

TEMA 4

Cálculo del equilibrio líquido-vapor. Diagramas de equilibrio

OBJETIVOS

- Conocer las fuentes bibliográficas de datos de equilibrio líquido-vapor
- Conocer y entender los distintos diagramas de equilibrio
- Conocer los tipos de cálculo implicados en la resolución de problemas de equilibrio líquido-vapor, correlación de datos y predicción.



- "*Ingeniería Química 5. Transferencia de materia. 1ª p.*". E. Costa Novella. Vol.5, Ed. Alhambra Universidad, 1988.
- "*Separation Processes*". C.J. King. Ed. Mc. Graw Hill, Chemical Engineering Series, 2ª ed. Nueva York, 1988.
- "*Operaciones de Separación por etapas de equilibrio en Ingeniería Química*". E.J. Henley y J.D. Seader. Ed. Reverté, Barcelona, 1998-2000.
- "*Chemical Engineering. II. V. Unit Operations*". J.M. Coulson y J.F. Richardson. Ed. Reverté, Barcelona, 1979-1981.
- "*Termodinámica Molecular de los Equilibrios entre Fases*". Prausnitz, Lichtenthaler y Gomes de Azevedo, (2000).
- "*Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*". Smith, Van Ness y Abbott, (1997).
- "*Phase Equilibrium in Process Design*". Null, Harold R. Ed. Wiley Interscience, 1970.
- "*Multicomponent Distillation*". Holland, C.D., Prentice Hall. Englewood Cliff. Nueva Jersey, 1963.
- "*Distillation*". Van Winkle, Ed. McGraw Hill, Nueva York, 1968.
- "*Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide*". Renon, H., Asselineau, L., Cohen, G. y Rimbault, Technip, Paris, 1971.
- "*Introducción a las operaciones de separación. Cálculo por etapas de equilibrio*" A. Marcilla, Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1998. (Edición digital: <http://publicaciones.ua.es>)



REGLA DE LAS FASES

$$\mathbf{L=C+2-F}$$

Ley de equilibrio:

$$f(x_i, y_i, T, P)=0$$

Mezclas binarias: (C=2, F=2)

$$L=2$$

Tipos de diagramas

composición vs. temperatura

composición vs. presión

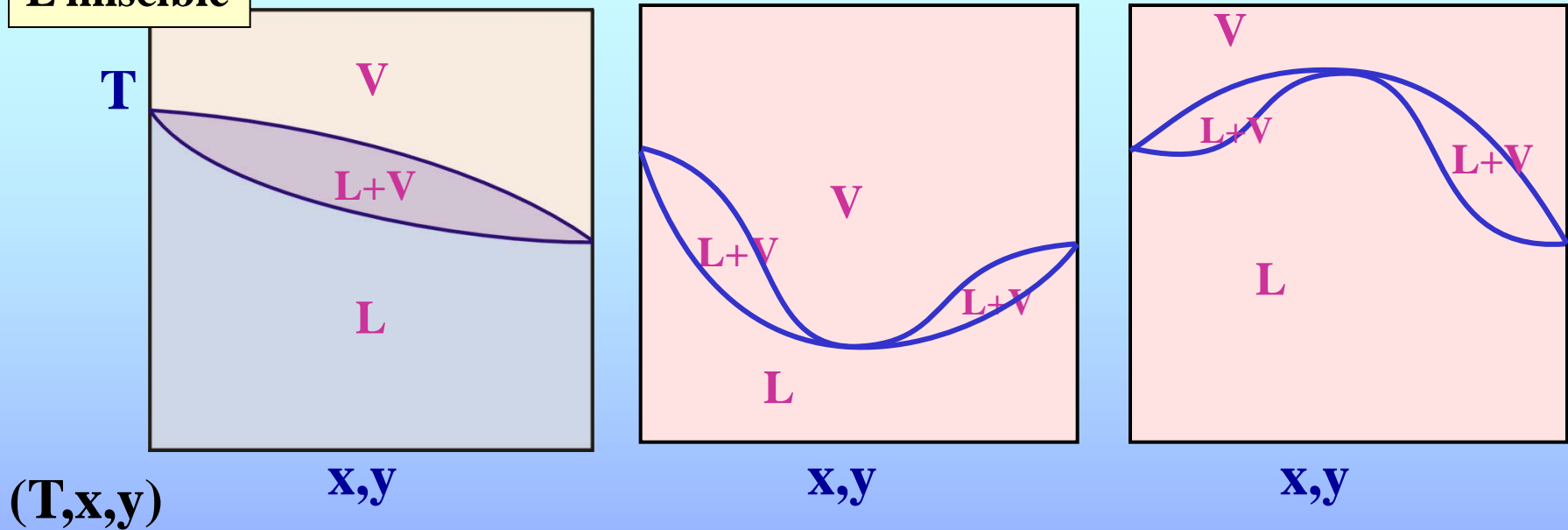
presión vs. temperatura

composición del vapor vs. composición del líquido

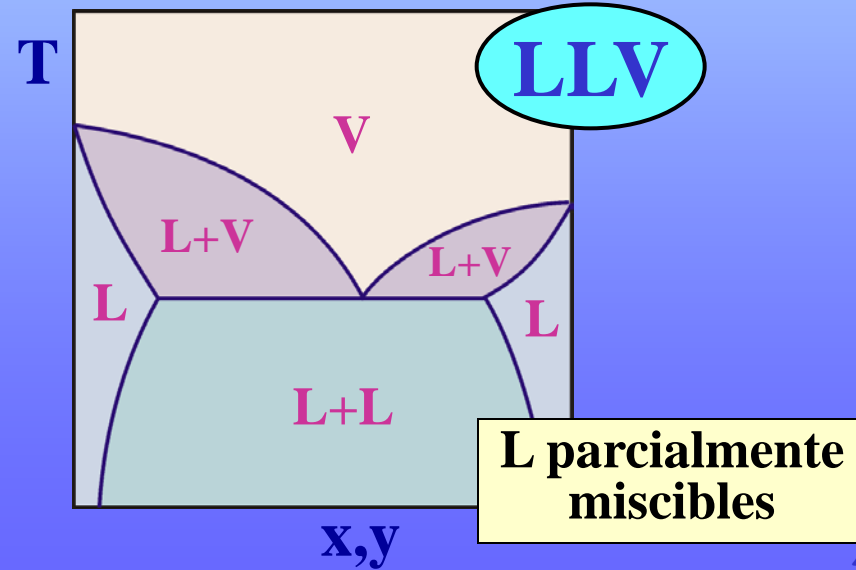
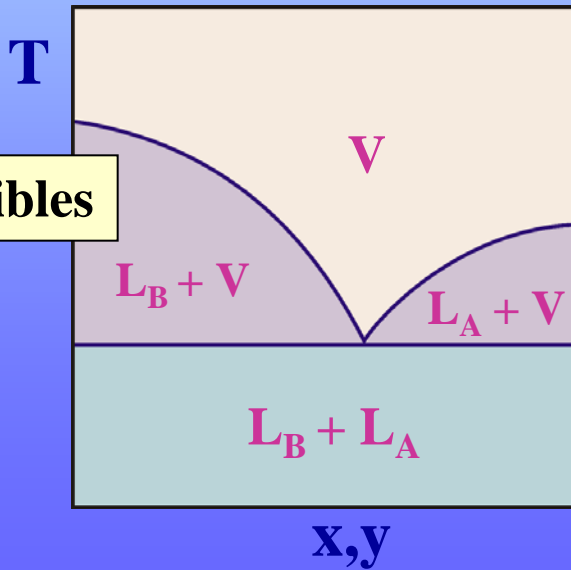


composición vs. temperatura

L miscible



L inmiscibles

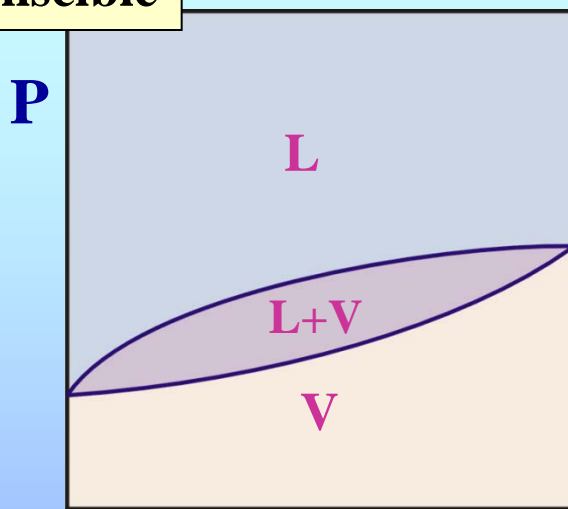


L parcialmente miscibles



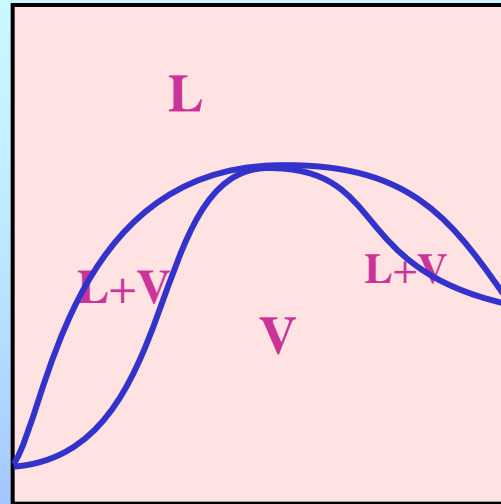
presión vs. composición

L miscible

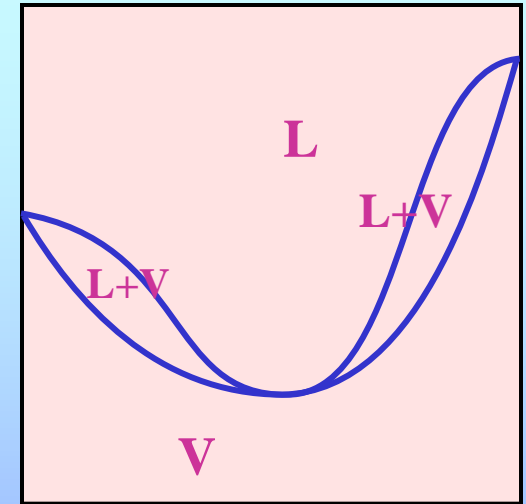


(P,x,y)

x,y

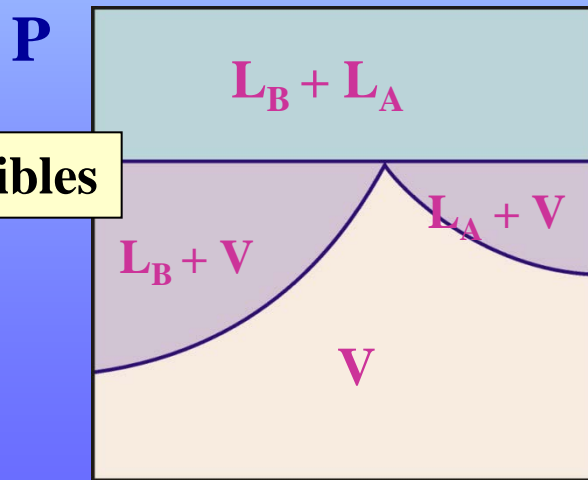


x,y

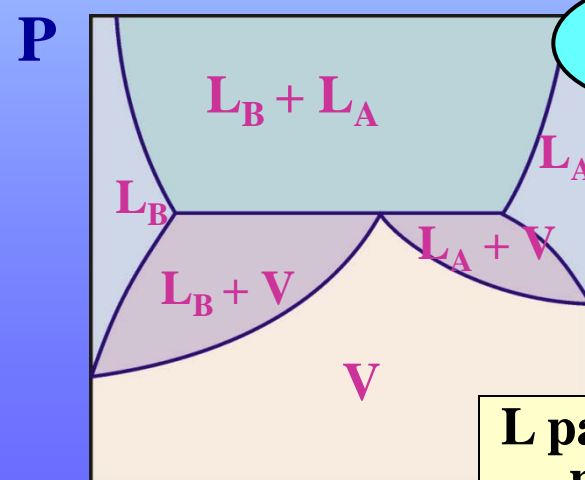


x,y

L inmiscibles



x,y



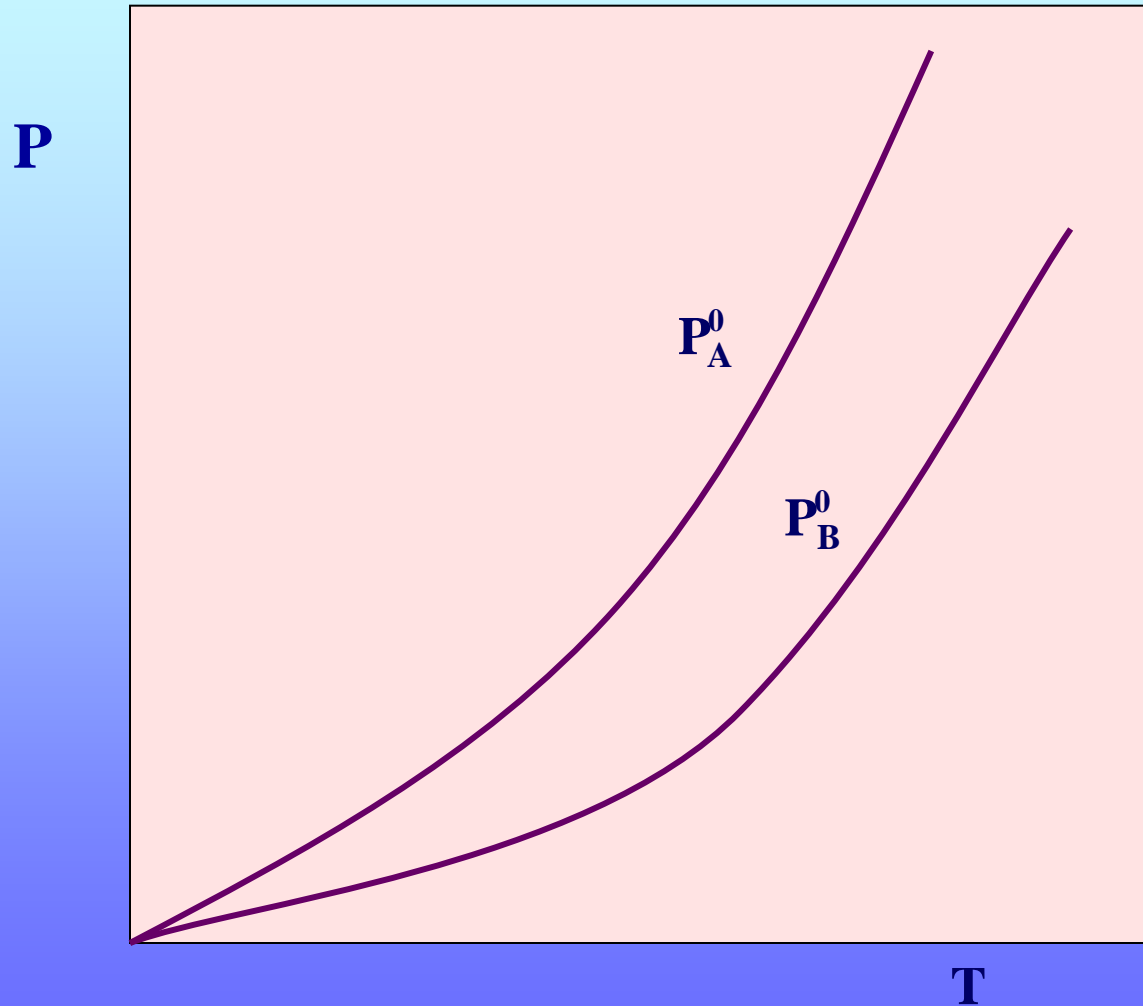
x,y

LLV

L parcialmente miscibles



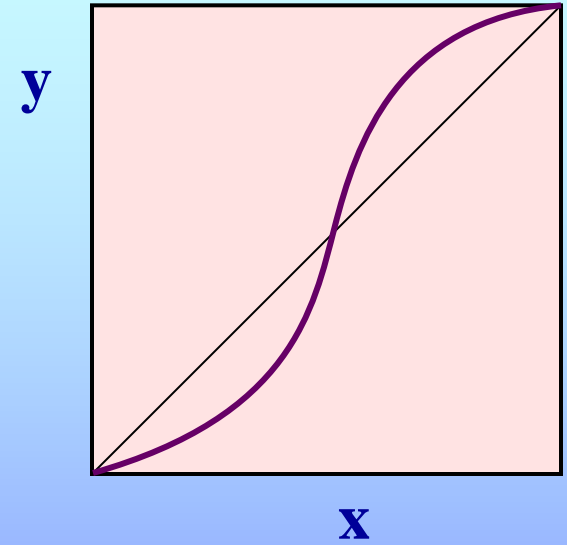
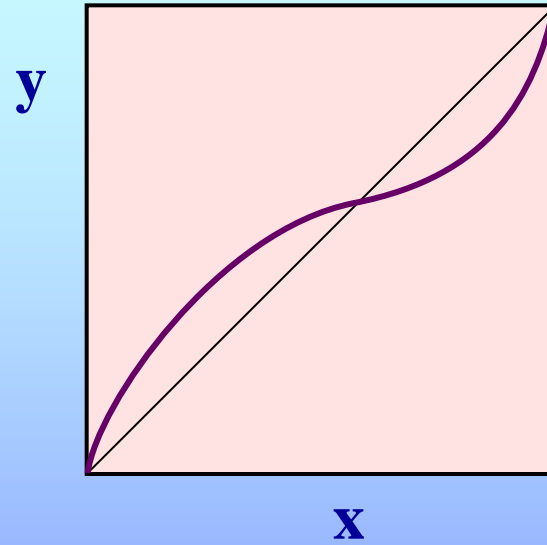
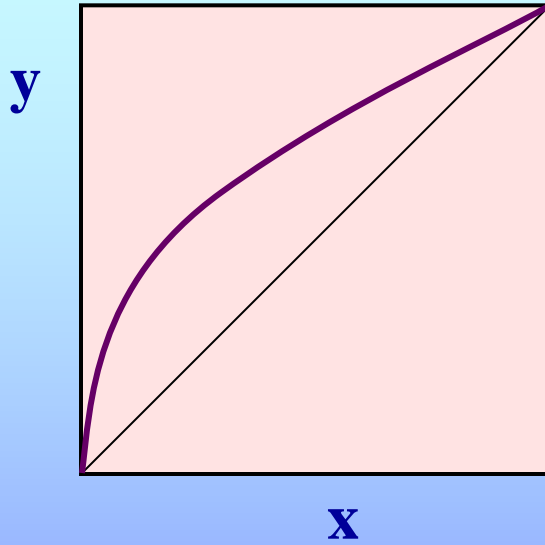
presión vs. temperatura



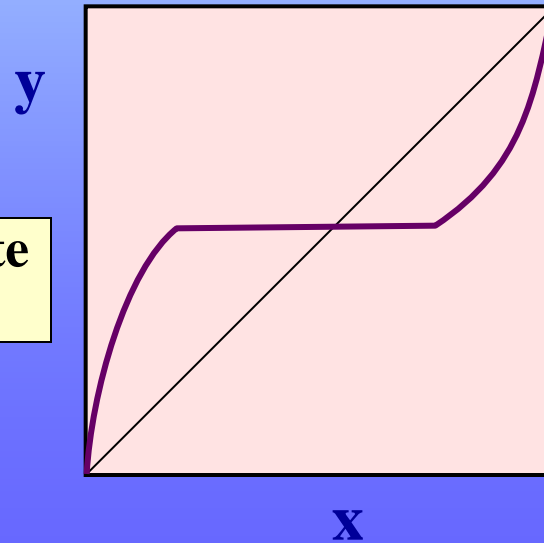


L miscible

composición del vapor vs. composición del líquido



L parcialmente miscibles

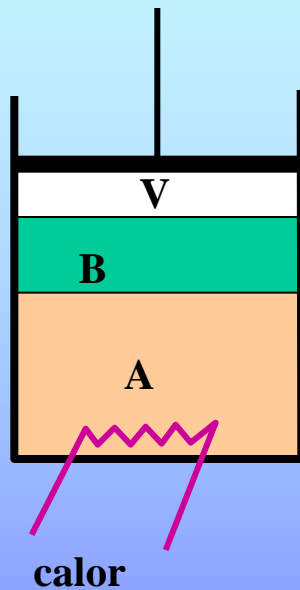




MEZCLAS INMISCIBLES. PROCESO DE EBULLICIÓN

Dos fases líquidas y una fase vapor, dos componentes

$$L=2+2-3=1$$



Cada componente se comporta como si estuviese solo. A una presión dada, siempre que estén presentes las dos fases líquidas, la mezcla hierve a una temperatura fija y la composición del vapor es también fija

$$P_A = P_A^0$$

$$P_B = P_B^0$$

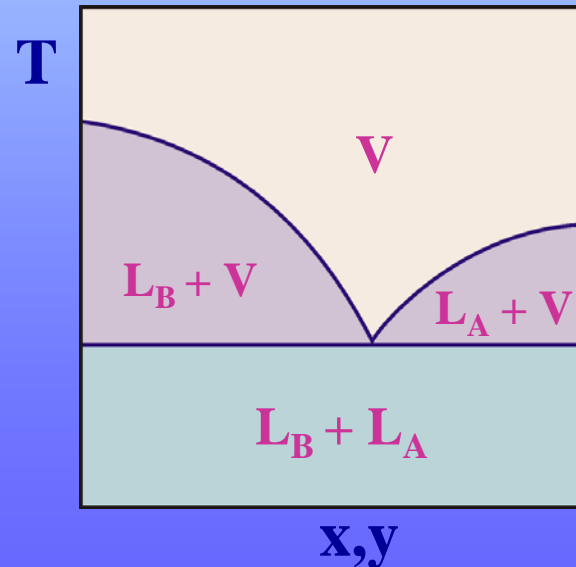
$$P = P_A^0 + P_B^0$$

$$y_B = 1 - y_A$$

$$y_A = 1 - y_B$$

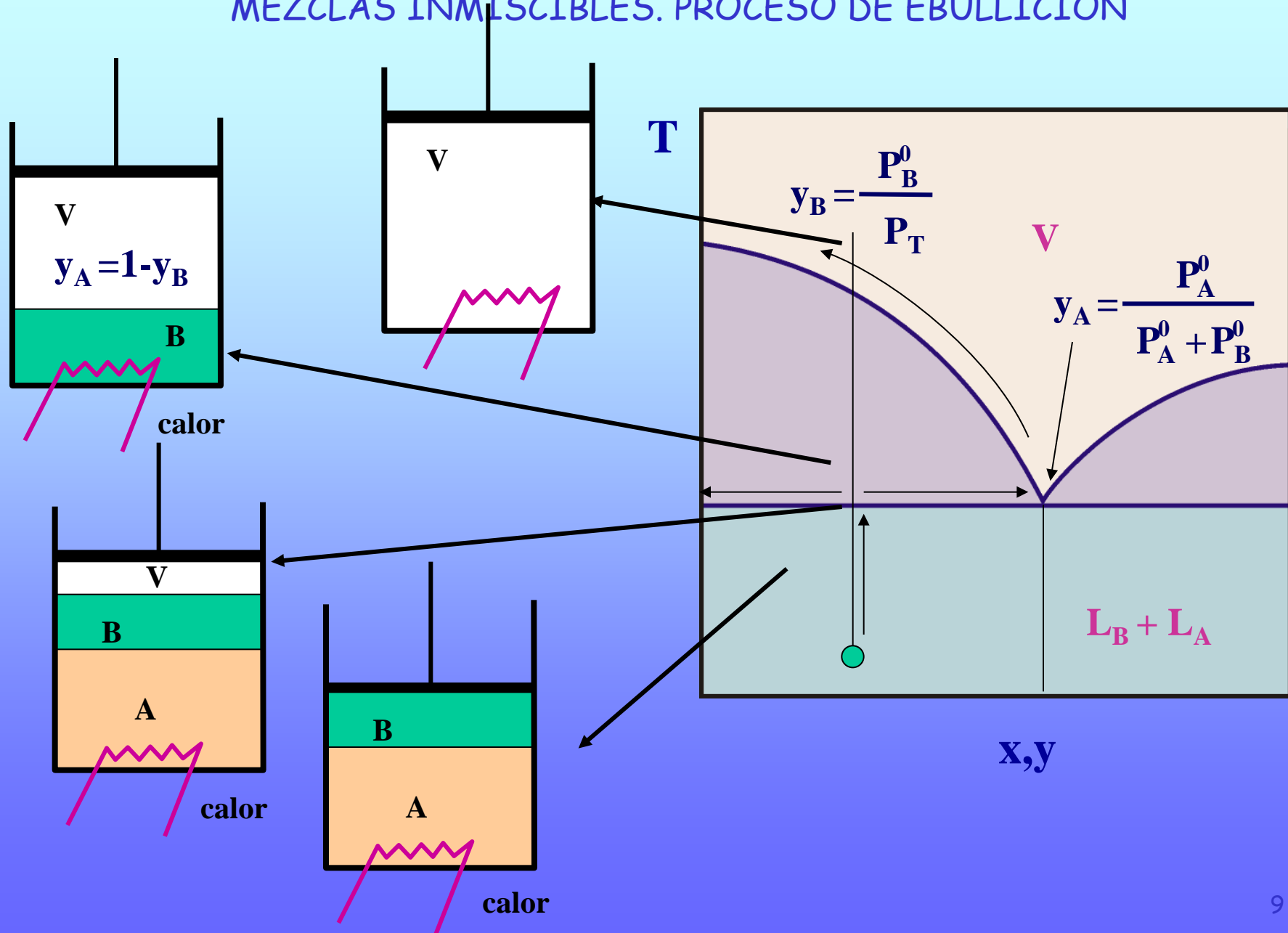
$$y_A = \frac{P_A^0}{P_A^0 + P_B^0}$$

$$y_B = \frac{P_B^0}{P_A^0 + P_B^0}$$



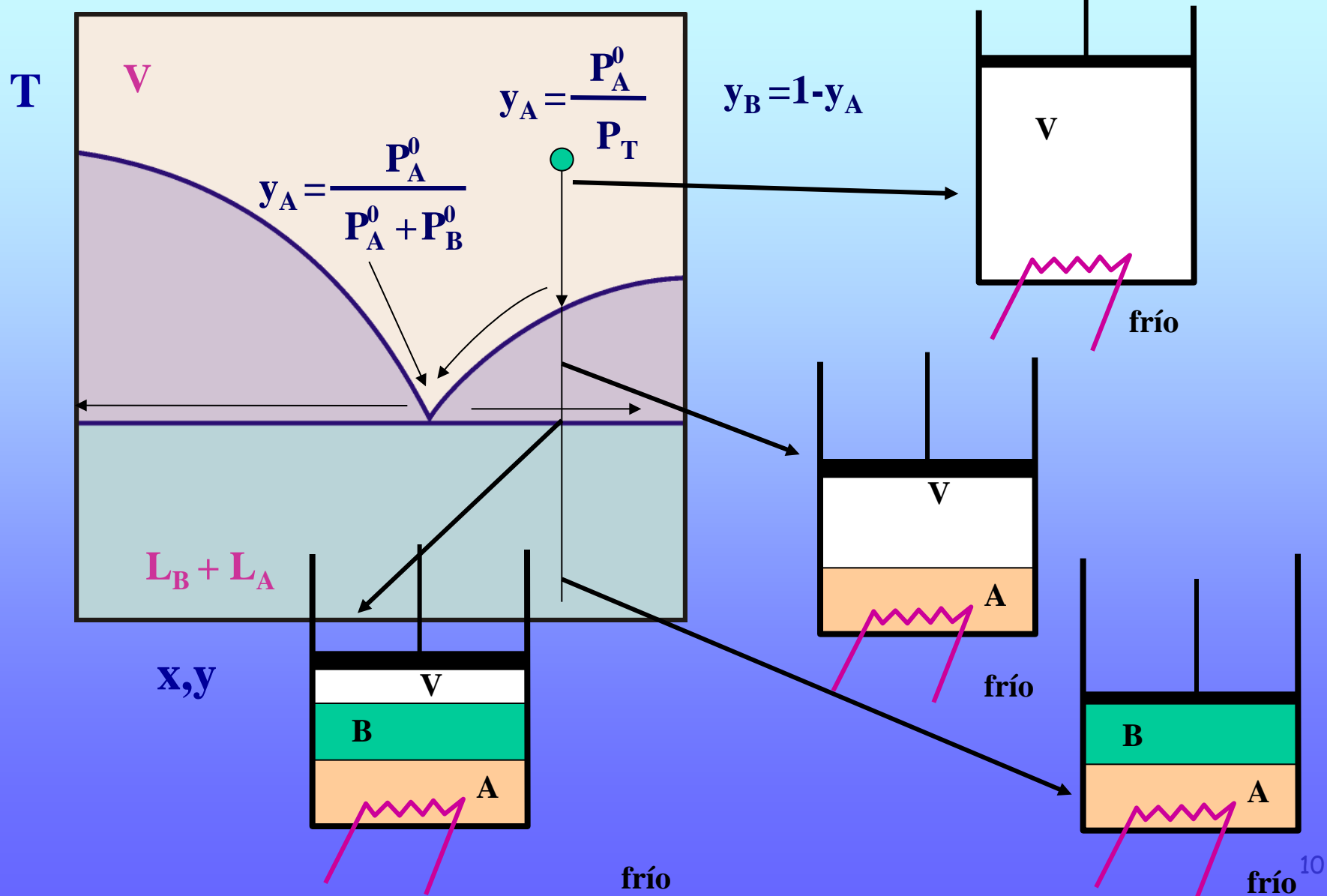


MEZCLAS INMISCIBLES. PROCESO DE EBULLICIÓN



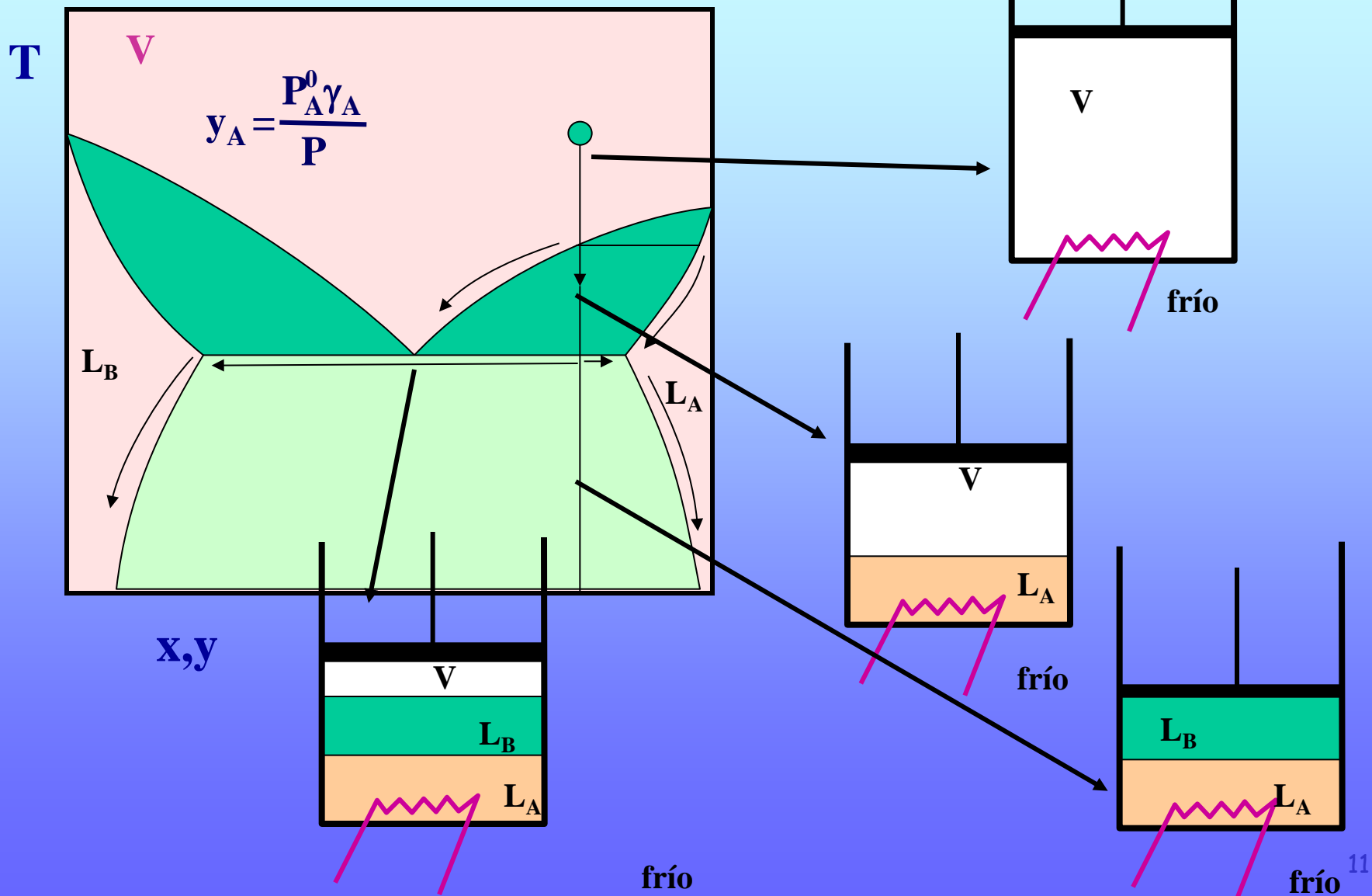


MEZCLAS INMISCIBLES. PROCESO DE CONDENSACIÓN



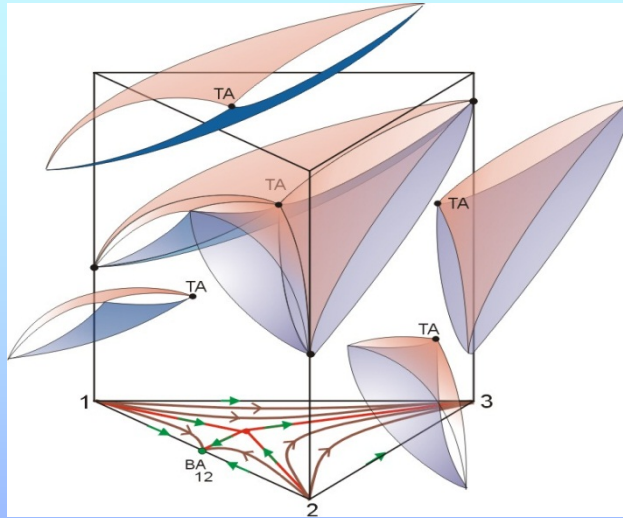


MEZCLAS PARCIALMENTE MISCIBLES.
PROCESO DE CONDENSACIÓN

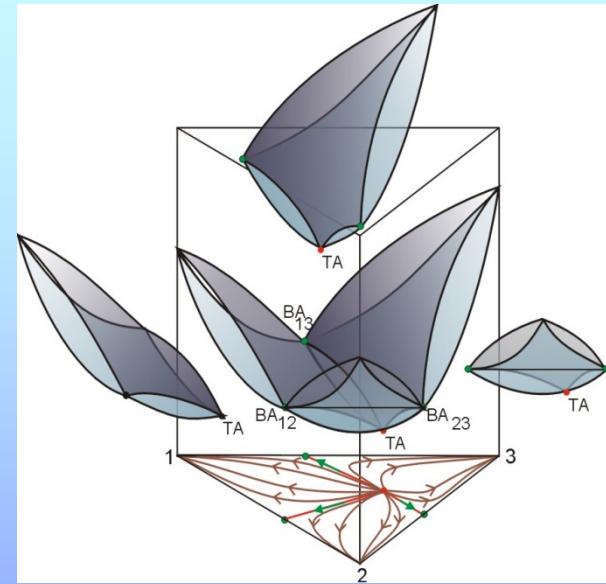




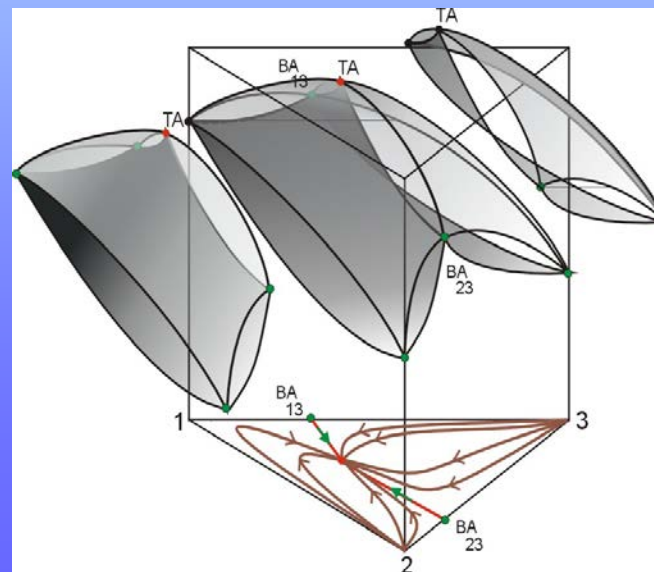
1 ABMax + 1AT silla



3 ABmin + 1AT min

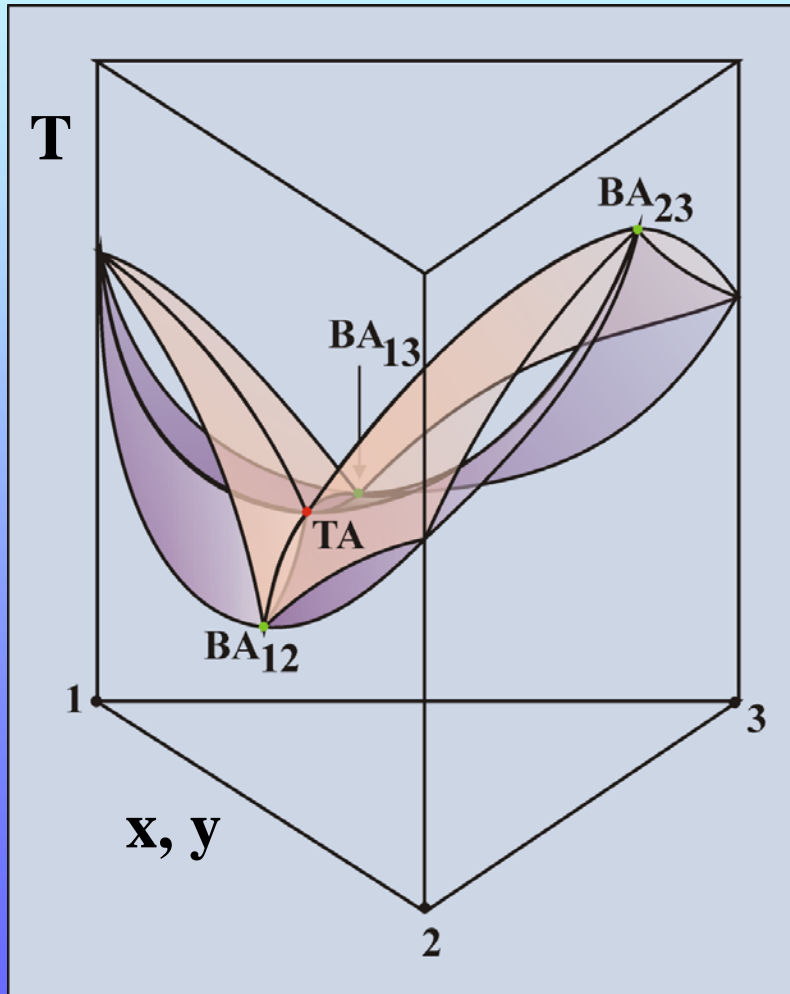


2 ABMax + 1AT Max

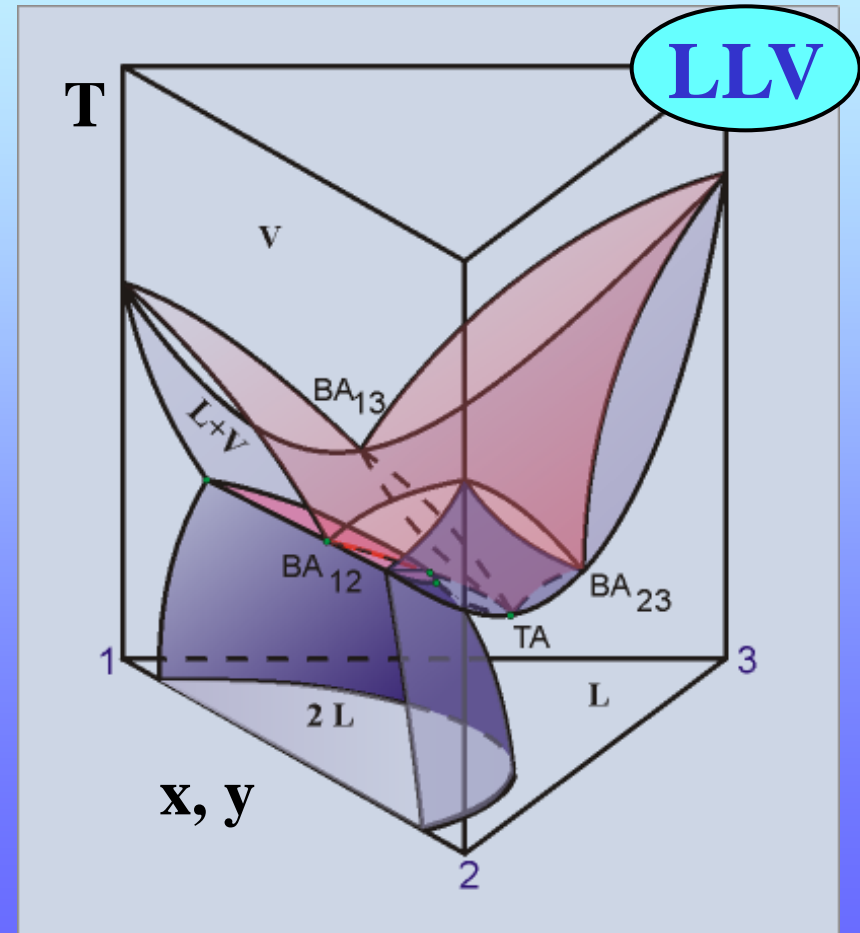




**3 azeótropos binarios homogéneos
1 azeótropo ternario homogéneo**

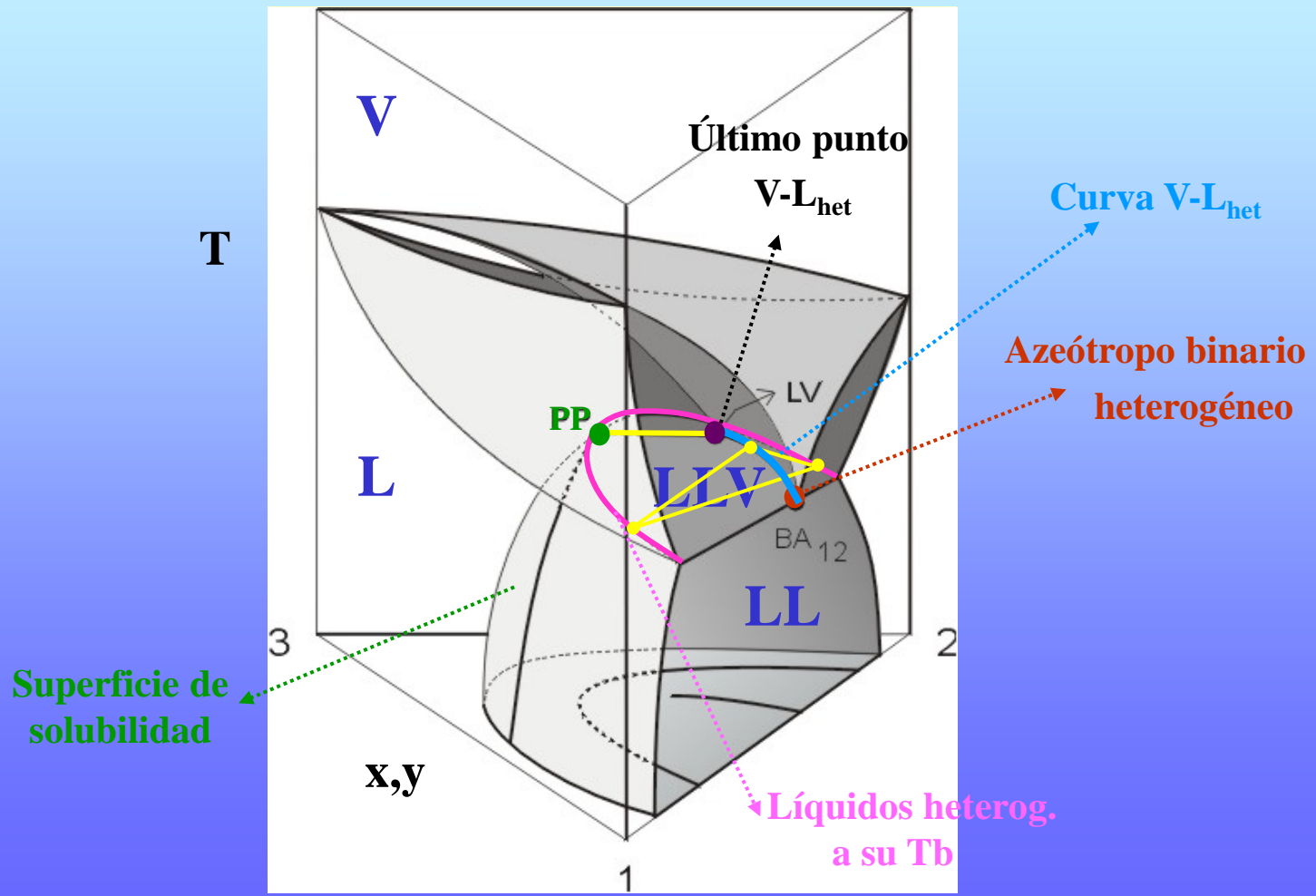


**2 azeótropos binarios homogéneos
1 azeótropo binario heterogéneo
1 azeótropo ternario homogéneo**





1 azeótropo binario heterogéneo
1 azeótropo ternario homogéneo





- Cálculo del Equilibrio L-V (L incompresible, V ideal y presiones moderadas) de un sistema binario A-B. Construcción del diagrama T-x-y

$$P \cdot y_A = P_A = x_A \cdot \gamma_A \cdot P_A^0$$

$$P \cdot y_B = P_B = x_B \cdot \gamma_B \cdot P_B^0 = (1 - x_A) \cdot \gamma_B \cdot P_B^0$$

2 ec. Con 2 incognitas: x_A, y_A

sumando $P_A + P_B = P = x_A \cdot \gamma_A \cdot P_A^0 + (1 - x_A) \cdot \gamma_B \cdot P_B^0$

despejando x_A : \longrightarrow

de la ecn. de eq.: \longrightarrow

V ideal

$$x_A = \frac{P - P_B^0 \cdot \gamma_B}{P_A^0 \cdot \gamma_A - P_B^0 \cdot \gamma_B}$$

$$y_A = \frac{P_A^0 \cdot \gamma_A \cdot x_A}{P}$$

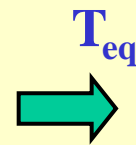
V y mezcla L ideales

$$x_A = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0}$$

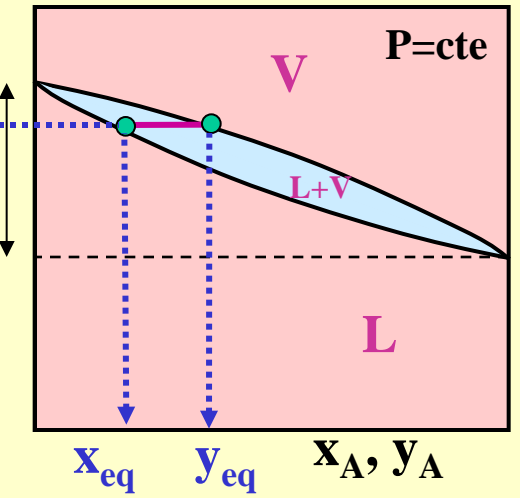
$$y_A = \frac{P_A^0 \cdot x_A}{P}$$

Esquema de operación para V y mezcla L ideales: T

Dado T $\xrightarrow{P_i^0(T)}$ P_A^0, P_B^0 $\xrightarrow{\text{ecuac.}}$ x_A, y_A



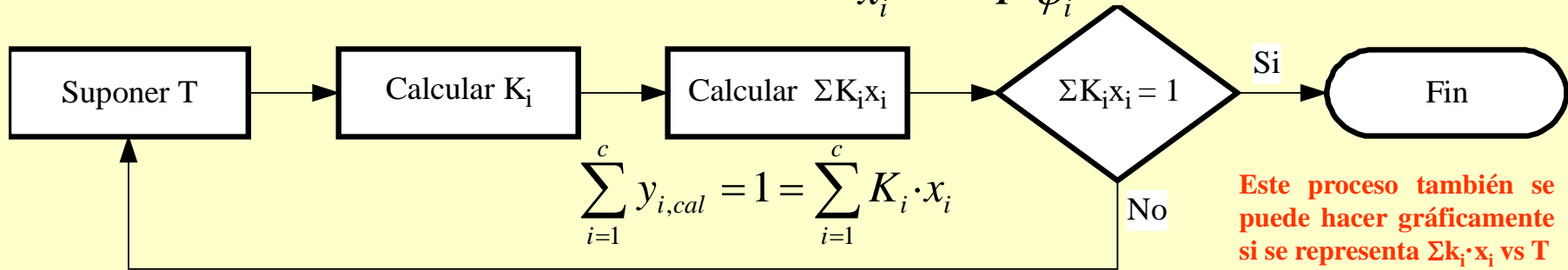
¡Cuidado con el rango de T en sistemas azeotrópicos (homogéneos o heterogéneos) de punto de ebullición máximo o mínimo!





Caso 2: Conocemos la cte. de equilibrio $K_i(T)$ o lo que es lo mismo la calculamos teniendo en cuenta la ecn. de equilibrio L-V (sistemas multicomponentes)

T de burbuja (x_i conocida) $\longrightarrow K_i(T) = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \cdot P_i^0(T)}{P \cdot \phi_i}; \quad y_{i,cal} = K_i(T) \cdot x_i$



Este proceso también se puede hacer gráficamente si se representa $\Sigma K_i \cdot x_i$ vs T

T de rocío (y_i conocida) $\longrightarrow \sum_{i=1}^c x_{i,cal} = 1 = \sum_{i=1}^c \frac{y_i}{K_i}$

$\sum_{i=1}^c \frac{y_i}{K_i} = 1$

Esquema similar a la T de burbuja, pero ahora:

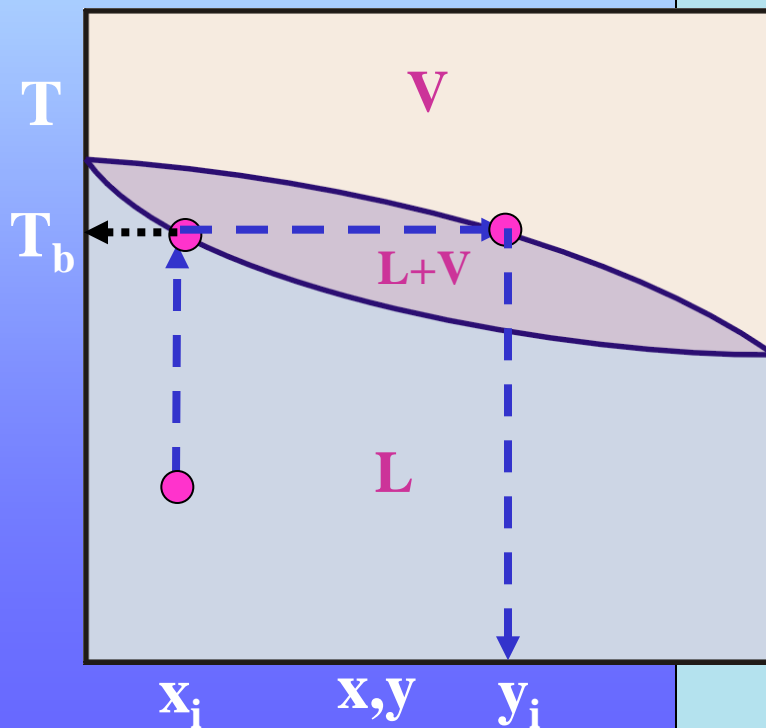
NOTA: Si la mezcla líquida es no ideal y no se conoce $K_i(T)$, el cálculo de T de rocío resulta mucho más complejo que el de T de burbuja ya que se conoce y_i , pero γ_i dependen de x_i , por lo que no sólo hay que suponer T, sino también x_i .

(idem T de burbuja si fase vapor es no ideal y no se conoce $K_i(T)$, ya que se conoce x_i , pero ϕ_i depende de y_i , por lo que no sólo hay que suponer T, sino también y_i .)

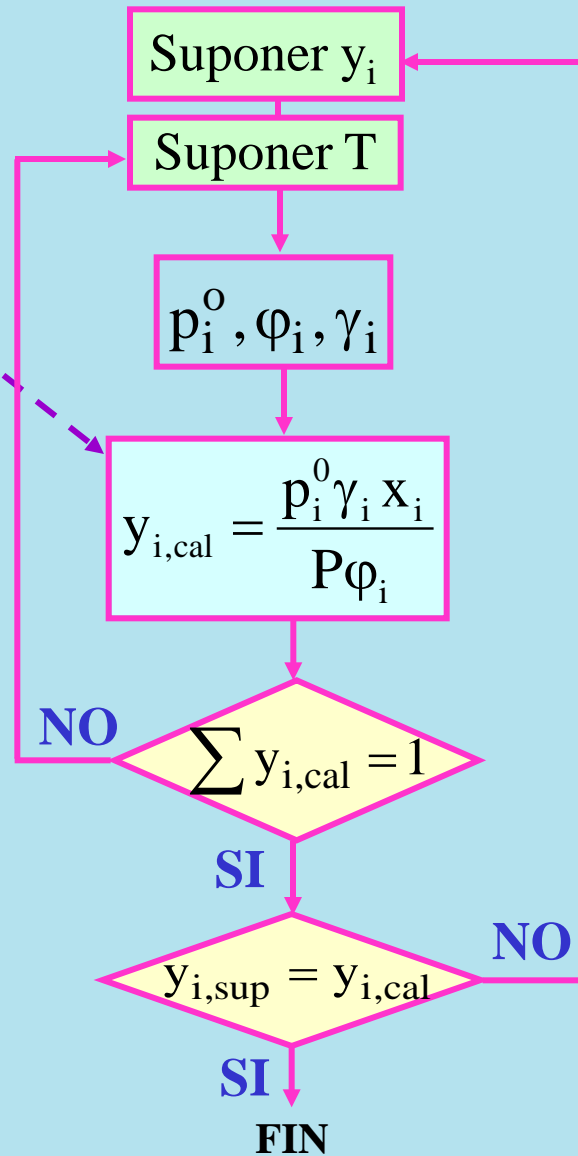
$$f_i^V = f_i^L$$

$$P y_i \phi_i = p_i^0(T) \gamma_i x_i$$

a P=cte.



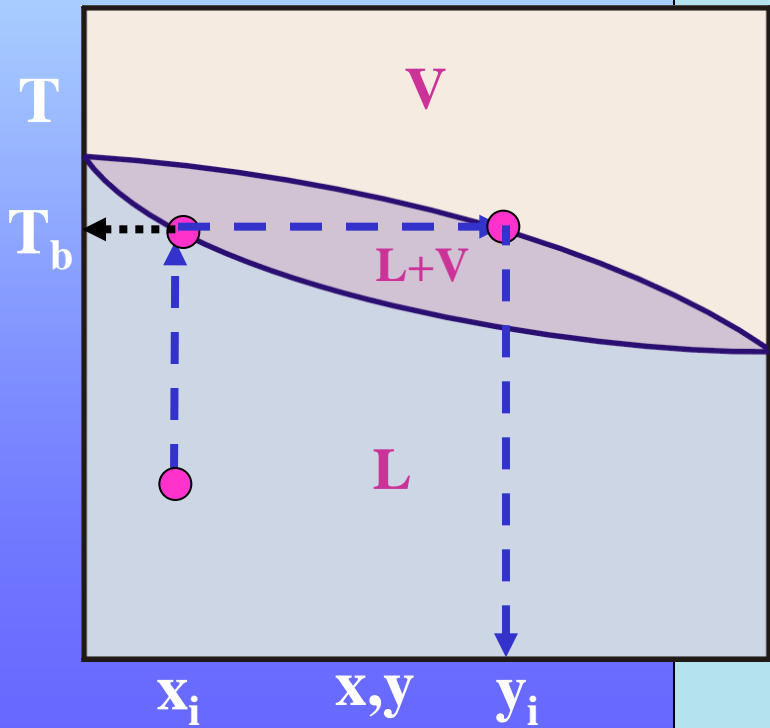
Cálculo de T de burbuja



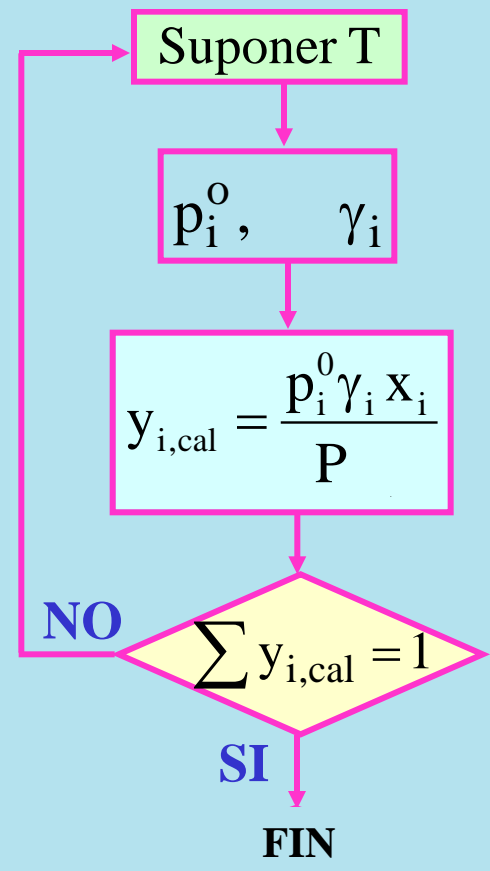


Fase V ideal y P moderadas

a P=cte.

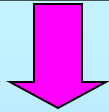


Cálculo de T de burbuja



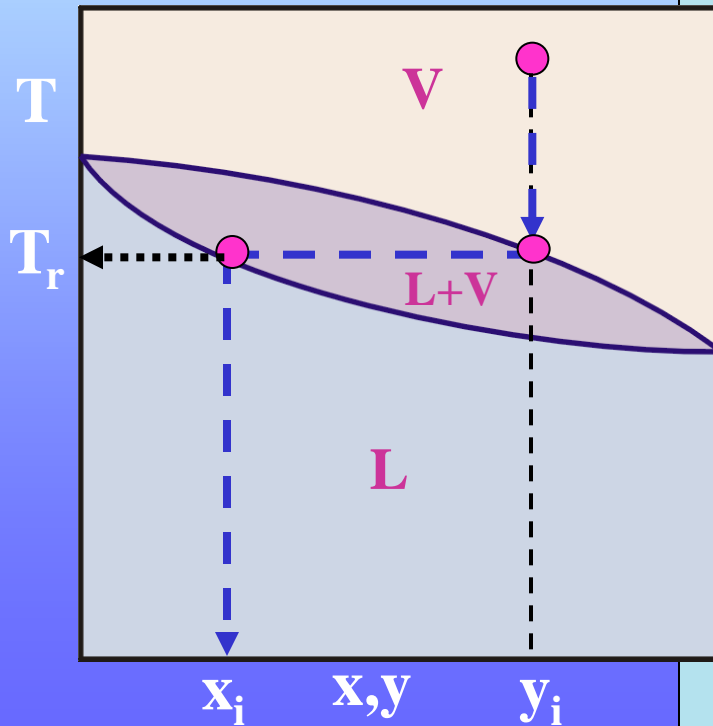


$$f_i^V = f_i^L$$

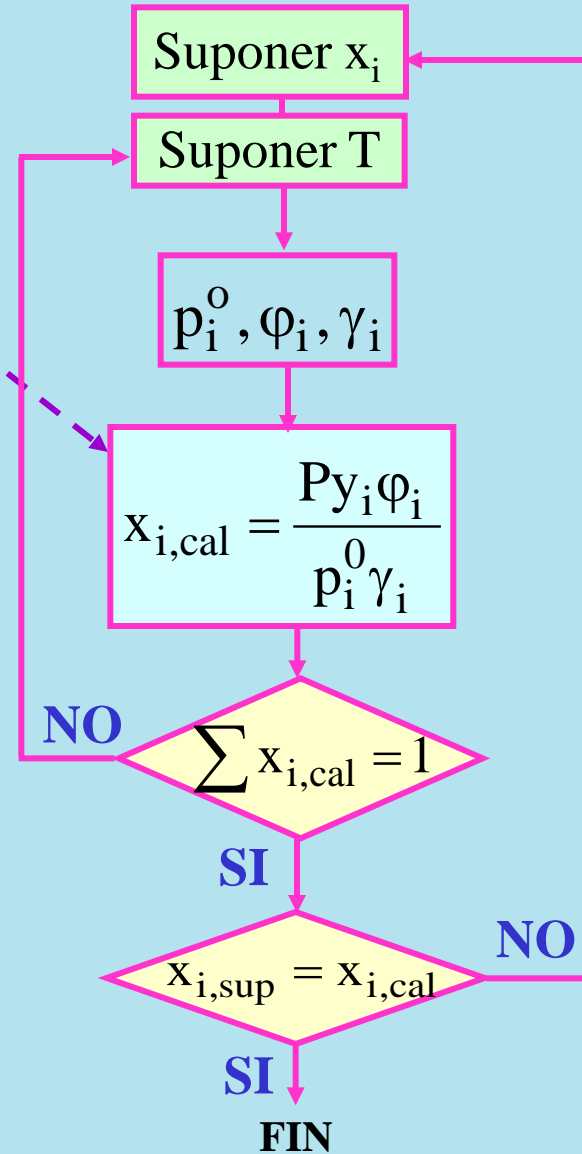


$$P y_i \phi_i = p_i^0(T) \gamma_i x_i$$

a P=cte.



Cálculo de T de rocío





● **Concepto de VOLATILIDAD**

Volatilidad absoluta de A (α_A): cociente entre la presión parcial del componente A en la fase gas y su fracción molar en la fase líquida.

$$\alpha_A = \frac{P_A}{x_A} = \frac{\gamma_A x_A P_A^0}{x_A} = \gamma_A P_A^0$$

Si A comp. puro o mezcla liq. ideal $\rightarrow \alpha_A = P_A^0$ la volatilidad de A coincide con su presión de vapor a T

Volatilidad relativa de A respecto a B (α_{AB}): cociente entre las volatilidades absolutas de A y B.

$$\alpha_{AB} = \frac{\alpha_A}{\alpha_B} = \frac{P_A / x_A}{P_B / x_B} = \frac{P_A^0 \cdot \gamma_A}{P_B^0 \cdot \gamma_B} = \frac{P \cdot y_A / x_A}{P \cdot y_B / x_B} = \frac{K_A}{K_B}$$

Si mezcla L ideal $\rightarrow \alpha_{AB} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$

Influencia de la volatilidad sobre el equilibrio: aplicamos la ecuación de equilibrio a cada uno de los componentes de una mezcla binaria y luego dividimos y sustituimos la definición de volatilidad relativa.

$$\left. \begin{aligned} P y_A &= \gamma_A P_A^0 x_A \\ P y_B &= \gamma_B P_B^0 x_B \end{aligned} \right\} \frac{y_A}{y_B} = \frac{\gamma_A P_A^0 x_A}{\gamma_B P_B^0 x_B} \rightarrow \frac{y_A}{y_B} = \alpha_{AB} \frac{x_A}{x_B}$$

si $\alpha_{AB} \gg 1$ $\frac{y_A}{y_B} \gg \frac{x_A}{x_B}$ *Separable por destilación*
 si $\alpha_{AB} \approx 1$ *Separación difícil*
 si $\alpha_{AB} = 1$ *Separación imposible por destilación simple (azeótropos)*



● **Cálculo del equilibrio con ayuda de la volatilidad relativa (sistemas binarios):**

$$\alpha_{AB} = \frac{\alpha_A}{\alpha_B} = \frac{P_A / x_A}{P_B / x_B} = \frac{P_A^0 \cdot \gamma_A}{P_B^0 \cdot \gamma_B} = \frac{P \cdot y_A / x_A}{P \cdot y_B / x_B} = \frac{K_A}{K_B}$$

dando valores a x_i se obtiene y_i

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha_{AB} \cdot \frac{x_A}{x_B} \quad \rightarrow \quad \frac{y_A}{1 - y_A} = \alpha_{AB} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A} \quad \rightarrow$$

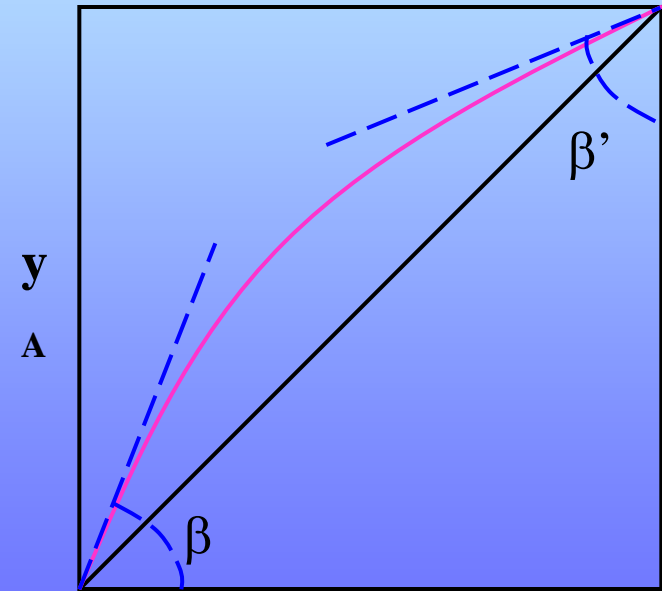
$$y_A = \frac{\alpha_{AB} \cdot x_A}{1 + x_A \cdot (\alpha_{AB} - 1)}$$

Si derivamos respecto x_A :

$$\frac{dy_A}{dx_A} = \frac{\alpha_{AB} \cdot [1 + x_A \cdot (\alpha_{AB} - 1)] - \alpha_{AB} \cdot x_A \cdot (\alpha_{AB} - 1)}{[1 + x_A \cdot (\alpha_{AB} - 1)]^2}$$

Si $x_A = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{dy_A}{dx_A} = \alpha_{AB} = \text{tg } \beta$

Si $x_A = 1 \quad \rightarrow \quad \frac{dy_A}{dx_A} = \frac{1}{\alpha_{AB}} = \text{tg } \beta'$



en muchas ocasiones la variación de la volatilidad relativa con T y composición es pequeña por lo que puede utilizarse una **volatilidad relativa media** en todo el diagrama (α_{mAB})

Además, la simetría de la curva de equilibrio indica:
 -Constancia en el valor de la volatilidad relativa media.
 -Idealidad del vapor.



● **CÁLCULO ANALÍTICO de la T de BURBUJA y de ROCÍO**

Caso 1: Conocemos la volatilidad relativa media (Mezcla binaria; fase V ideal)

Datos: α_{AB} , P, x_A (si Tburbuja) o y_A (si Trocío), función $P_B^0(T)$

T de burbuja (conocida x_A se despeja y_A y se opera)

$$y_A = \frac{x_A \cdot \alpha_{mAB}}{x_A \cdot \alpha_{mAB} + x_B} \rightarrow x_A \cdot \alpha_{mAB} + x_B = \alpha_{mAB} \cdot \frac{x_A}{y_A} = \alpha_{mAB} \cdot \frac{P}{P_A^0} = \frac{P}{P_B^0}$$

$P_i^0(T)$

↓
→ T burbuja

T de rocío (conocida y_A se despeja x_A y se opera)

$$x_A = \frac{y_A}{\alpha_{mAB} - y_A \cdot \alpha_{mAB} + y_A} \rightarrow y_B + \frac{y_A}{\alpha_{mAB}} = \frac{y_A}{x_A \cdot \alpha_{mAB}} = \frac{P_B^0}{P}$$

$P_i^0(T)$

→ T rocío



- **Cálculo del equilibrio con ayuda de la volatilidad relativa media (sistemas multicomponentes):**

$$\alpha_{ir} = \frac{\alpha_i}{\alpha_r} = \frac{P_i / x_i}{P_r / x_r} = \frac{P_i^0 \cdot \gamma_i}{P_r^0 \cdot \gamma_r} = \frac{P \cdot y_i / x_i}{P \cdot y_r / x_r} = \frac{K_i}{K_r}$$

$$y_i = K_i \cdot x_i = \alpha_{ir} \cdot K_r \cdot x_i \quad \rightarrow \quad \sum_{i=1}^c y_i = 1 = \sum_{i=1}^c \alpha_{ir} \cdot K_r \cdot x_i = K_r \cdot \sum_{i=1}^c \alpha_{ir} \cdot x_i$$

$$K_r = \frac{1}{\sum_{i=1}^c \alpha_{ir} \cdot x_i}$$



$$y_i = \frac{\alpha_{ir} \cdot x_i}{\sum_{i=1}^c \alpha_{ir} \cdot x_i}$$



Caso 1B: Conocemos la volatilidad relativa media (sistemas multicomponentes)

Cálculo Temperatura burbuja (x_i conocida)

$$\alpha_{ir} = \frac{\alpha_i}{\alpha_r} = \frac{P_i / x_i}{P_r / x_r} = \frac{P_i^0}{P_r^0} = \frac{P \cdot y_i / x_i}{P \cdot y_r / x_r} = \frac{K_i}{K_r} \quad \rightarrow \quad y_{i,cal} = K_i \cdot x_i = \alpha_{ir} \cdot K_r \cdot x_i$$

$$\sum_{i=1}^c y_{i,cal} = 1 = \sum_{i=1}^c \alpha_{ir} \cdot K_r \cdot x_i = K_r \cdot \sum_{i=1}^c \alpha_{ir} \cdot x_i \quad \rightarrow \quad \frac{1}{K_r(T)} - \sum_{i=1}^c \alpha_{ir} \cdot x_i = 0$$

T burbuja

Cálculo Temperatura rocío (y_i conocida)

$$x_{i,cal} = \frac{K_i}{y_i} = \frac{\alpha_{ir} \cdot K_r}{y_i} \quad \rightarrow \quad \sum_{i=1}^c x_{i,cal} = 1 = \sum_{i=1}^c \frac{\alpha_{ir} \cdot K_r}{y_i} = K_r \cdot \sum_{i=1}^c \frac{\alpha_{ir}}{y_i}$$

$$K_r(T) - \frac{1}{\sum_{i=1}^c \frac{\alpha_{ir}}{y_i}} = 0$$

T rocío



EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

ENTALPÍA LIBRE DE MEZCLA DEL LÍQUIDO
EN FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN.

Por definición:

$$G^{ML} = \sum_{i=1}^c x_i \mu_i^L$$

$$\mu_i^L = \mu_i^{0L} + RT \ln(x_i \gamma_i^L)$$

$$\frac{G^{ML}}{RT} = \frac{\sum_{i=1}^c x_i \mu_i^{0L}}{RT} + \sum_{i=1}^c x_i \ln(x_i \gamma_i^L)$$

Si tomamos como referencia el líquido, y restamos

$$\frac{\sum_{i=1}^c x_i \mu_i^{0L}}{RT}$$

a G^{ML}/RT , podemos escribir

$$\frac{G^{ML}}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \ln \gamma_i x_i$$



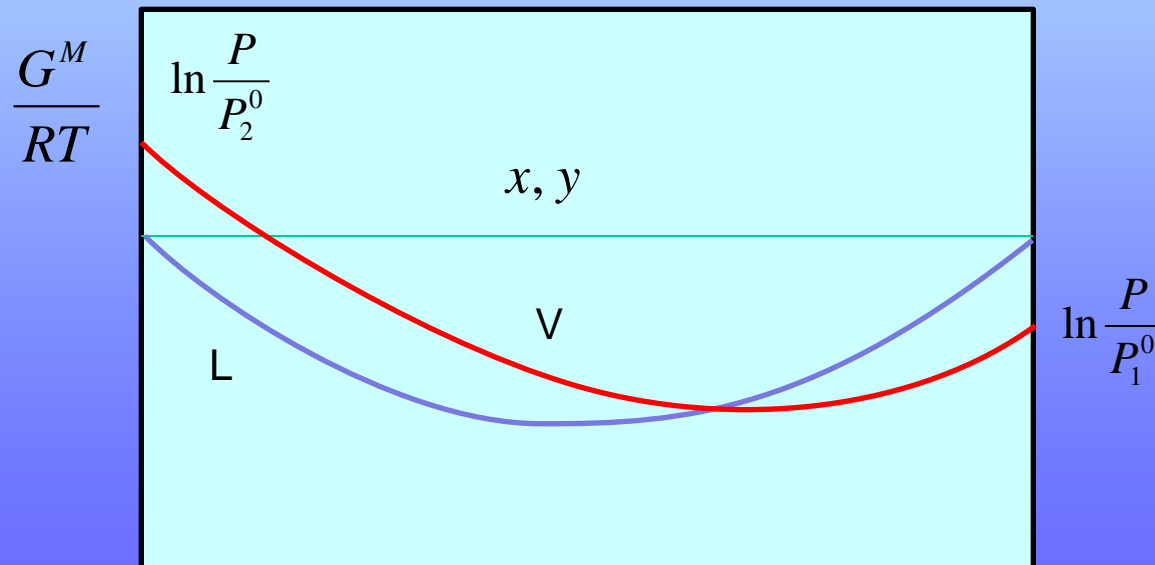
EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

ENTALPÍA LIBRE DE MEZCLA DEL LÍQUIDO
EN FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN

$$\frac{G^{ML}}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \ln \gamma_i x_i$$

ENTALPÍA LIBRE DE MEZCLA DEL VAPOR
EN FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN

$$\frac{G^{MV}}{RT} = \sum_{i=1}^c y_i \ln \frac{Py_i}{P_i^0}$$





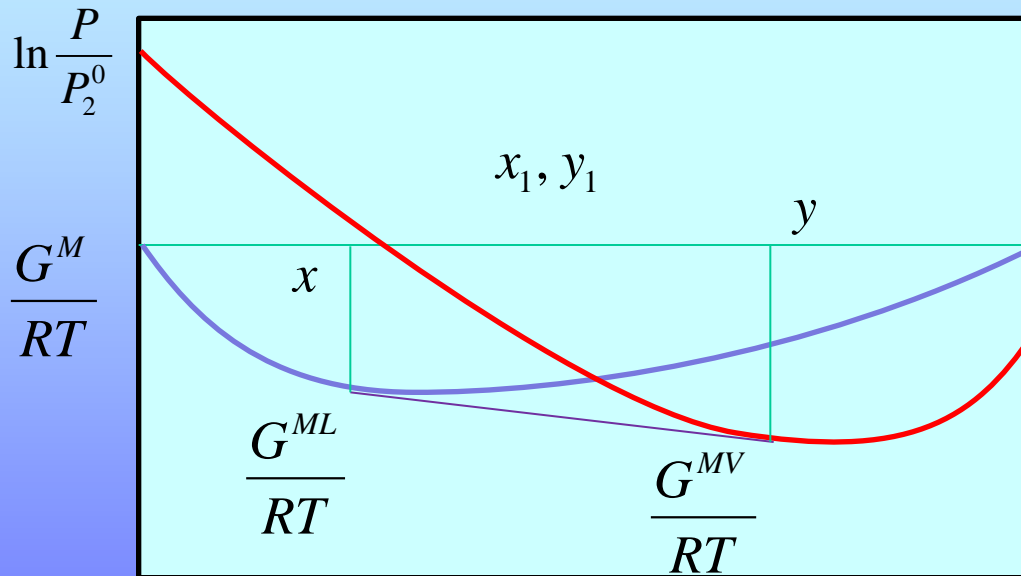
La condición de equilibrio es

$$f_i^L = f_i^V$$

Vapor ideal

$$P_i^0 \gamma_i x_i = P y_i$$

Si utilizamos el test de la mínima tangente común encontramos:



La pendiente de la recta es:

$$m = \frac{\frac{G^{MV}}{RT} - \frac{G^{ML}}{RT}}{y - x} = \left(\frac{d(G^{MV} / RT)}{dy} \right)_y = \left(\frac{d(G^{ML} / RT)}{dx} \right)_x$$



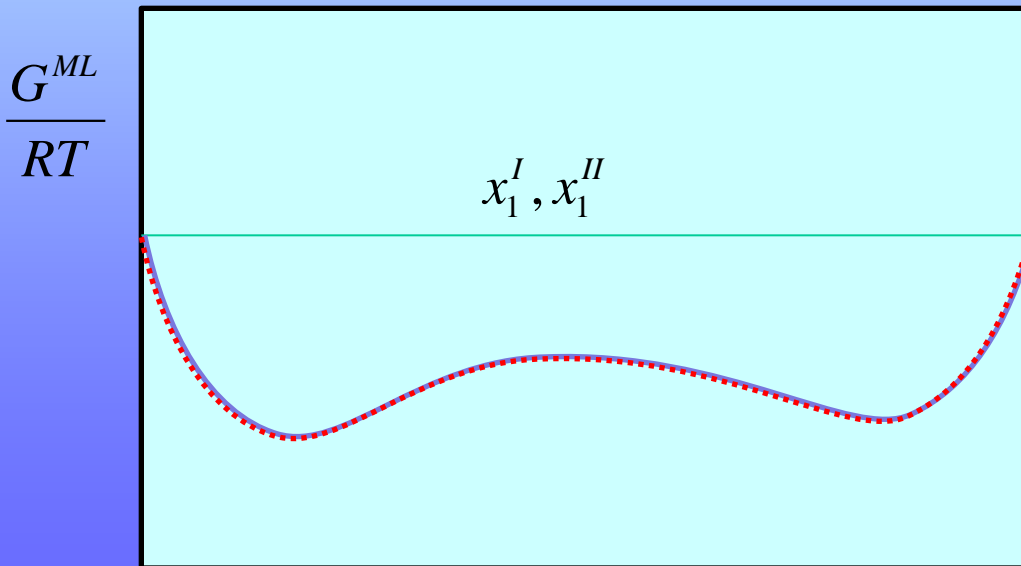
EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO. AMBAS FASES TENDRÁN LA MISMA EXPRESIÓN PARA GML

ENTALPÍA LIBRE DE MEZCLA DEL LÍQUIDO I
EN FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN

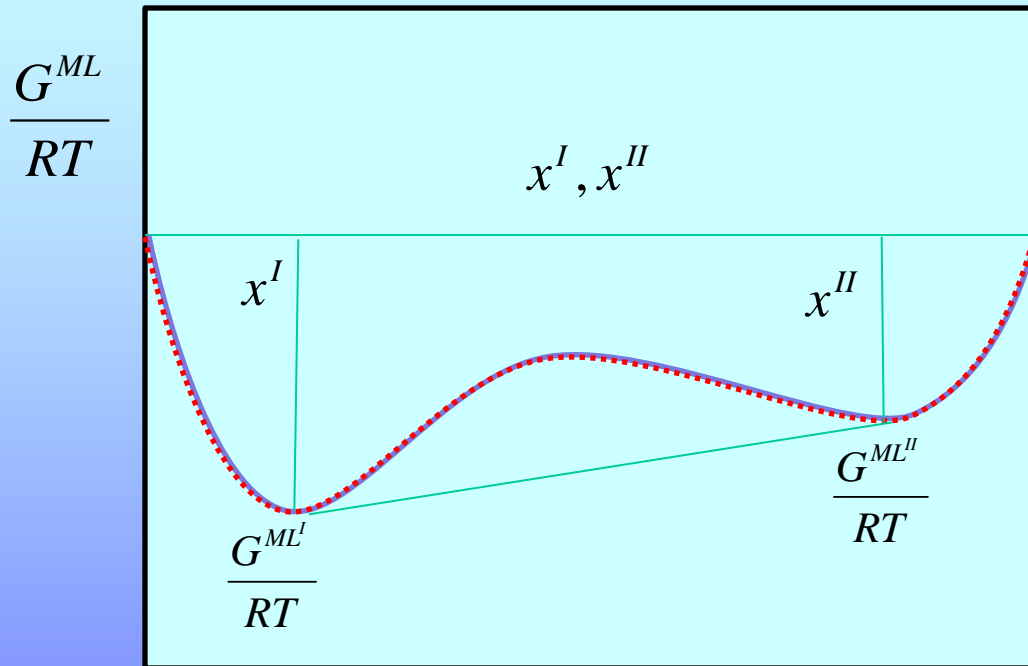
$$\frac{G^{ML^I}}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i^I \ln \gamma_i^I x_i^I$$

ENTALPÍA LIBRE DE MEZCLA DEL LÍQUIDO II
EN FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN

$$\frac{G^{ML^{II}}}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i^{II} \ln \gamma_i^{II} x_i^{II}$$



AMBAS CURVAS COINCIDEN Y
Si tomamos como referencia el líquido,
 $G^{ML}/RT=0$
En $x=1$ Y $x=0$



$$m = \frac{\frac{G^{ML^{II}}}{RT} - \frac{G^{ML^I}}{RT}}{x^{II} - x^I} = \left(\frac{d(G^{ML^{II}} / RT)}{dx^{II}} \right)_{x^{II}} = \left(\frac{d(G^{ML^I} / RT)}{dx^I} \right)_{x^I}$$