.3.1.Diagramas de Janecke (libre de solvente)

E.

Figura 1-24: Representación de un diagrama tipo I en coordenadas de Janecke.

#### 1-3.1.3.2.Diagramas de distribución

E.

Figura 1-25: Representación en un diagrama de distribución.

#### 1-3.1.3.3.Diagramas de selectividad

E.

Figura 1-26: Representación en un diagrama se selectividad.

### **1-3.2. Relaciones empíricas**

E.

### 1-3.3. Relaciones termodinámicas

E.

## 1-4. EJEMPLOS RESUELTOS

### 1-4.1. Representación de un equilibrio a partir de datos experimentales

En la 4ta edición del “Chemical Engineering Handbook” de 1963, Perry ha compilado los datos del equilibrio líquido-vapor de la mezcla metanol-agua a presión atmosférica.

Se desea conseguir una forma matemática equivalente para evitar el uso del gráfico. Para seleccionar la formulación más adecuada, se compararán varios casos. El primero corresponde a una sencilla regresión polinómica (de 4<sup>to</sup> grado).

$$y = \sum_{i=0}^4 a_i x^i$$

Esta expresión se caracteriza por no pasar por los puntos de coordenadas {0;0} y {1;1}. Para obligar a que esta condición se cumpla, se probará un polinomio tipo Redlich-Kyster del tipo:

$$y = x + x(1-x) \sum_{i=0}^4 b_i x^i$$

Finalmente, se probará utilizando un polinomio de 4<sup>to</sup> grado para representar la volatilidad relativa en función de la composición del componente más volátil.

El análisis comparativo de cada una de las alternativas permitirá elegir la mejor aproximación.

Los datos de equilibrio son:

Tabla 1-3: Datos del equilibrio líquido-vapor del metanol a P=1 atm (Perry, 1963).

Punto	X	Y	Temperatura (°C)
1	0.02	0.134	96.4
2	0.04	0.23	93.5
3	0.06	0.304	91.2
4	0.08	0.365	89.3
5	0.1	0.418	87.7
6	0.15	0.517	84.4
7	0.2	0.579	81.7
8	0.3	0.665	78
9	0.4	0.729	73.5
10	0.5	0.779	73.1
11	0.6	0.825	71.2
12	0.7	0.87	69.3
13	0.8	0.915	67.6
14	0.9	0.958	66
15	0.95	0.979	65

*Solución:*

Se usará un programa apto para hacer regresiones a partir de tabla de datos. Las hojas de cálculo son muy adaptadas para esto. Para el segundo y el tercero polinomio, se deben realizar cambios de variable para calcular las expresiones que deben ser correlacionadas. Dichas expresiones son:

$$z = \sum_{i=0}^4 b_i x^i = \frac{y-x}{x(1-x)}$$

$$\alpha = \sum_{i=0}^4 c_i x^i = \frac{K_1}{K_2} = \frac{y(1-x)}{x(1-y)}$$

Los resultados de cada regresión son:

Tabla 1-4: Resultados de diferentes aproximaciones para el equilibrio metanol-agua.

I	0	1	2	3	4	R <sup>2</sup>
a <sub>i</sub>	0.0431	4.6715	- 12.089	14.223	-5.8647	0.9964
b <sub>i</sub>	6.1694	- 32.832	84.616	- 98.439	41.425	0.9953
c <sub>i</sub>	7.7248	- 13.749	13.557	- 6.2073	1.0936	0.9989

Si ahora se comparan los datos del equilibrio, se puede calcular la raíz cuadrada del error promedio cuadrático (RMSE) para seleccionar la mejor formulación.

Tabla 1-5: Comparación del error con diferentes aproximaciones para el equilibrio metanol-agua.

I	X	$y_{exp}$	$y_a$	$y_b$	$y_c$	$e_a=y_a-y_{exp}$	$e_b=y_b-y_{exp}$	$e_c=y_c-y_{exp}$
0	0	0	0.0431	0.0000	0.0000	0.0431	0.0000	0.0000
1	0.02	0.134	0.1318	0.1287	0.1321	-0.0022	-0.0053	-0.0019
2	0.04	0.23	0.2115	0.2314	0.2307	-0.0185	0.0014	0.0007
3	0.06	0.304	0.2829	0.3129	0.3072	-0.0211	0.0089	0.0032
4	0.08	0.365	0.3465	0.3770	0.3684	-0.0185	0.0120	0.0034
5	0.1	0.418	0.4030	0.4274	0.4186	-0.0150	0.0094	0.0006
6	0.15	0.517	0.5169	0.5117	0.5121	-0.0001	-0.0053	-0.0049
7	0.2	0.579	0.5982	0.5626	0.5776	0.0192	-0.0164	-0.0014
8	0.3	0.665	0.6931	0.6387	0.6664	0.0281	-0.0263	0.0014
9	0.4	0.729	0.7376	0.7205	0.7285	0.0086	-0.0085	-0.0005
10	0.5	0.779	0.7679	0.7979	0.7793	-0.0111	0.0189	0.0003
11	0.6	0.825	0.8061	0.8491	0.8256	-0.0189	0.0241	0.0006
12	0.7	0.87	0.8599	0.8744	0.8703	-0.0101	0.0044	0.0003
13	0.8	0.915	0.9233	0.9000	0.9144	0.0083	-0.0150	-0.0006
14	0.9	0.958	0.9761	0.9519	0.9578	0.0181	-0.0061	-0.0002
15	0.95	0.979	0.9883	0.9826	0.9791	0.0093	0.0036	0.0001
16	1	1	0.9839	1.0000	1.0000	-0.0161	0.0000	0.0000
$R^2$			0.9982	0.9992	1.0000			
RMSE						0.0184	0.0124	0.0018
Min						-0.0211	-0.0263	-0.0049
Max						0.0431	0.0241	0.0034



Como se puede observar en la tabla anterior, la aproximación a través de la volatilidad relativa da una precisión mayor (se gana un orden de magnitud en el error RMSE).

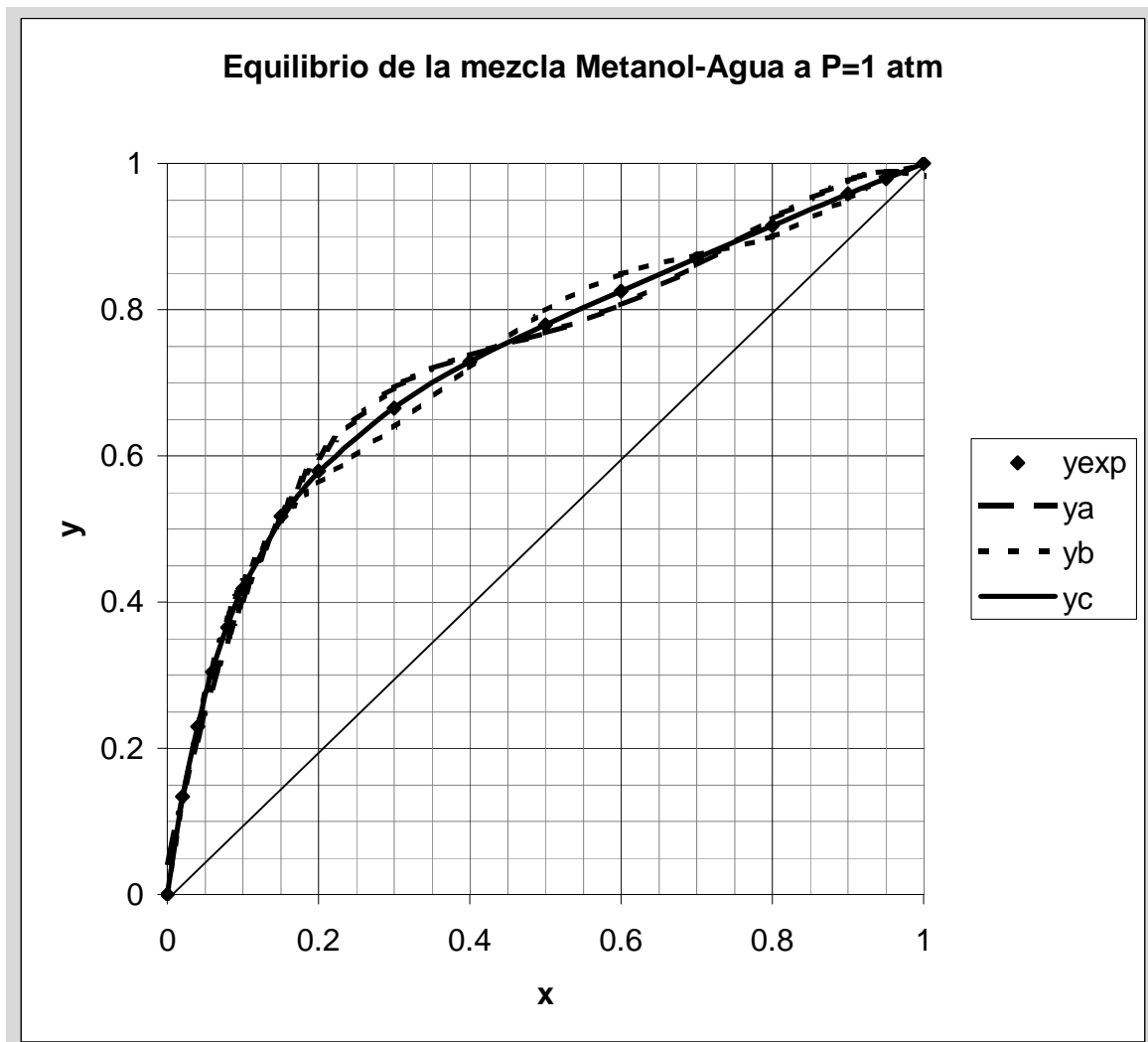


Figura 1-27: Ejemplo de representación del diagrama de volatilidad.

#### 1-4.2. Equilibrio binario a partir de un modelo termodinámico sencillo

Una mezcla binaria AB contiene dos componentes de la misma familia. Los únicos datos conocidos son la temperatura normal de ebullición y los valores de presión y temperatura del punto crítico. Los datos son:

	T <sub>bn</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (MPa)
Comp A	353,3	562	4,9
Comp B	383,7	593,1	4,2

Se desea establecer las curvas de equilibrio líquido vapor a presión atmosférica para esta mezcla.

##### *Solución*

Si se tiene acceso a una base de datos, se podría ubicar con precisión cuáles son los componentes A y B y obtener así expresiones de la presión de vapor. En la negativa, se podría usar una ecuación generalizada para la predicción de la presión de vapor.

Siendo los componentes de una misma familia, se puede considerar que hay poca desviación a la idealidad en la mezcla y por ende un modelo termodinámico muy sencillo podrá ser usado para el cálculo de los coeficientes de distribución. La ecuación que se usará es:

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P}$$

A partir de los conocimientos termodinámicos, se sabe que la presión de vapor varía con el inverso de la temperatura absoluta. Una forma sencilla de obtener unos estimados de presiones de vapor de los componentes A y B puede ser obtenida a partir de los 2 puntos que conocemos. Se recuerda solamente que la temperatura normal de ebullición corresponde a la temperatura de cambio de fase a la presión atmosférica.

$$\log(P^{sat}) = \frac{m}{T} + b$$

Los puntos de apoyo de cada recta se obtienen directamente en la tabla siguiente:

	T	P	1/T	log(P)
Comp A	353.3	101325	0.002830456	11.52608845
	562.0	4890000	0.001779359	15.40270286
Comp B	383.7	101325	0.002606203	11.52608845
	593.1	4210000	0.001686056	15.25297321

Los coeficientes m y b se obtienen directamente a partir de esta información, arrojando los siguientes valores:

$$\log(P_A^{sat}) = \frac{-3688.16303}{T} + 21.9652705$$

$$\log(P_B^{sat}) = \frac{-4050.31695}{T} + 22.0820357$$

Para obtener los coeficientes de distribución a diferentes temperaturas (los extremos son las temperaturas de cambio de fase a la presión del sistema, es decir las temperaturas normales de ebullición aquí), basta en construir una tabla con la evaluación

de las presiones de vapor de cada una de estas temperaturas y dividir las por la presión del sistema ( $P_{atm}$  en este caso.). Una vez conocidas las  $K$ , se pueden calcular fácilmente las composiciones del equilibrio a cada una de estas temperaturas. Las ecuaciones son:

$$y_A = K_A x_A \quad y \quad (1 - y_A) = K_B (1 - x_A)$$

De donde se obtiene:

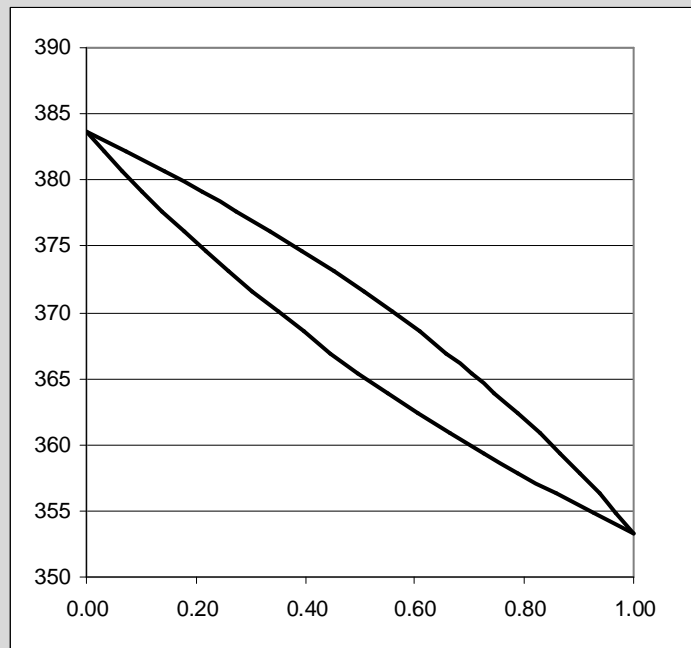
$$x_A = \frac{1 - K_B}{K_A - K_B}$$

Las tablas y las curvas que se obtienen son las siguientes:

T	1/T	log(P) Comp A	log(P) Comp B	Psat Comp A	Psat Comp B	K Comp A	K Comp B	X	y
353.3	0.00283	11.5261	10.6178	101325	40855	1.000000	0.403211	1.0000	1.0000
354.82	0.002818	11.5708	10.6669	105959	42912	1.045735	0.423507	0.9265	0.9689
356.34	0.002806	11.6151	10.7156	110763	45053	1.093145	0.444639	0.8564	0.9361
357.86	0.002794	11.6591	10.7639	115741	47282	1.142273	0.466632	0.7894	0.9017
359.38	0.002783	11.7027	10.8117	120898	49600	1.193166	0.489514	0.7255	0.8656
360.9	0.002771	11.7459	10.8592	126238	52011	1.245869	0.513310	0.6644	0.8277
362.42	0.002759	11.7888	10.9063	131766	54518	1.300428	0.538048	0.6059	0.7880
363.94	0.002748	11.8313	10.9530	137487	57123	1.356890	0.563757	0.5500	0.7463
365.46	0.002736	11.8734	10.9992	143406	59829	1.415304	0.590465	0.4965	0.7027
366.98	0.002725	11.9152	11.0451	149527	62639	1.475717	0.618202	0.4452	0.6570
368.5	0.002714	11.9567	11.0907	155856	65557	1.538178	0.646996	0.3961	0.6093
370.02	0.002703	11.9978	11.1358	162397	68585	1.602737	0.676878	0.3490	0.5593
371.54	0.002692	12.0386	11.1806	169156	71726	1.669444	0.707879	0.3038	0.5072
373.06	0.002681	12.0790	11.2250	176138	74984	1.738349	0.740030	0.2604	0.4527
374.58	0.00267	12.1191	11.2691	183348	78361	1.809504	0.773362	0.2187	0.3958
376.1	0.002659	12.1589	11.3128	190791	81861	1.882962	0.807907	0.1787	0.3365
377.62	0.002648	12.1984	11.3561	198473	85488	1.958773	0.843699	0.1402	0.2746

379.14	0.002638	12.2376	11.3991	206398	89244	2.036993	0.880770	0.1031	0.2101
380.66	0.002627	12.2764	11.4418	214573	93133	2.117673	0.919154	0.0675	0.1428
382.18	0.002617	12.3149	11.4841	223003	97159	2.200869	0.958886	0.0331	0.0729
383.7	0.002606	12.3532	11.5261	231693	101325	2.286635	1.000000	0.0000	0.0000

Y el gráfico del equilibrio es:



Se puede observar la suavidad de la curva, forma que se debe en parte por el modelo simplificado que se ha usado.

### 1-4.3. Composición del punto de burbuja, rocío y flash de una mezcla binaria con volatilidad relativa conocida

Una mezcla binaria AB es conocida exclusivamente a través de su volatilidad relativa expresada a través de una funcionalidad con la composición de la fase líquida. La expresión es (A es el componente volátil y la volatilidad que se da es la de este componente):

$$\alpha = 2,123 - 0,73x$$

Si se tiene una mezcla de composición global 0,5, se busca predecir la composición del vapor en el punto de burbuja, la composición del líquido en el punto de rocío y de ambas fases si la fracción vaporizada es 0,4.

#### *Solución*

La ecuación básica que describe el equilibrio LV en función de la volatilidad relativa es:

$$y = \frac{\alpha x}{(\alpha - 1)x + 1}$$

En el caso de un punto de burbuja, la composición de la fase líquida es la misma que la de la alimentación (solo hay una burbuja infinitesimal de gas cuya composición está en equilibrio con el líquido).

Ya que la volatilidad relativa es una función de la composición de la fase líquida, se tiene:

$$\alpha = 2,123 - 0,73 \times 0,5 = 1,758$$

Se deduce directamente el valor de la composición del gas asociado a este líquido en el punto de burbuja.

$$y = \frac{1,758 \times 0,5}{(1,758 - 1)0,5 + 1} = 0,6374$$

Para calcular la composición del líquido en el punto de burbuja, se debe tener una expresión de  $x$  como una función de  $y$ . La expresión a usar es:

$$x = \frac{y}{(1 - \alpha)y + \alpha}$$

Ahora es el vapor que tiene la misma composición que la alimentación, ya que hay sólo una gota infinitesimal de líquido en equilibrio con este vapor. Siendo  $x$  la incógnita, se está en la imposibilidad de evaluar la volatilidad relativa. La única forma de resolver este problema es mediante un procedimiento iterativo. Se va a suponer un valor para la composición del líquido, evaluar la volatilidad relativa, obtener una nueva composición del líquido y así sucesivamente. En primera aproximación se supondrá  $x=z$ , obteniendo así un primer valor para  $\alpha=1,758$ . De aquí, se obtiene:

$$x = \frac{0,5}{(1 - 1,758)0,5 + 1,758} = 0,3626$$

El nuevo valor de  $\alpha$  es:

$$\alpha = 2,123 - 0,73 \times 0,3626 = 1,8583$$

Al final de pocas iteraciones, se obtiene:

$$x = \frac{0,5}{(1 - 1,8685)0,5 + 1,8685} = 0,3486$$



La tercera pregunta está relacionada con un cálculo de flash. La ecuación de balance de materia que relaciona las composiciones con la fracción vaporizada es:

$$\beta = \frac{z-x}{y-x} \quad \text{o escrito bajo la forma} \quad y = \frac{z}{\beta} + \left( \frac{1}{\beta} - 1 \right) x$$

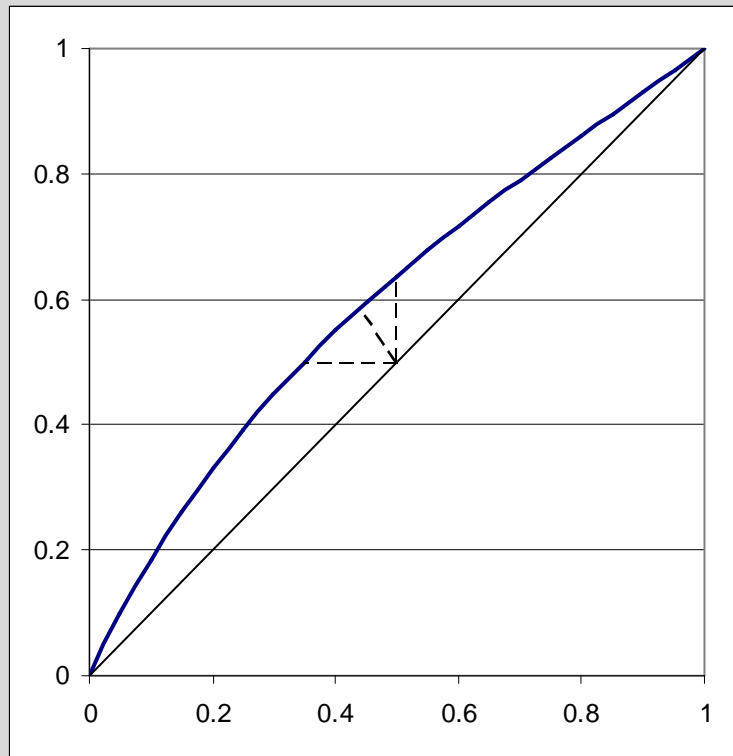
La segunda versión describe la recta reoperación del flash. Esta recta cruza la curva de equilibrio. El problema consiste el punto de intersección de estas dos funciones (una lineal, la otra no). Se debe de nuevo aplicar un proceso iterativo en este caso. La técnica del punto fijo da muy buenos resultados en este tipo de planteamiento (las formas de las curvas garantizan un proceso convergente espiral). Se propone suponer una composición líquida  $x$ , evaluar el equilibrio para obtener  $y$  y volver a despejar  $x$  del balance de materia. Como primer valor, se supondrá  $x=0,5$ , y por ende  $y=0,6374$ . Del balance de materia se obtiene:

$$x = \frac{z - \beta y}{1 - \beta} = \frac{0,5 - 0,4 \times 0,6374}{1 - 0,4} = 0,4084$$

Esta vez, el proceso de convergencia es sustancialmente más lento que el caso anterior (rocío). Sin embargo el proceso es convergente, llegando finalmente al valor:

$$x = \frac{0,5 - 0,4 \times 0,5875}{1 - 0,4} = 0,4417$$

Los tres resultados pueden ser representados en el mismo gráfico, siendo la vertical la recta del punto de burbuja, la horizontal la representación del punto de rocío y la recta inclinada la representación del flash.



Al resolver este tipo de problemas con una hoja de cálculo, se puede resolver el problema con un enfoque de iteración por celdas o de iteración por programación (macros). La segunda es más elegante, pero la primera es más didáctica para entender la metodología. Las dos posibilidades han de ser cuidadosamente estudiadas. Es importante recalcar que se puede usar otros métodos más eficientes para llegar a convergencia en estos procesos iterativos.

#### 1-4.4. Equilibrio LV con un método $\phi$ - $\phi$ (SRK)

Se quiere evaluar el equilibrio líquido-vapor de una mezcla de 5 componentes presentes en gases de refinería usando el método de Soave-Redlich-Kwong. Los datos críticos y el factor acéntrico se dan en la tabla siguiente:

Componente	$P_{ci}$ [Pa]	$T_{ci}$ [K]	$\omega_i$
Propano	4249570	369.82	0.1529
i-Butano	3647700	408.13	0.1772
n-Butano	3799690	425.15	0.2013
i-Pentano	3381210	460.39	0.229
n-Pentano	3369060	469.65	0.2506

Para que el modelo sea preciso, se usarán coeficientes de interacción binaria propuestos a continuación:

Componente	$K_{i,j}$				
	Propano	i-Butano	n-Butano	i-Pentano	n-Pentano
Propano	0	-0.01	0	0.0078	0.0233
i-Butano	-0.01	0	0.0011	0	0
n-Butano	0	0.0011	0	0	0.0204
i-Pentano	0.0078	0	0	0	0
n-Pentano	0.0233	0	0.0204	0	0

Se pide evaluar, por el modelo de Soave-Redlich-Kwong, el punto de burbuja. En segunda instancia, se adaptará el algoritmo al cálculo del punto de rocío y un flash con una fracción vaporizada de 30%. Los cálculos se conducirán a una presión de 600 kPa.

### *Solución*

La esencia de un método  $\phi$ - $\phi$  se basa en el cálculo de la fugacidad de cada componente en cada fase. El coeficiente de distribución viene dado directamente por la relación de los coeficientes de fugacidad. Originalmente, la ecuación cúbica de Redlich-Kwong (y sus ecuaciones derivadas) representaba el comportamiento puro. A través de ecuaciones de ponderación de los coeficientes (como una función de las composiciones y de los coeficientes de interacción), se ha podido extender su uso a mezclas multicomponentes. Ya que la fase líquida y la fase vapor tienen composiciones distintas, las ecuaciones cúbicas que describen la fase vapor y la fase líquida son distintas. El procedimiento que se va a seguir para conducir los cálculos es el siguiente:

- Se supone una temperatura de burbuja
- Se estima una  $K$  de equilibrio (distribución) a través de una ecuación sencilla como la de los estados correspondientes con  $T_c$ ,  $P_c$  y  $w$  para cada componente.
- Se calculan las composiciones de la fase vapor (la composición de la fase líquida es la alimentación al flash) y se normalizan para hacer cálculos termodinámicos.
- Tanto para la fase líquida como para la fase vapor se calculan los  $A$  y  $B$  de las mezclas de la ecuación cúbica para cada fase y se resuelven los factores de compresibilidad  $Z$ , una vez para la fase líquida y otra vez para la fase vapor.
- Se calculan los coeficientes de fugacidad para cada componente y para cada fase para obtener los coeficientes de distribución (estimados en el paso 2).
- Se repite el cálculo tantas veces como sea necesario hasta que los coeficientes de distribución se estabilicen. Normalmente en este punto la suma de las composiciones no es unitaria, pero su suma sigue constante entre las distintas iteraciones.

- Se modifica la temperatura supuesta en el paso 1 buscando que la suma de las composiciones líquidas sea unitaria al final del proceso iterativo. En este momento, la temperatura obtenida es la temperatura de burbuja.

Para empezar los cálculos, se obtienen los parámetros que dependen solo de los datos críticos y el factor acéntrico:

Componente	m	$a_{ci}$	$b_i$
Propano	0.71655	9.5110E-01	6.2691E-05
i-Butano	0.753386428	1.3495E+00	8.0600E-05
n-Butano	0.789714383	1.4058E+00	8.0603E-05
i-Pentano	0.831216384	1.8525E+00	9.80868E-05
n-Pentano	0.863391537	1.9348E+00	1.00421E-04

Ahora, se supone un primer valor de temperatura. Este paso puede ser muy importante para garantizar convergencia. Se el problema es de presión de burbuja (y no de temperatura de burbuja), el primer estimado puede ser calculado como una ponderación de las presiones de saturación a la temperatura dada. En este problema, se tomará el valor de 350 K como valor inicial para los cálculos. A partir de este valor, se puede calcular un primer estimado de los coeficientes de distribución a partir de las presiones de saturación de la presión total de 600 kPa (dato del problema) y por ende una composición del vapor..

Componente	$x_i=Z_i$	$P^{sat}$	$K_i$	$y_i$
Propano	0.05	2992322.977	4.987204962	0.249360248
i-Butano	0.15	1275894.817	2.126491361	0.318973704
n-Butano	0.25	950379.0755	1.583965126	0.395991281
i-Pentano	0.2	421318.0622	0.70219677	0.140439354

n-Pentano	0.3500	338802.6606	0.564671101	0.197634885
Mezcla	1			1.302399473

Ahora, se debe buscar los coeficientes A y B de la mezcla líquida y luego de la mezcla vapor para resolver, en cada fase la ecuación cúbica con el fin de calcular los coeficientes de fugacidad. Para la fase líquido, los resultados son:

Componente	$x_i=z_i$	$a_i$	$A_i$	$B_i$
Propano	0.05	1.039310235	0.0700345	0.0129255
i-Butano	0.15	1.114528675	0.1065615	0.0166182
n-Butano	0.25	1.151729678	0.1147144	0.0166187
i-Pentano	0.2	1.224279114	0.1606909	0.0202235
n-Pentano	0.3500	1.250038406	0.1713541	0.0207047
Mezcla	1		0.137726575	0.018585032

La raíz de la ecuación para la fase líquida da un resultado  $Z^L = 0.027929599$

Para la fase vapor se tiene:

Componente	$y_i$	$y^*_i$	$a$	$A_i$	$B_i$
Propano	0.249360248	0.191462184	1.039310235	0.0700345	0.0129255
i-Butano	0.318973704	0.244912341	1.114528675	0.1065615	0.0166182
n-Butano	0.395991281	0.304047483	1.151729678	0.1147144	0.0166187
i-Pentano	0.140439354	0.107831243	1.224279114	0.1606909	0.0202235
n-Pentano	0.197634885	0.151746749	1.250038406	0.1713541	0.0207047
Mezcla	1.302399473	1		0.114970214	0.016920223

La raíz de la ecuación para la fase vapor da un resultado  $Z^V = 0.892956512$

Estas dos raíces permiten calcular el coeficiente de fugacidad de cada componente en cada fase. Los datos se resumen a continuación:

Componente	$\phi_i^L$	$K_i$	$\phi_i^V$
Propano	3.575303754	3.761735538	0.950439955
i-Butano	1.67969861	1.844876485	0.910466703
n-Butano	1.384177819	1.532387067	0.903282107
i-Pentano	0.635641187	0.734736829	0.865127705
n-Pentano	0.546832498	0.636279062	0.85942243

Estos nuevos valores de los coeficientes de distribución permiten actualizar las composiciones y por ende la solución de la ecuación cúbica en la fase vapor. Después de unas pocas iteraciones, se observa una estabilización los coeficientes de distribución y una suma constante de la composición de la fase vapor. Los resultados son:

Componente	$x_i=z_i$	$K_i$	$y_i$	$y_i^*$
Propano	0.05	3.756186791	0.18780934	0.154241594
i-Butano	0.15	1.844392258	0.276658839	0.227210746
n-Butano	0.25	1.532118459	0.383029615	0.314569544
i-Pentano	0.2	0.73557977	0.147115954	0.120821463
n-Pentano	0.3500	0.637192029	0.22301721	0.183156653
Mezcla	1		1.217630957	1

Esta solución numéricamente estable no corresponde sin embargo a un equilibrio termodinámico. En este momento, la suma de las composiciones debería ser unitaria. El equilibrio se alcanzará cuando la temperatura sea tal que la sumatoria sea unitaria.

Se debe hacer un nuevo nivel de iteraciones, hasta alcanzar el objetivo. En este problema, la temperatura del punto de burbuja es: 339,46 K.

## 1-5. EJERCICIOS

### 1-5.1. Representación de un equilibrio a partir de datos experimentales

E.

### 1-5.2. Equilibrio ternario con modelo ideal

Utilizando la ecuación de Riedel para la predicción de la presión de vapor y suponiendo el comportamiento de la mezcla de los gases y líquidos ideales, determine la temperatura del flash a 10 atm de una mezcla de n-butano (0,30), n-pentano (0,4) y n-hexano (0,3) así como la composición de ambas fases si la fracción vaporizada es igual 0,5.

Modelo de Riedel:

$$\text{Log}_{10}(P^{\text{sat}}) = -f_1(T_r) - (\alpha_c - 7)f_2(T_r)$$

$$f_1(T_r) = 0,118 f_3(T_r) - 7 \text{Log}_{10}(T_r)$$

$$f_2(T_r) = 0,0364 f_3(T_r) - \text{Log}_{10}(T_r)$$

$$f_3(T_r) = 36/T_r + 42 \text{Ln}(T_r) - 35 - T_r^6$$

$$\alpha_c = 7 + (\text{Log}_{10}(P_c) - f_1(T_r)) / f_2(T_r)$$

	P <sub>c</sub> (atm)	T <sub>c</sub> (K)
n-C <sub>4</sub>	37,5	425,2
n-C <sub>5</sub>	33,3	469,5
n-C <sub>6</sub>	29,9	507,3

Repita el mismo ejercicio utilizando ahora para la predicción del equilibrio el gráfico a continuación.



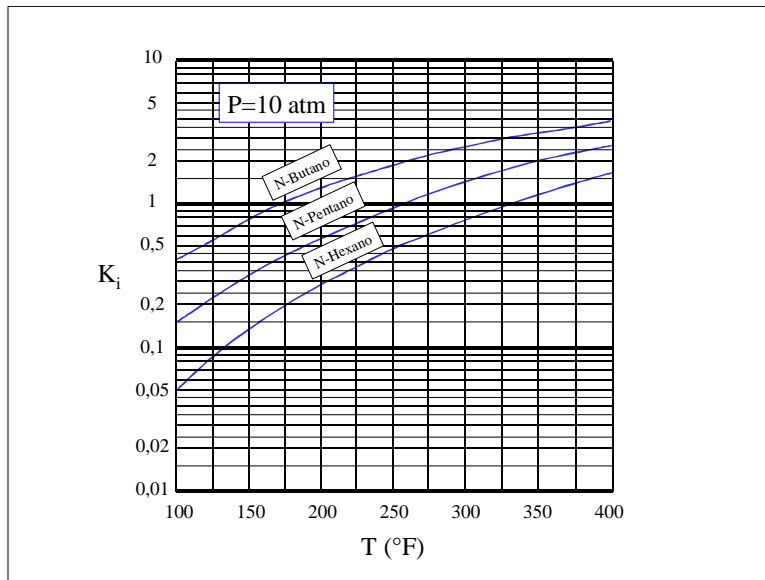


Figura 1-28 Coeficientes de distribución para el ejemplo I-5.XXX.

Si ahora se desea operar este tanque a una temperatura de 121,1 °C y produciendo una fracción vaporizada de 0,75, se pide, utilizando exclusivamente los datos gráficos de equilibrio entregados, obtener la presión de trabajo del tanque flash.

## **1-6. BIBLIOGRAFÍA**

<b>1-1. DEFINICIÓN DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO</b>	<b>1</b>
1-1.1. PRESIÓN	2
1-1.2. TEMPERATURA	2
1-1.3. POTENCIAL QUÍMICO	2
<b>1-2. EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR</b>	<b>3</b>
1-2.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUILIBRIO LV	4
1-2.1.1. <i>Mezclas binarias</i>	6
1-2.1.2. <i>Mezclas multicomponentes</i>	22
1-2.1.3. <i>Azeótropos</i>	27
1-2.2. RELACIONES EMPÍRICAS Y GRÁFICAS	31
1-2.2.1. <i>Expresiones para la volatilidad relativa</i>	31
1-2.2.2. <i>Polinomios tipo Redlich-Kyster para entalpías y temperatura</i>	32
1-2.2.3. <i>Diagramas de De Priester y de Scheibel &amp; Jenny</i>	33
1-2.2.4. <i>Diagramas de Maxwell</i>	36
1-2.2.5. <i>Diagramas de la GPSAA</i>	39
1-2.2.6. <i>Diagramas para mezclas</i>	42
1-2.2.7. <i>Diagramas de la entalpía</i>	44
1-2.3. RELACIONES TERMODINÁMICAS	46
1-2.3.1. <i>Cálculo del coeficiente de fugacidad</i>	46
1-2.3.2. <i>Cálculo del coeficiente de actividad</i>	50
1-2.4. CÁLCULO DEL EQUILIBRIO LV	54
1-2.4.1. <i>Punto de burbuja</i>	54
1-2.4.2. <i>Rocío</i>	61
1-2.4.3. <i>Flash</i>	63
1-2.5. DESCRIPCIÓN DIFERENCIAL DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR	66
<b>1-3. EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO</b>	<b>71</b>
1-3.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUILIBRIO LL TERNARIO	71
1-3.1.1. <i>Diagramas triangulares</i>	71

1-3.1.2. <i>Clasificación de los equilibrios</i>	74
1-3.1.3. <i>Otros diagramas</i>	76
1-3.2. RELACIONES EMPÍRICAS	76
1-3.3. RELACIONES TERMODINÁMICAS	77
<b>1-4. EJEMPLOS RESUELTOS</b>	<b>77</b>
1-4.1. REPRESENTACIÓN DE UN EQUILIBRIO A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES	77
1-4.2. PUNTO DE BURBUJA Y ROCÍO CON EL MODELO DE RAOULT	83
1-4.3. REPRESENTACIÓN DE UN EQUILIBRIO A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES	91
<b>1-5. EJERCICIOS</b>	<b>96</b>
1-5.1. REPRESENTACIÓN DE UN EQUILIBRIO A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES	96
1-5.2. EQUILIBRIO TERNARIO CON MODELO IDEAL	96
<b>1-6. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>98</b>