SISTEMAS GAS - LIQUIDO

Capítulo III

Curso: Fisicoquímica para Ingenieros

Prof. Silvia Margarita Calderón, PhD

Departamento de Química Industrial y Aplicada

Contenido

- BINARIOS IDEALES. Diagramas P vs. X, T vs. X y Y vs. X. Destilación simple y fraccionada. Regla de la palanca.
- BINARIOS REALES Y AZEOTROPOS. Coeficiente de actividad y su relación con la energía libre de exceso. Valores reales. Determinación, fuentes y usos. Expresiones empíricas de Van Laar y Margules. Diagramas P vs. X, T vs. X y Y vs. X con azeótropos. El separador azeotrópico. Azeótropos con lagunas de miscibilidad. Recuperación de solventes. Destilación por arrastre con vapor.
- MULTICOMPONENTES. Tratamiento general del equilibrio Gas-Líquido en sistemas multicomponentes. Tratamiento Flash usando monogramas de Ki.

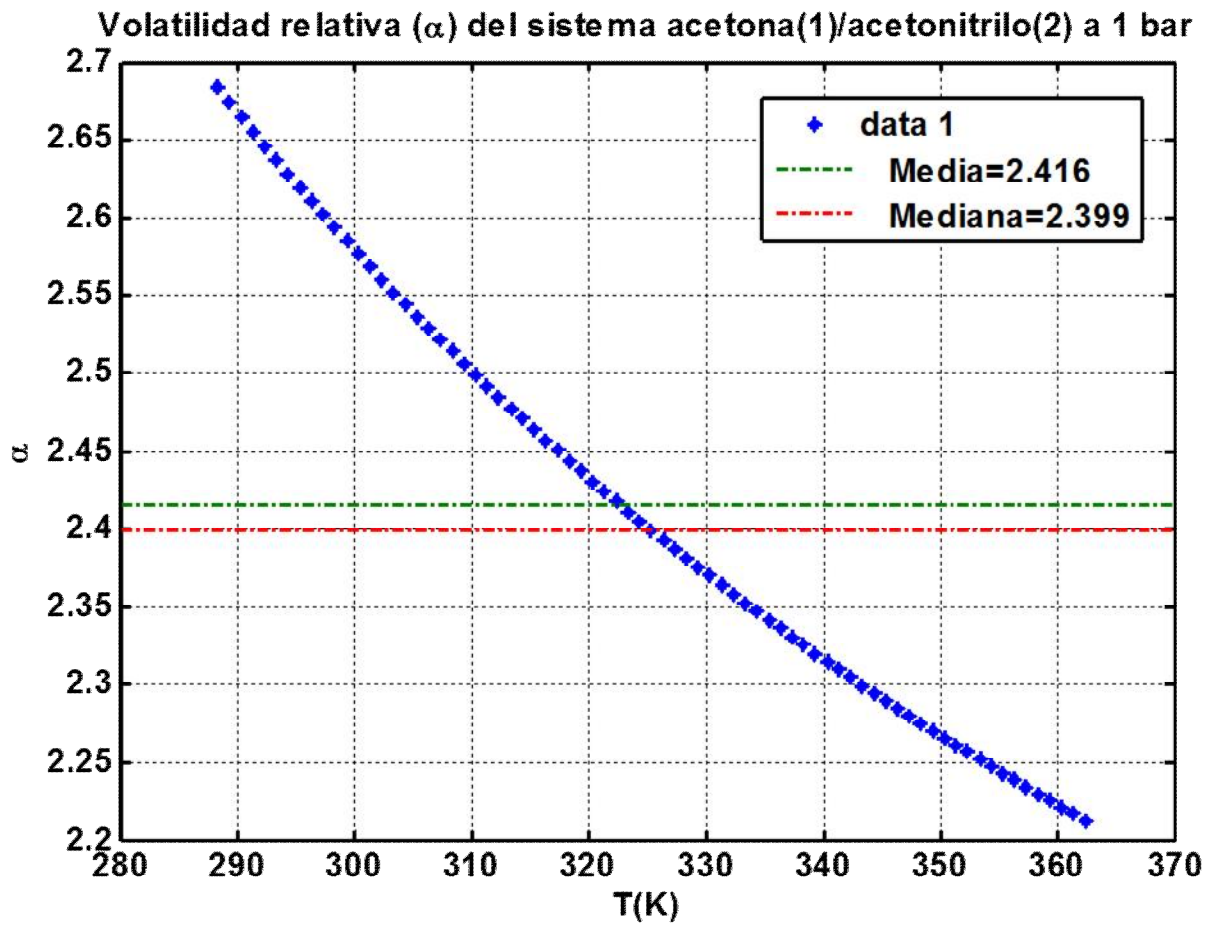
BINARIOS IDEALES.

Diagramas P vs. X, T vs. X y Y vs. X. Destilación simple y fraccionada. Regla de la palanca.

Volatilidad Relativa

$$\alpha \equiv \frac{\frac{y_1}{y_2}}{\frac{x_1}{x_2}} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} = \frac{K_1^{VL}}{K_2^{VL}}$$

Es una medida de la facilidad con la que se efectuaría una separación por destilación se denomina también Factor de Separación



Sistemas Ideales

$$\alpha = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} = \frac{\frac{P_1^o}{P}}{\frac{P_2^o}{P}}$$

$$\alpha = \frac{P_1^o}{P_2^o}$$

Expresiones en términos de la volatilidad relativa para sistemas ideales

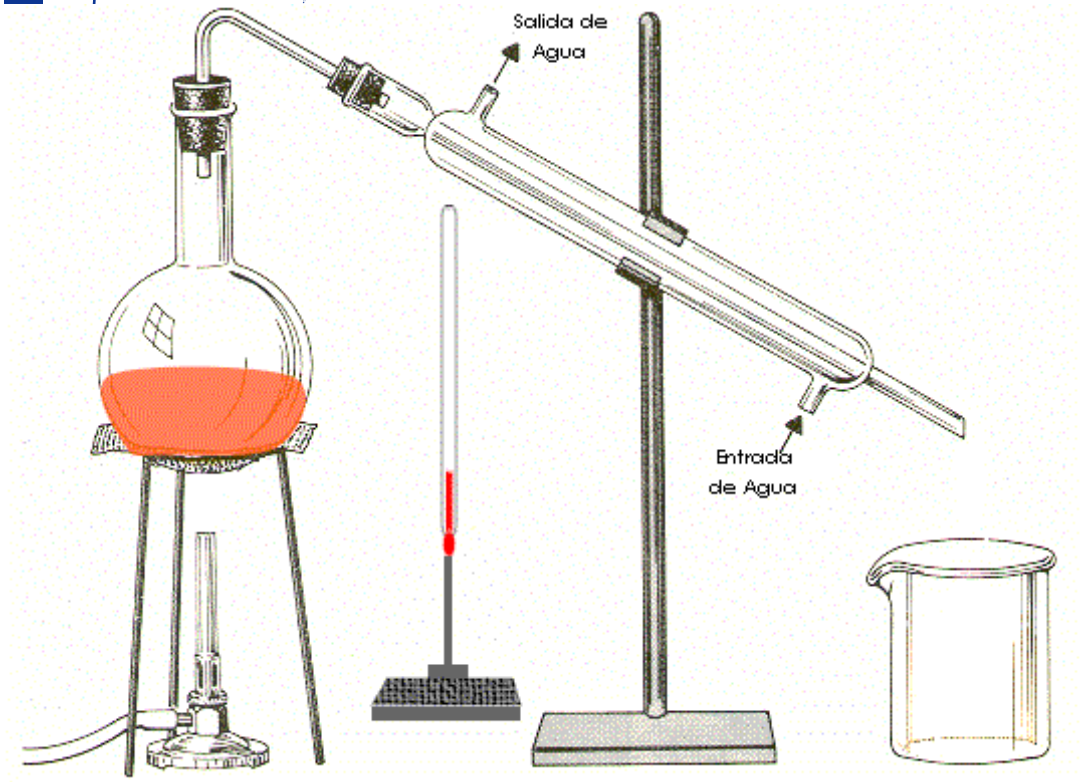
$$\alpha = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} = \frac{P_1^o}{P_2^o}$$

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha)\, x_1}$$

$$x_1 = \frac{y_1}{y_1\,(1 - \alpha) + \alpha}$$

$$P = x_1 \alpha P_2^o + (1 - x_1)\, P_2^o$$

Destilación Simple



- A una presión fija la cantidad y calidad del destilado que se obtiene por destilación simple de un sistema determinado, depende directamente de la fracción que se vaporice de la alimentación.
- Si una vez que la solución ha alcanzado la temperatura de burbuja se condensa la fase vapor formada, el destilado que se obtiene es de una alta pureza; pero su cantidad es tan pequeña que la operación de separación no resulta rentable.
- Para elevar la cantidad de destilado se prosigue el calentamiento. Pero mientras la fase vapor va aumentando, su concentración en el componente más volátil va disminuyendo a causa de la vaporización de los más pesados. El destilado que se obtiene de esta fase vapor es más abundante, pero de baja pureza.
- Entonces, la destilación debe detenerse en el punto en que la cantidad y concentración de los vapores condensados, permitan la obtención de un destilado acorde a los requerimientos de la separación ... pero casi nunca puede alcanzarse este punto. Para solventar esta situación se ideó la destilación en múltiples etapas.

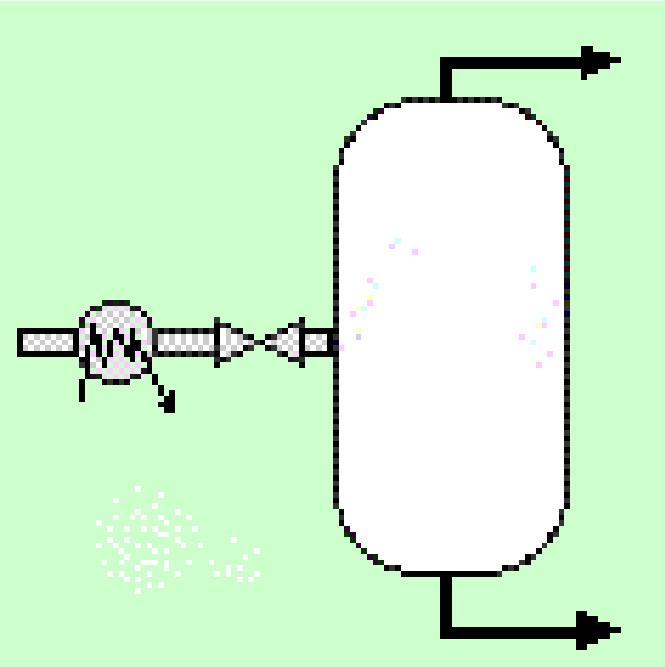
Destilación simple o en una etapa: *El Destilador Flash*

Recordemos como funciona el equipo de destilación mas simple… La alimentación (F) de composición zF (fracción molar en el mas volátil) se volatiliza y separa dentro de un tambor. Las corrientes de vapor (V) de composición (y) y liquido (L) de composición x, que se separan están en equilibrio.

$$F = L + V$$

$$z_F F = yV + xL$$

$$f = \frac{V}{F}$$ Fracción de vaporización

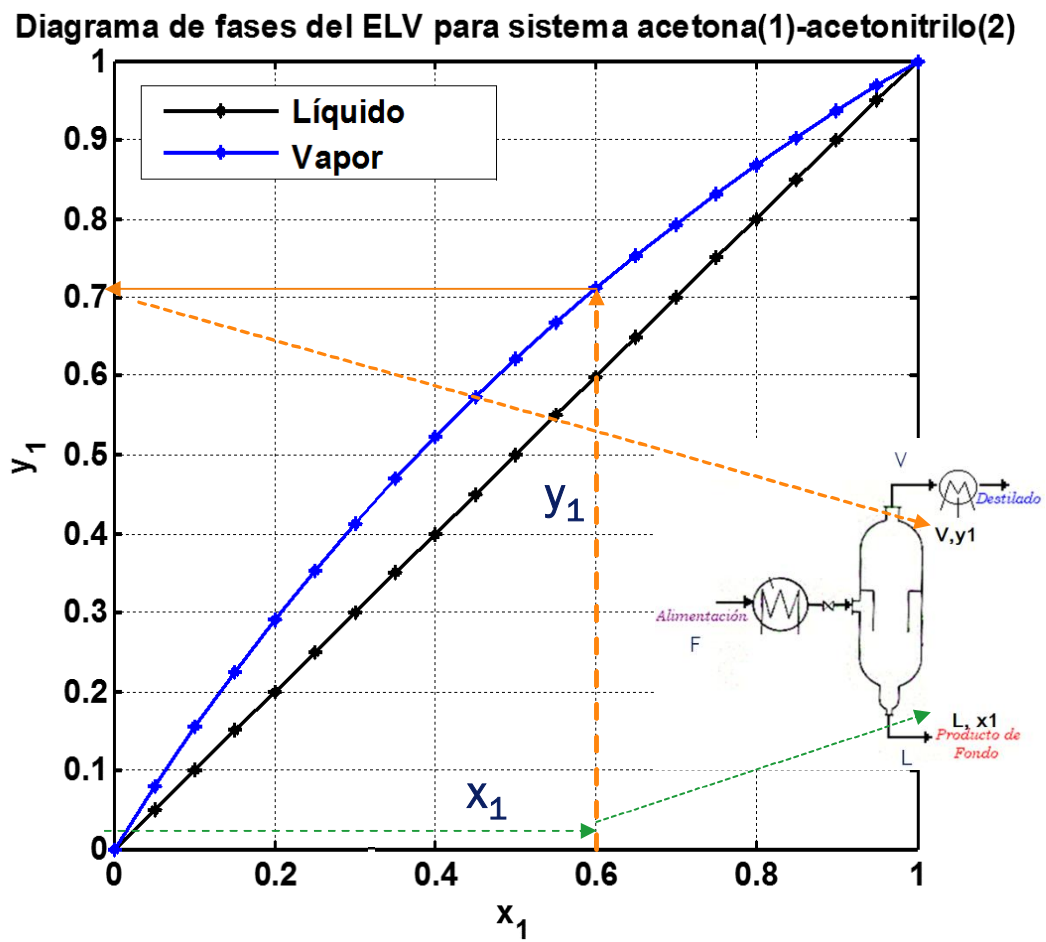


$$L = (1 - f)V$$

$$z_F = yf + x(1 - f)$$

Ecuaciones del balance de masa

Equilibrio Líquido-Vapor para sistemas binarios



- En un destilador Flash se asume que las corrientes de líquido y vapor a la salida están en equilibrio termodinámico a la temperatura (T) y presión (P) de Operación
- Todas las composiciones de vapor (y) y líquido en el equilibrio termodinámico se representan en un diagrama y vs. x (en componente más volátil)

La línea de operación o balance de masa en el destilador flash

- Escribimos el balance de masa en términos de las variables :
  - Independientes: zF, composición de la alimentación, f, fracción de vaporización
  - Dependientes: Composición del vapor y líquido a la salida del destilador (y,x)

$$L = (1 - f)V$$

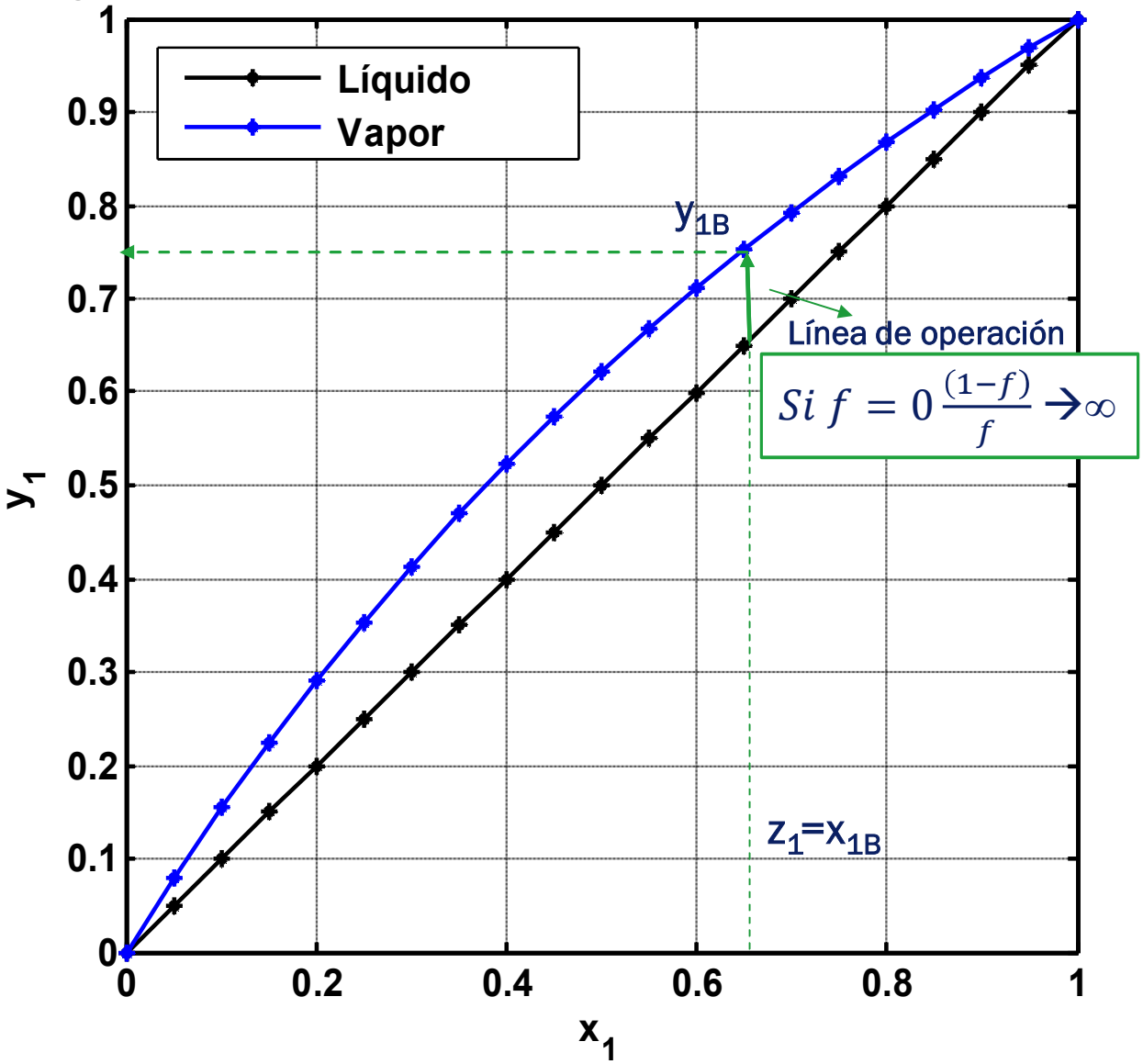
$$z_i = y_i f + x_i (1 - f)$$

Ecuaciones del balance de masa

$$y_i = \frac{z_i}{f} - \frac{(1 - f)}{f} x_i$$

Corte Pendiente

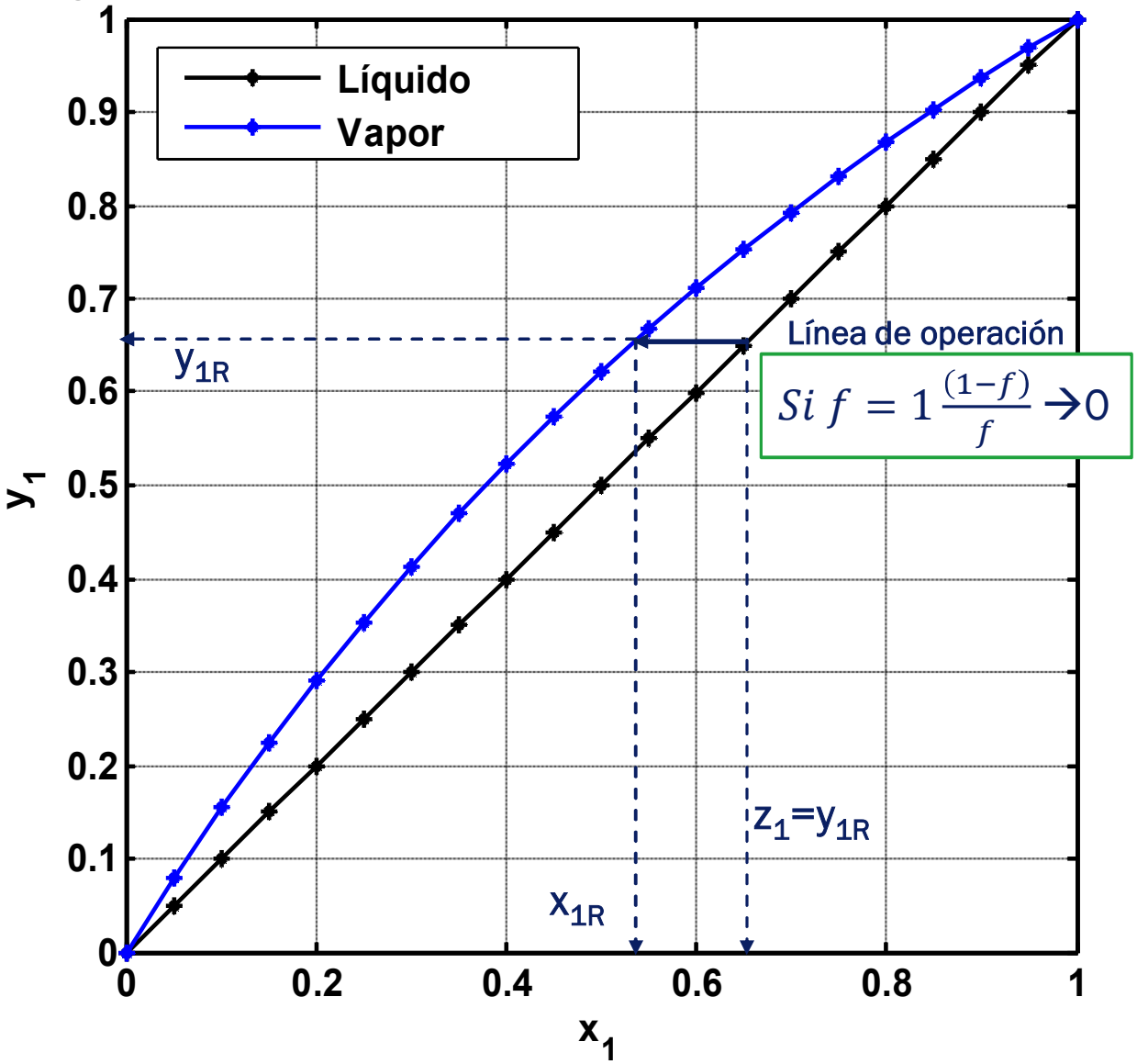
Diagrama de fases del ELV para sistema acetona(1)-acetonitrilo(2)



Para una fracción de vaporización, f =V/F, donde V es el vapor generado y F la alimentación o solución tratada, se tiene que:

- Si f=0, no se vaporiza nada de la alimentación, por lo que el líquido (x_{1B}) tiene la misma composición de la solución original (z_1). El vapor generado es despreciable pero tiene la más alta composición en el más volátil, y_{1B}, (punto de burbuja)

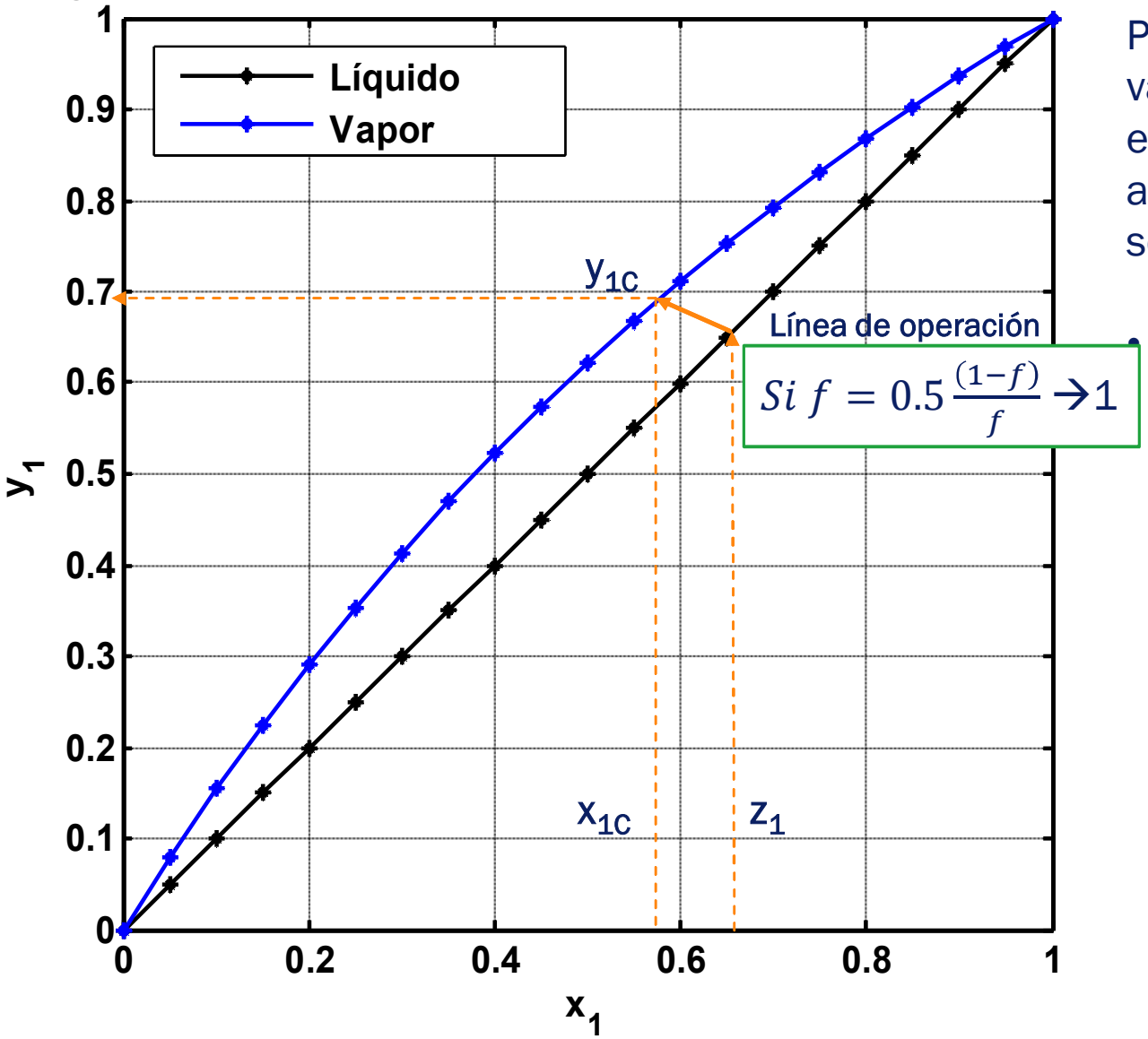
Diagrama de fases del ELV para sistema acetona(1)-acetonitrilo(2)



Para una fracción de vaporización, f =V/F, donde V es el vapor generado y F la alimentación o solución tratada, se tiene que:

- Si f=1, se vaporiza toda la alimentación y por tanto el vapor generado tiene la misma composición de la solución original (z_1= y_{1R})(punto de rocío). Este vapor está en equilibrio con un líquido de composición (x_{1R}), la más alta en el compuesto más pesado que puede obtenerse a partir de la solución original (z_1)

Diagrama de fases del ELV para sistema acetona(1)-acetonitrilo(2)



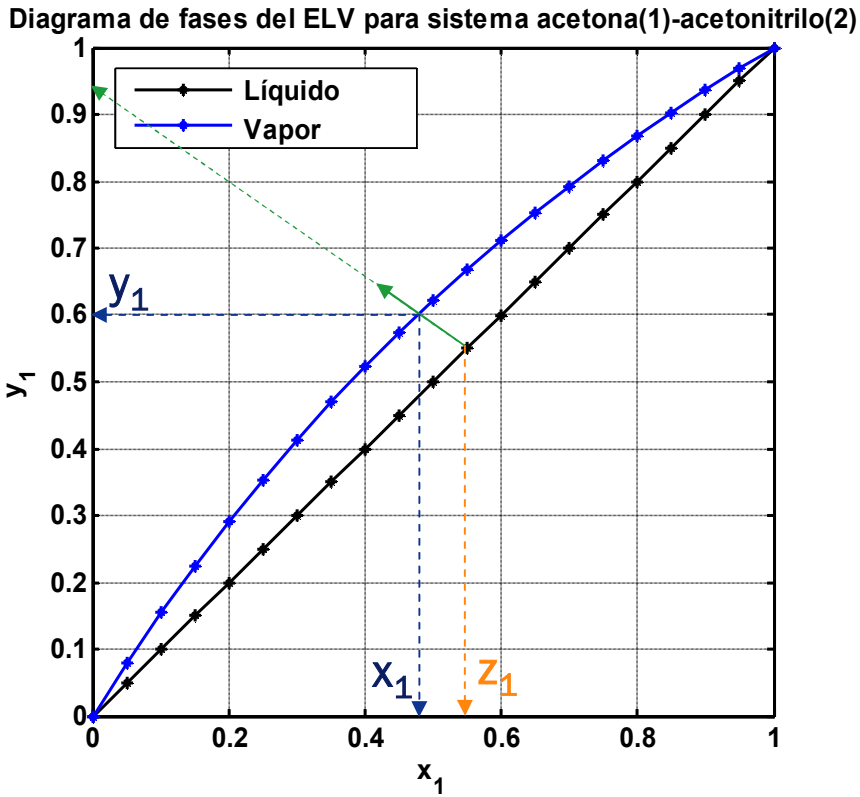
Para una fracción de vaporización, f =V/F, donde V es el vapor generado y F la alimentación o solución tratada, se tiene que:

- Si f~0,5, el vapor generado representa la mitad del flujo molar de la solución original y su composición en el más volátil es y_{1C}. Está en equilibrio con un líquido de composición x_{1C}

Cómo usar el diagrama y vs. x para estudiar una destilación flash

ELV: $y_i = \frac{x_i P_i^o}{P}$

Línea de Operación: $y_i = -\frac{z_i}{f} - \frac{(1-f)}{f} x_i$

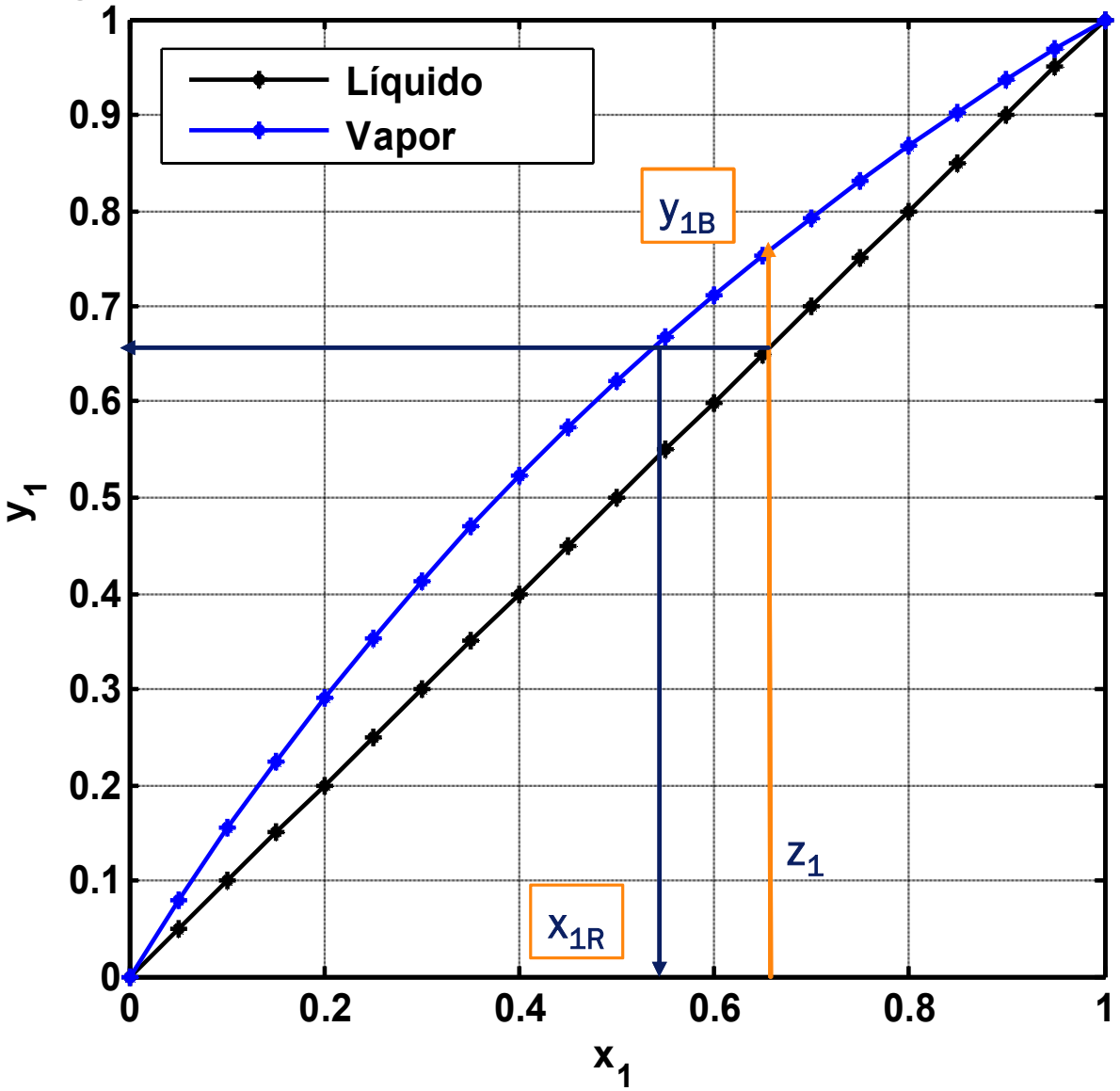


Cuando la alimentación es una solución binaria para la que se cumple que:

$$y_i P = x_i P_i^{o,L}$$

- La combinación del balance de masas (BM), y de las condiciones del ELV a la temperatura y presión de operación del equipo; permiten conocer la composición y flujo molar de las corrientes de salida.
- La intersección de la línea de operación (ecuación del balance de masa para componente más volátil) y la curva del equilibrio líquido vapor, permite obtener la composición del vapor y líquido a la salida del destilador (x_1,y_1) que se obtiene al destilar una alimentación de composición z_1

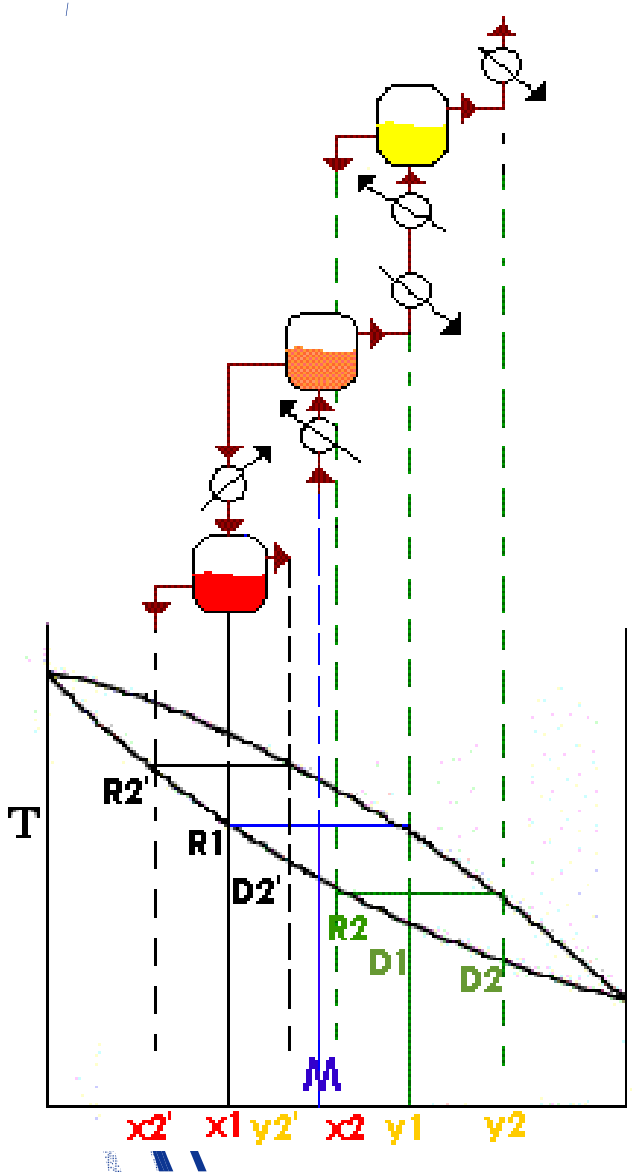
Diagrama de fases del ELV para sistema acetona(1)-acetonitrilo(2)



Los límites de operación para la destilación de una solución de composición z1 son:

- y_{1B}, Máxima composición en el más volátil para el vapor (f=0)
- x_{1R}, Máxima composición en el más pesado (f=1)

Destilación en múltiples etapas



- Supongamos que la temperatura de una mezcla **M** aumenta hasta que la mitad de ella se vaporiza. En este instante el vapor tiene una composición **y1**, y el residuo **R1** tiene la composición **x1**. El vapor se extrae y se condensa produciendo un destilado **D1** de composición **y1**. Luego este destilado se calienta de nuevo, hasta que la mitad sea vapor y la mitad líquido; y el vapor se extrae y se condensa produciéndose el destilado **D2** de composición **y2**; y el residuo **R2** de composición **x2**. El residuo original **R1** se trata de manera similar para producir el destilado **D2'** y el residuo **R2'**.
- Como **D2'** y **R2** tienen casi la misma composición se combinan con la alimentación **M**
- **La continuación de este proceso produce finalmente un destilado y un residuo, que se aproximan respectivamente, a los componentes más y menos volátiles presentes en la solución original; junto con una serie de fracciones de composición intermedia**. Pero…
- *El tiempo, el trabajo y la energía, además de la numerosa cantidad de equipos que implican esta modalidad de operación, no la hacen rentable. Para superar tales dificultades se idea la columna de destilación fraccionada o de rectificación.*

2. Segundo Problema

(7 puntos) Se tiene un arreglo hipotético de equipos de destilación flash como el mostrado en la Figura 2 para procurar la separación de una solución n-heptano(1)-n-octano(2). La fracción de vaporización $f = \frac{V}{F}$ en cada uno de ellos es de 0.55, y se espera que la presión de operación sea de 1 atm en todos los equipos.
Se quiere producir un flujo molar de destilado igual a $5000\frac{mol}{h}$ con una composición en fracción molar de 0.98 en n-heptano. Si se asume que el sistema n-heptano(1)-n-octano(2) se comporta idealmente, con una volatilidad relativa constante e igual a $\alpha = 2.17$, determine:

1. Composición y flujo molar de todas las corrientes indicadas en la Figura 2.
2. Temperatura de operación de todos los equipos
3. Discuta sobre la factibilidad de la separación a la presión constante de 1 atm

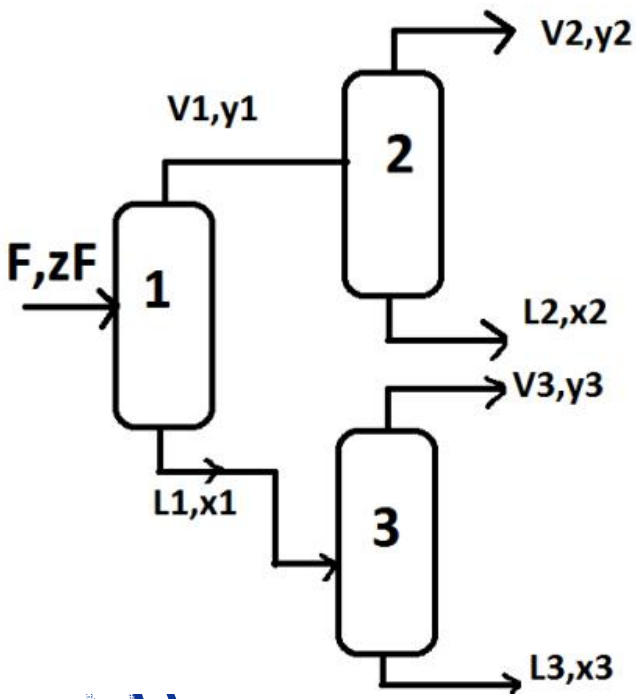
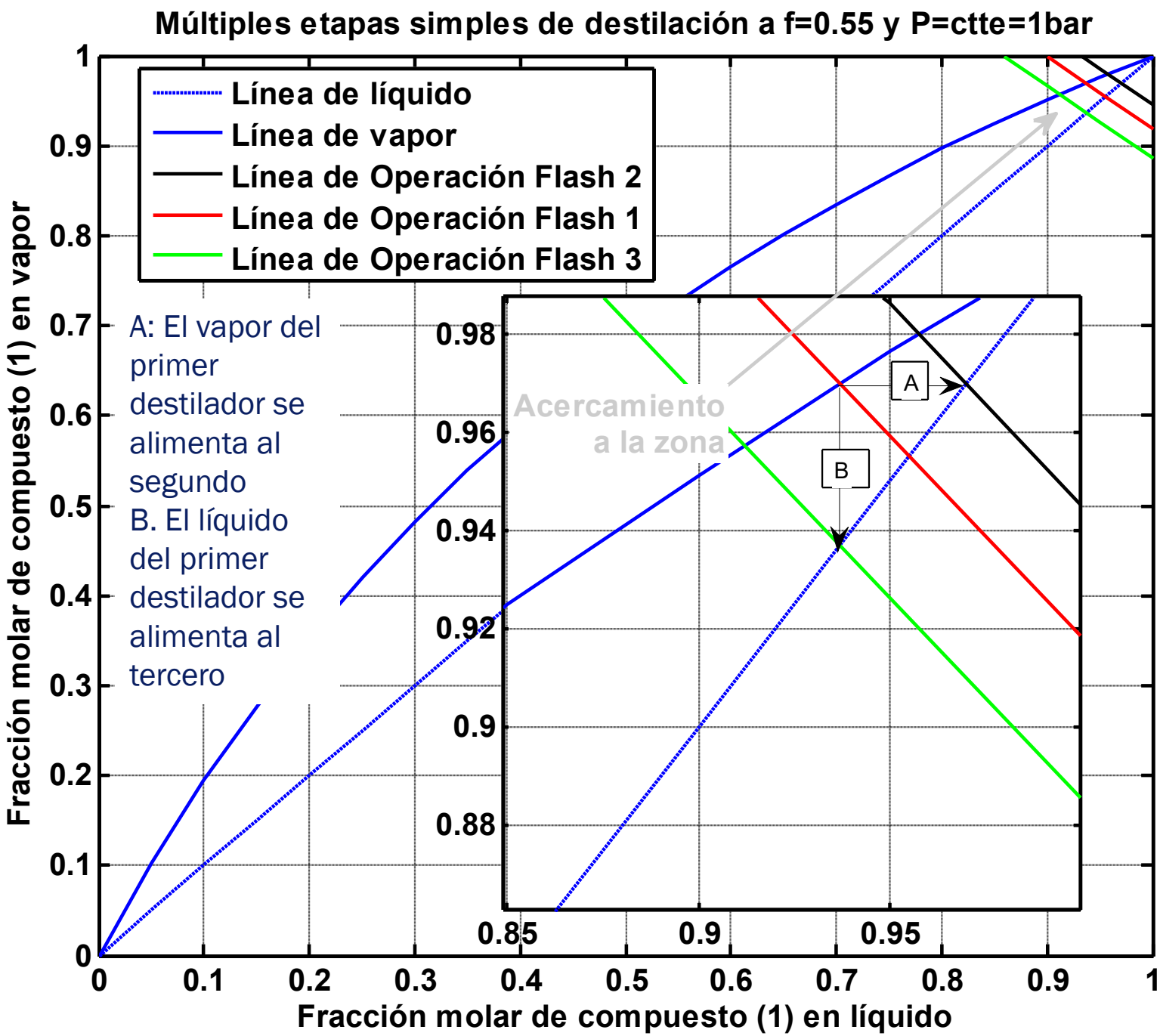
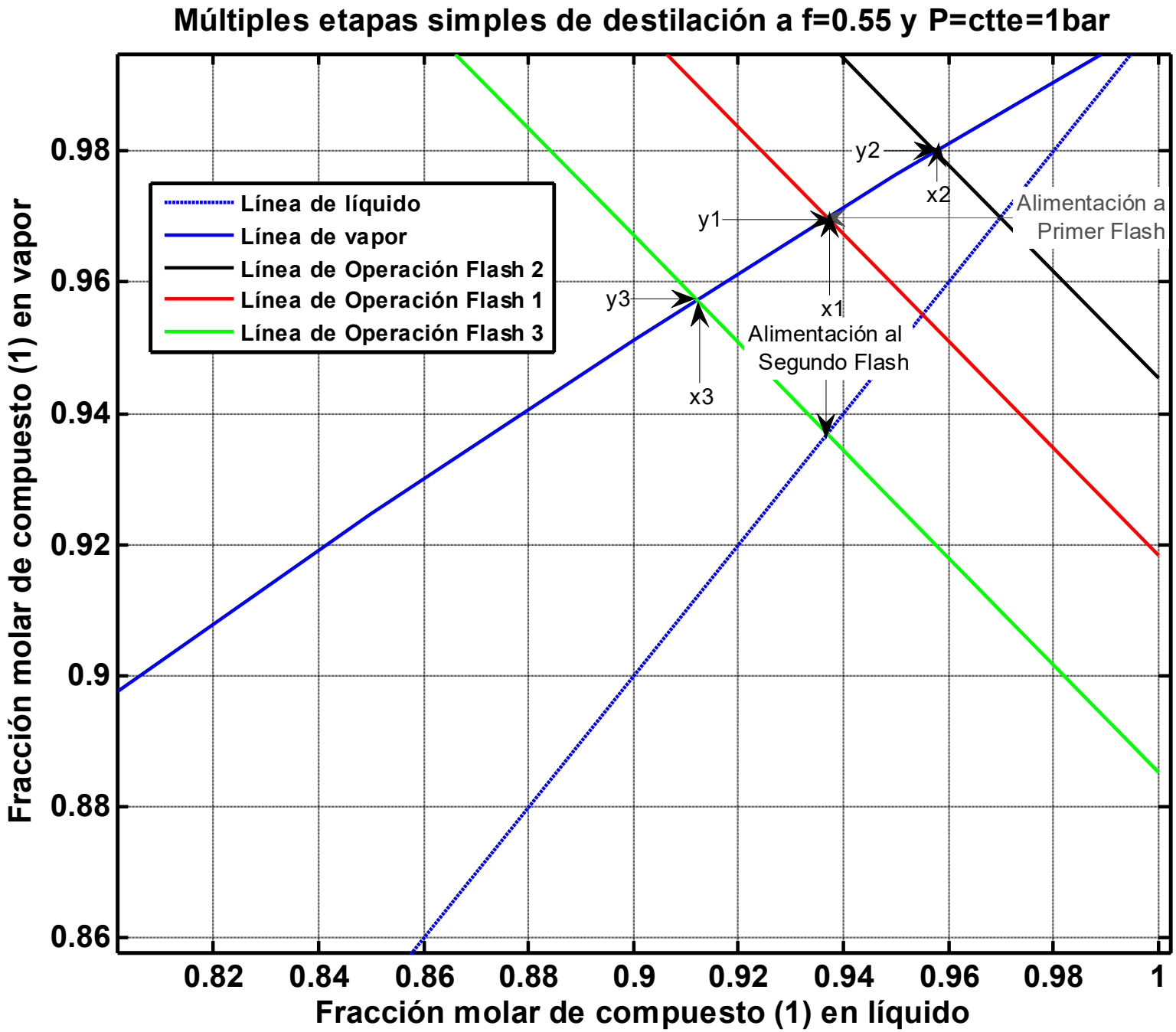


Tabla 2: Constantes de Antoine ($\log_{10} P = A - \dfrac{B}{T+C}$ con P en bar y T en K)

Compuesto	A	B	C	Rango de $T\,(K)$
n-octano	5.2012	1936.281	-20.143	216.59-297.10
n-octano	4.04867	1355.126	-63.633	326.08-399.72


Múltiples etapas simples de destilación a f=0.55 y P=ctte=1bar
Línea de líquido
Línea de vapor
Línea de Operación Flash 2
Línea de Operación Flash 1
Línea de Operación Flash 3
A: El vapor del primer destilador se alimenta al segundo
B. El líquido del primer destilador se alimenta al tercero
Acercamiento a la zona
A
B
Fracción molar de compuesto (1) en vapor
Fracción molar de compuesto (1) en líquido
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
0.85
0.88
0.9
0.92
0.94
0.96
0.98
0.95


Múltiples etapas simples de destilación a f=0.55 y P=ctte=1bar
Línea de líquido
Línea de vapor
Línea de Operación Flash 2
Línea de Operación Flash 1
Línea de Operación Flash 3
y2
x2
y1
x1
y3
x3
Alimentación a
Primer Flash
Alimentación al
Segundo Flash
0.98
0.96
0.94
0.92
0.9
0.88
0.86
0.82
0.84
0.86
0.88
0.9
0.92
0.94
0.96
0.98
1
Fracción molar de compuesto (1) en vapor
Fracción molar de compuesto (1) en líquido

Resolución Analítica

Se cumple el siguiente balance de masa por equipo:

$$z_F F = V_1 y_1 + L1 x_1 \tag{36}$$
$$V_1 y_1 = V_2 y_2 + L_2 x_2 \tag{37}$$
$$L_1 x_1 = V_3 y_3 + L_3 x_3 \tag{38}$$

Todos los equipos funcionan con la misma fracción de vaporización $f = \frac{V}{F} = 0.55$, por lo que se tiene que:

$$\begin{array}{l|l} z_F = \frac{V}{F} y_1 + \frac{L}{F} x_1 & z_F = f y_1 + (1-f)\, x_1 \\ y_1 = \frac{V_2}{V_1} y_2 + \frac{L_2}{V_1} x_2 & y_1 = f y_2 + (1-f)\, x_2 \\ x_1 = \frac{V_3}{L_1} y_3 + \frac{L_3}{L_1} x_3 & x_1 = f y_3 + (1-f)\, x_3 \end{array} \tag{39}$$

Así mismo dado que se asume que las corrientes que salen de cada equipo están en equilibrio líquido-vapor, al conocer la composición del destilado $y_2 = 0.98$ y su flujo molar $V_2 = 5000 \frac{mol}{h}$ podemos hallar la composición y flujo molar del líquido a la salida del equipo 2, de la siguiente forma:

$$x_2 = \frac{y_2}{\alpha\,(1-y_2) + y_2} \tag{40}$$
$$x_2 = \frac{0.98}{2.17\,(1-0.98) + 0.98} = 0.957592339 \tag{41}$$
$$L_2 = (1-f)\,F = (1-f)\,\frac{V_2}{f} \tag{42}$$
$$L_2 = (1-0.55)\,\frac{5000 \frac{mol}{h}}{0.55} = 4090.909091 \frac{mol}{h} \tag{43}$$

Equipo 1:

$$V_1 = V_2 + L_2 = (5000 + 4090.909091)\,\frac{mol}{h} = 9090.909091\frac{mol}{h} \tag{44}$$

$$L_1 = (1-f)\,F = (1-f)\,\frac{V_1}{f} \tag{45}$$

$$L_1 = (1-0.55)\,\frac{9090.909091\frac{mol}{h}}{0.55} = 7438.016529\frac{mol}{h} \tag{46}$$

$$F = V_1 + L_1 = 9090.909091\frac{mol}{h} + 7438.016529\frac{mol}{h} = 16528.92562\frac{mol}{h} \tag{47}$$

$$y_1 = f y_2 + (1-f)\,x_2 \tag{48}$$

$$y_1 = 0.55\,(0.98) + (1-0.55)\,0.957592339 \tag{49}$$

$$y_1 = 0.969916553 \tag{50}$$

$$x_1 = \frac{y_1}{\alpha\,(1-y_1) + y_1} \tag{51}$$

$$x_1 = \frac{0.969916553}{2.17\,(1-0.969916553) + 0.969916553} = 0.936938534 \tag{52}$$

$$z_F = f y_1 + (1-f)\,x_1 \tag{53}$$

$$z_F = 0.55\,(0.969916553) + (1-0.55)\,0.936938534 = 0.955076444 \tag{54}$$

Equipo 3:

$$L_1 = 7438.016529\frac{mol}{h} \tag{55}$$

$$L_3 = (1-f)\,L_1 = (1-0.55)\,7438.016529\frac{mol}{h} = 3347.107438\frac{mol}{h} \tag{56}$$

$$V_3 = f L_1 = 0.55\left(7438.016529\frac{mol}{h}\right) \tag{57}$$

Para hallar las composiciones de salida del equipo 3 se sigue un procedimiento distinto al anterior. Deben resolverse simultáneamente las siguientes ecuaciones:

$$x_1 = f y_3 + (1-f)\,x_3 \tag{58}$$

$$y_3 = \frac{\alpha x_3}{1 + (\alpha - 1)\,x_3} \tag{59}$$

$$\tag{60}$$

Despejamos de la segunda ecuación en (58), e introducimos en la primera ecuación para obtener la siguiente ecuación cuadrática:

$$-\frac{1-f}{f}(\alpha-1)x_3^2+\left(\frac{(\alpha-1)x_1-(1-f)}{f}-\alpha\right)x_3+\frac{x_1}{f} \tag{61}$$

$$-\frac{1-0.55}{0.55}(2.17-1)x_3^2+\left(\frac{(2.17-1)0.936938534-(1-0.55)}{0.55}-2.17\right)x_3+\frac{0.936938534}{0.55} \tag{62}$$

$$-0.957272727x_3^2-0.995058028x_3+1.703524607=0 \tag{63}$$

$$x_3=[0.911936462;-1.951408286] \tag{64}$$

A la salida del equipo 3:

$$x_3=0.911936462 \tag{65}$$

$$y_3=\frac{\alpha x_3}{1+(\alpha-1)x_3} \tag{66}$$

$$y_3=\frac{2.17(0.911936462)}{1+(2.17-1)0.911936462}=0.957394774 \tag{67}$$

$$\tag{68}$$

Temperatura de operación de todos los equipos:

Para hallar la temperatura de equilibrio líquidp-vapor para cada destilador usamos la presión de operación, el factor α y la ecuación de Antoine del compuesto más pesado (n-octano) de la siguiente forma:

$$P=x_AP_A^o+(1-x_A)P_B^o \tag{69}$$

$$\alpha=\frac{\frac{y_A}{y_B}}{\frac{x_A}{x_B}}=\frac{P_A^o}{P_B^o} \tag{70}$$

$$P_A^o=\alpha P_B^o \tag{71}$$

$$P=x_A\alpha P_B^o+(1-x_A)P_B^o=1.01325bar \tag{72}$$

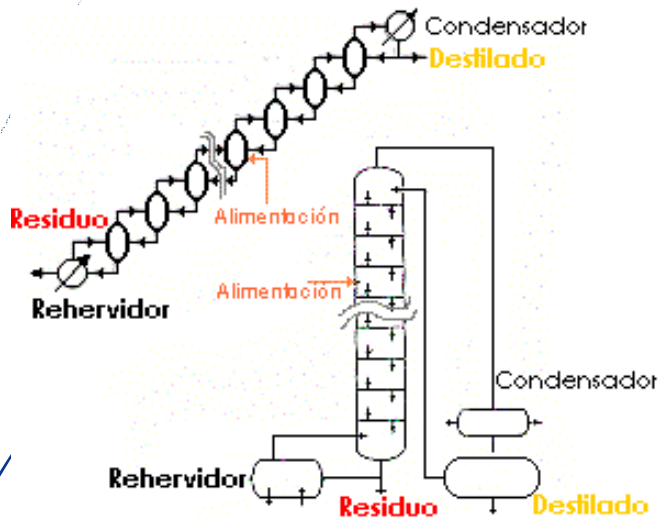
$$P_B^o=\frac{P}{x_A\alpha+(1-x_A)} \tag{73}$$

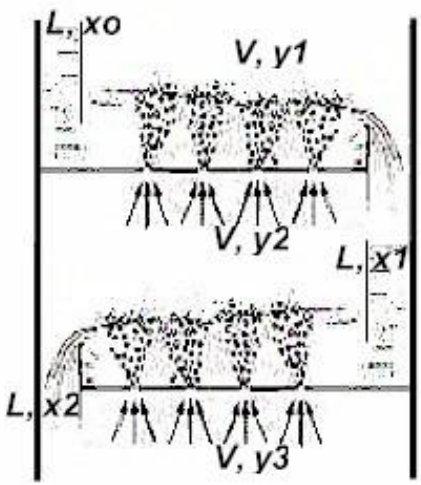
$$T=\frac{B_{n-C8}}{A_{n-C8}-\log_{10}(P_B^o)}-C_{n-C8} \tag{74}$$

La presión de vapor del $n-C8$ y la temperatura de operación de cada equipo se muestran en la siguiente tabla:

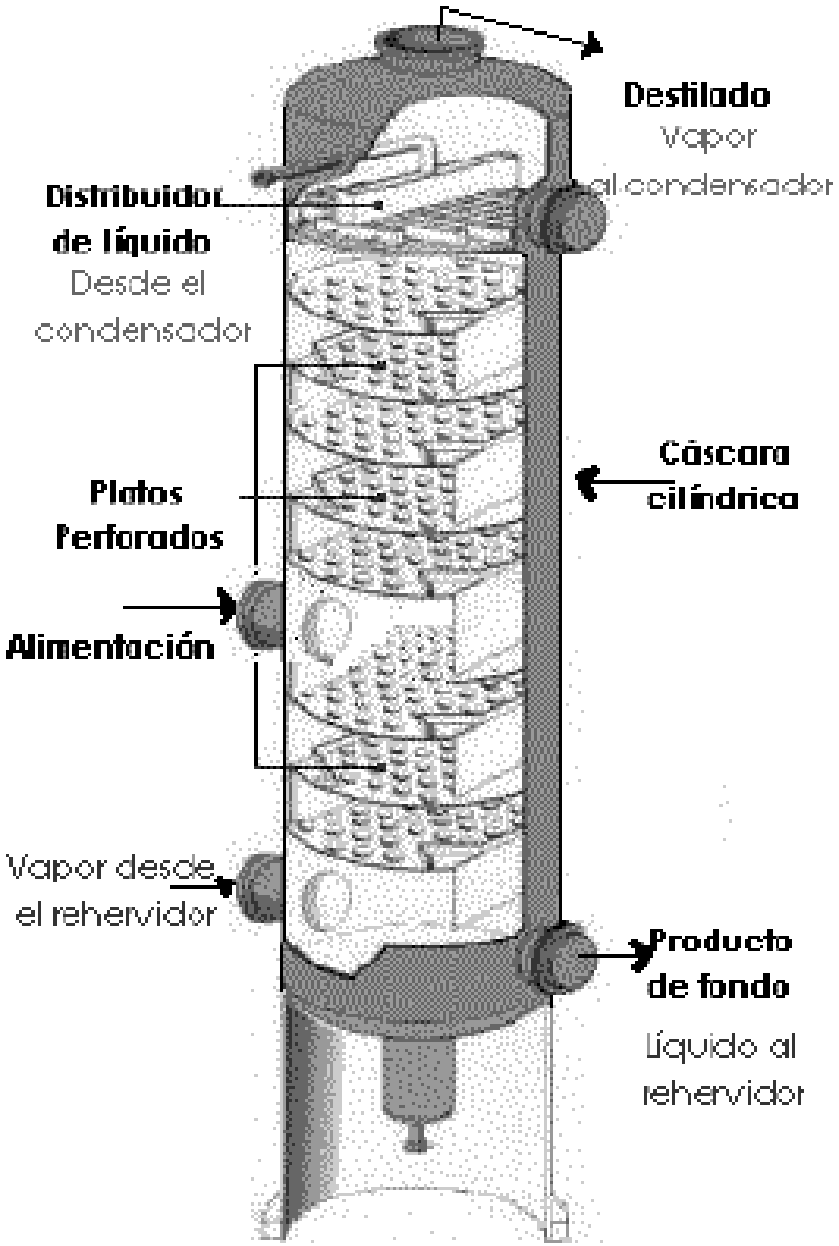
Temp(K)	377.129	376.775	377.564
P_B^o (bar)	0.4834	0.4779	0.4902

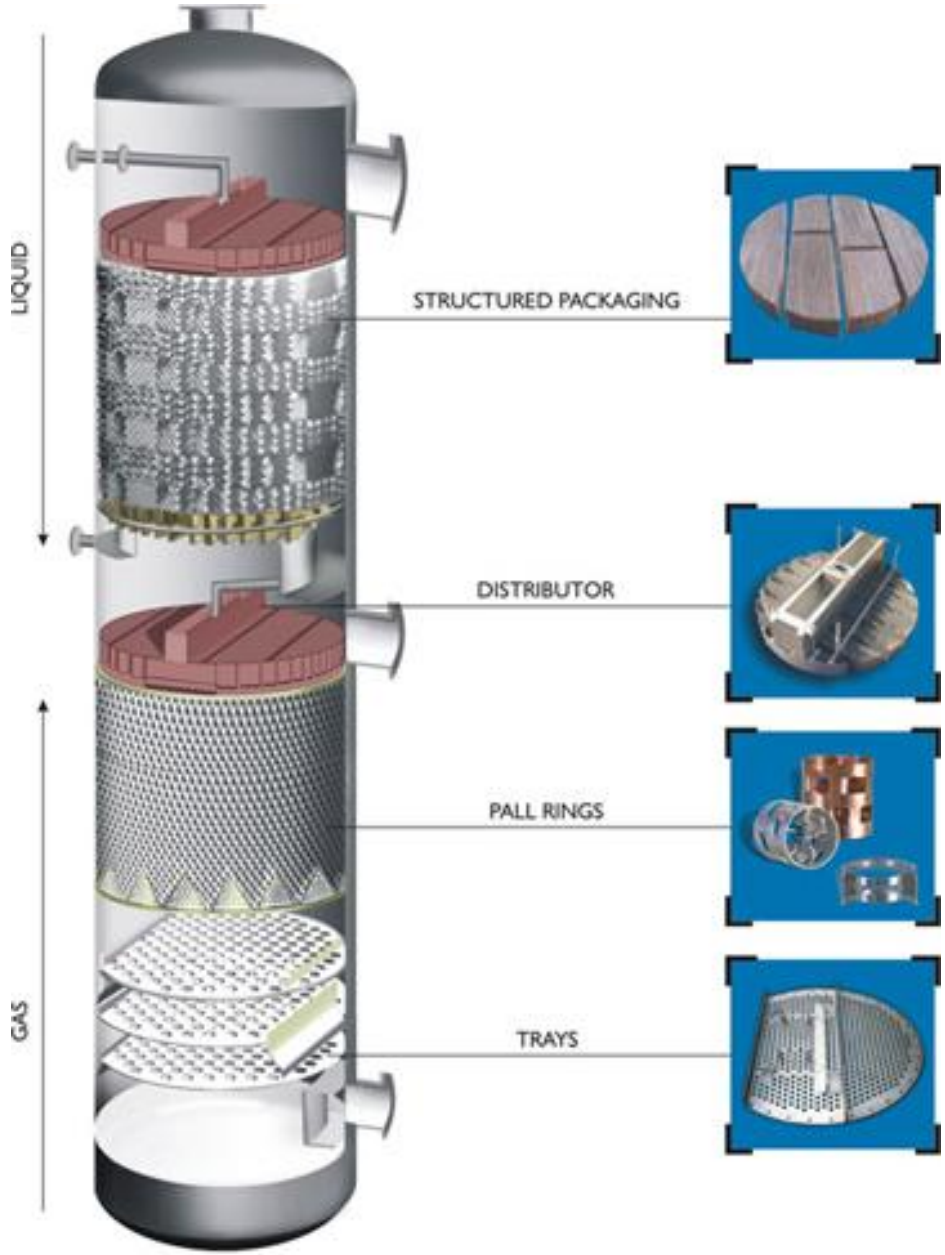
La columna de destilación fraccionada





- En una columna de destilación fraccionada la separación se efectúa como si muchos equipos de destilación simple, que inicialmente estaban separados, estuvieran juntos dentro de una cáscara e interconectados entre sí, de tal manera que la corriente saliente de vapor de uno, sirva de elemento calefactor al equipo superior; y que la corriente saliente de líquido actúe como condensador para producir el destilado de la etapa inferior.



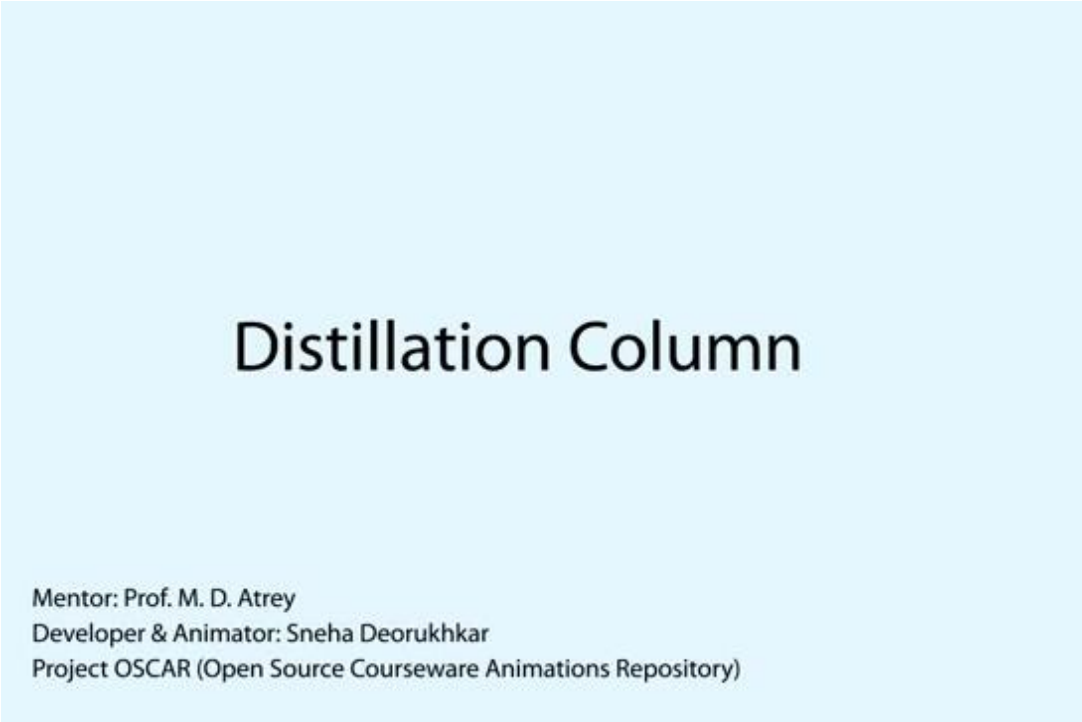


http://www.finepacindia.in/gifs/img1-lrg.jpg

La columna de destilación fraccionada

http://www.controlglobal.com/assets/00_images/2012/1203/CG1203-CovStry3.jpg

Ver video usando el link

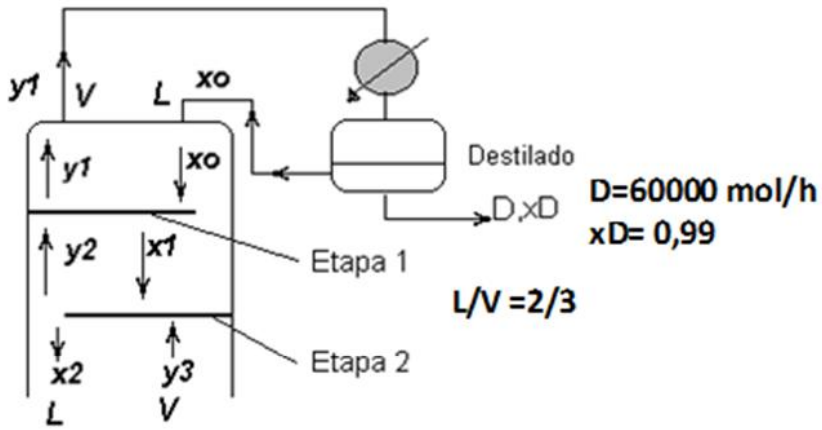


https://www.youtube.com/watch?v=M7AL7-44YTc

Ver video usando el link

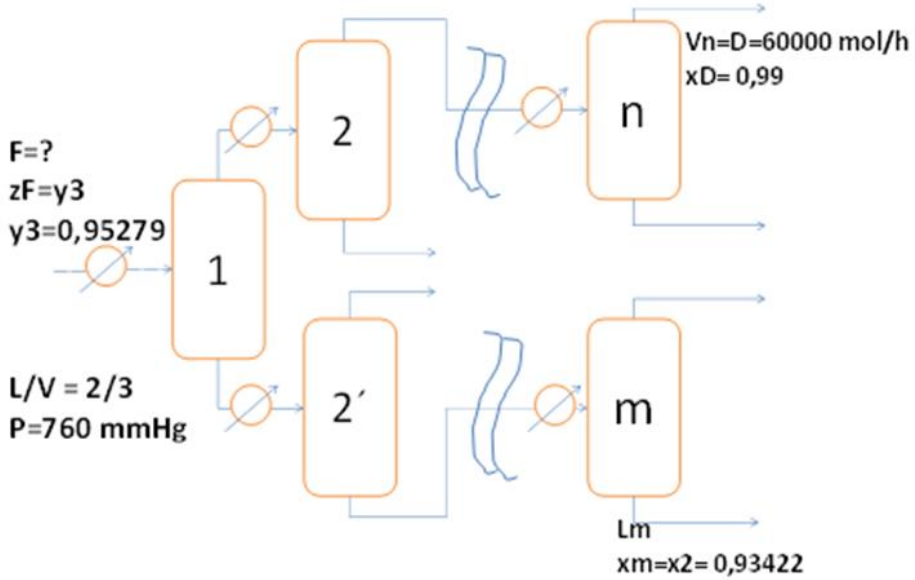
https://www.youtube.com/watch?v=BaBMXgVBQKk

1. (12 puntos) Se tiene un sistema binario con **comportamiento ideal y volatilidad relativa constante**. A presión atmosférica (**P=760 mmHg**), la volatilidad relativa es igual a **3**. Se quiere comparar el funcionamiento de una serie de destiladores Flash con el de una columna fraccionada, operando en condiciones similares. Observe las configuraciones que se proponen para la separación.



x2= 0,93422 **y3=0,95279**

Configuración A



Configuración B

- (5 puntos) Usando las figuras de y vs x y T vs. x,y, se pide determinar para la configuración A se pide determinar la composición y flujo molar de todas las corrientes, así como también la temperatura de operación de las etapas) (platos) 1 y 2. La columna opera a presión constante de 760 mmHg y relación L/V de 2/3
- (5 puntos) Usando las figuras de y vs x y T vs. x,y, para la configuración B se pide determinar la cantidad de alimentación necesaria , la temperatura de operación de cada equipo, y el número de etapas necesarias (n y m) si todos los destiladores operan a presión constante de 760 mmHg y relación L/V de 2/3
- (2puntos) Comparar ambas configuraciones en términos de efectividad de separación de los componentes, de aprovechamiento de energía y de facilidad de operación y control (4 puntos adicionales) Determinar analíticamente todos lo anterior, dejando constancia de las ecuaciones y algoritmo seguido para los cálculos.

Referencias

- Belandria, José Iraides (1996) Termodinámica: Historia, Leyes y Reflexiones. Consejo de Publicaciones de la Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & Azevedo, E. G. (2001). Termodinámica molecular de los equilibrios de fases. Madrid: Prentice-Hall.
- Smith, J. M., Ness, H. C., Abbott, M. M., & Urbina, M. E. G. (1997). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. México: McGraw-Hill.