

Tema 4a : Equilibrio entre fases

- Introducción: tipos de equilibrio y aplicaciones relacionadas.
- Equilibrio líquido-vapor binario:
 - Soluciones ideales:
 - Descripción y cálculo.
 - Mezclas reales (descripción):
 - Diagramas T_{xy} , xy , P_{xy} , PT_{xy} , PT .
 - Desviaciones de la idealidad: azeótropos, inmiscibilidad, ...

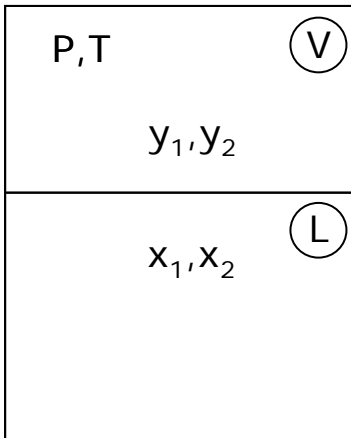
EQUILIBRIOS

- ELV
 - Líquido-Vapor
 - Gas-Líquido (solubilidad de gases en líquidos)
 - Psicrométrico (gas insoluble-líquido volátil)
- ELL
 - Binario (miscibilidad parcial)
 - Multicomponente
- ESL
 - Binario (fusión/solubilidad)
 - Multicomponente (fusión/solubilidad)

APLICACIONES

- Aparición de fases indeseable.
- Se persigue la aparición de fases:
 - ELV
 - Rectificación,
 - Gas-líquido : absorción.
 - Psicrométrico: acondicionamiento
enfriamiento agua con aire
 - ELL: extracción líquido-líquido
 - ESL : Cristalización, extracción, fusión por zonas

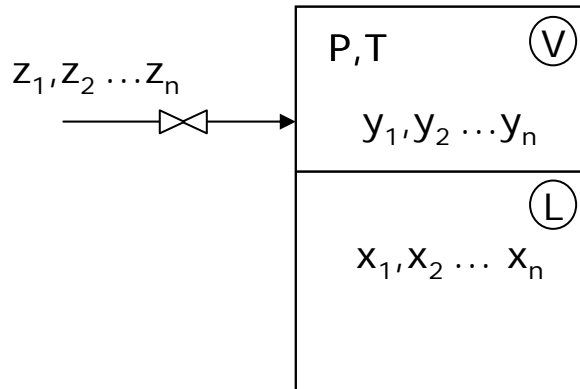
EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR (Soluciones Ideales)



- Regla de las fases: $L = C + 2 - F$
 - 2 fases, 2 componentes $\rightarrow L = 2$
 - Cálculos:
 - $x, P \rightarrow T, y$ (*temperatura del punto de burbuja*)
 - $x, T \rightarrow P, y$ (*presión del punto de burbuja*)
 - $y, P \rightarrow T, x$ (*temperatura del punto de rocío*)
 - $y, T \rightarrow P, x$ (*presión del punto de rocío*)
 - $P, T \rightarrow x, y$ (*escisión líquido-vapor o flash*)

- Soluciones ideales \rightarrow Ley de Raoult: $P_i = x_i P_i^{Sat} \rightarrow y_i = x_i \frac{P_i^{Sat}}{P_T}$ (para cada comp.)
- Deben cumplir, también: $x_1 P_1^{Sat} + x_2 P_2^{Sat} = P_T$ $\left(\text{multicomp.} \rightarrow \sum_{i=1}^n P_i = P_T \rightarrow \sum_{i=1}^n x_i P_i^{Sat} = P_T \right)$
- Y, en el caso del flash, además, el balance de materia: $\left\{ \begin{array}{l} z_i N = x_i L + y_i V \text{ (cada comp.)} \\ N = L + V \end{array} \right\}$
- Solo se cumple para mezclas sin interacciones apreciables y bajas presiones.

FLASH MULTICOMPONENTE (Soluciones Ideales)



- Cálculo de presiones de puntos de burbuja y rocío para ver si existirá escisión en dos fases ($P_B < P < P_R$).

- Valores K:

$$P_i = x_i P_i^{Sat} \rightarrow y_i = x_i \frac{P_i^{Sat}}{P_T} \rightarrow$$

$$y_i = x_i K_i, \quad K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{Sat}}{P_T}$$

- Función exclusiva de P y T (soluciones ideales).

- Balance de materia:

$$\left\{ \begin{array}{l} L + V = 1 \\ z_i = x_i L + y_i V \end{array} \right\} \rightarrow z_i = x_i(1 - V) + y_i V, \quad x_i = \frac{y_i}{K_i} \rightarrow z_i = \frac{y_i}{K_i}(1 - V) + y_i V$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \rightarrow \sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} = 1$$

- Cuya sola incógnita es V; se resuelve por tanteo. Conocidas L y V:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)}, \quad x_i = \frac{y_i}{K_i} \rightarrow x_1, x_2, \dots, x_n, \quad y_1, y_2, \dots, y_n$$

- Rectificación:

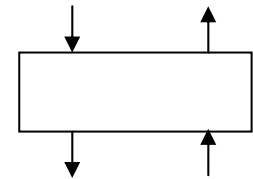
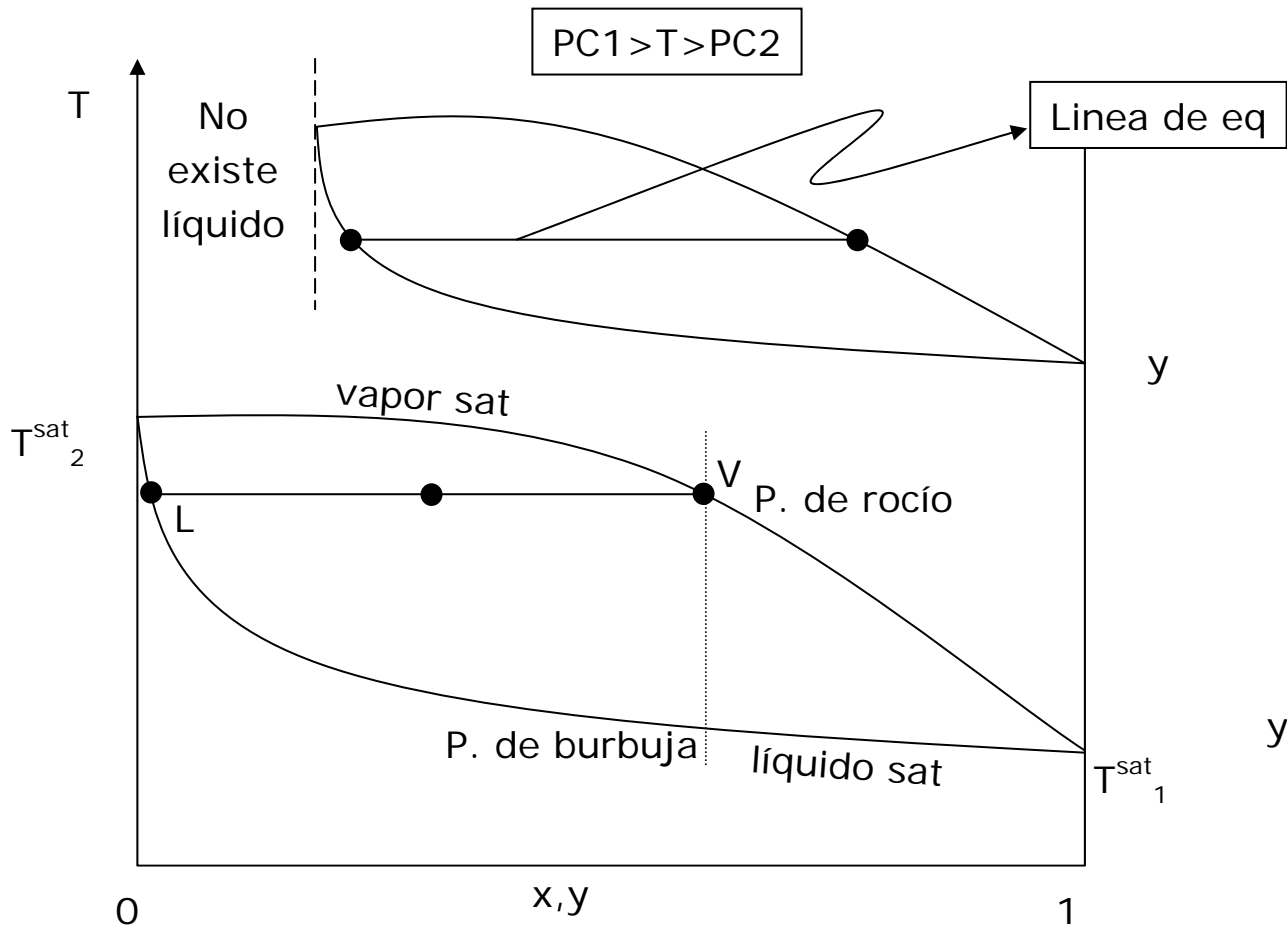
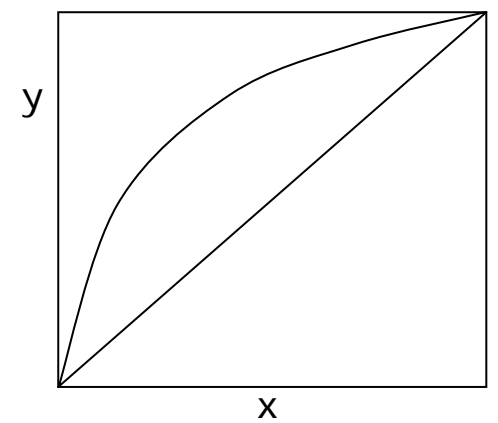


DIAGRAMA Txy / DIAGRAMA xy



P, T	(V)
y_1, y_2	
x_1, x_2	(L)



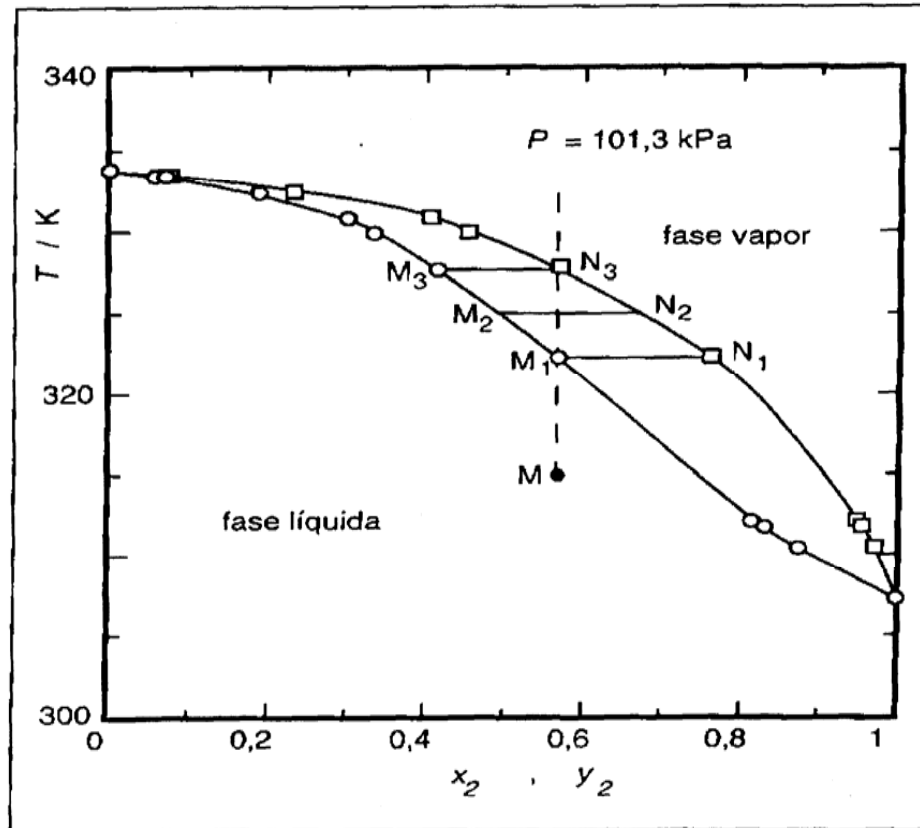


FIGURA 12.4. Diagrama de fases T-x del sistema cloroformo + dietil eter a 101,3 kPa.

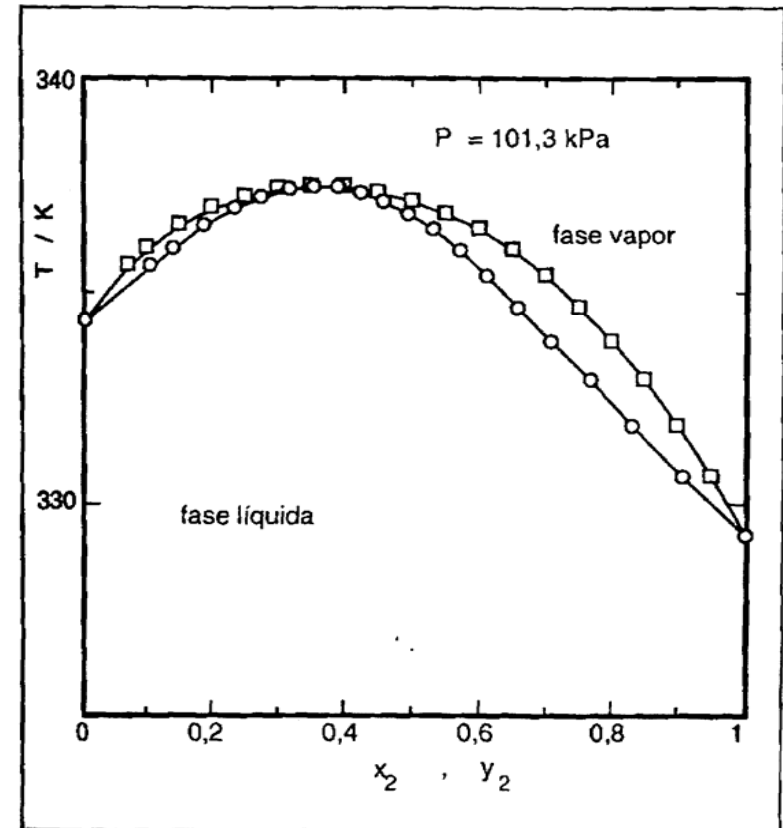


FIGURA 12.6. Diagrama de fases T-x del sistema Cloroformo + acetona a 101,3 kPa

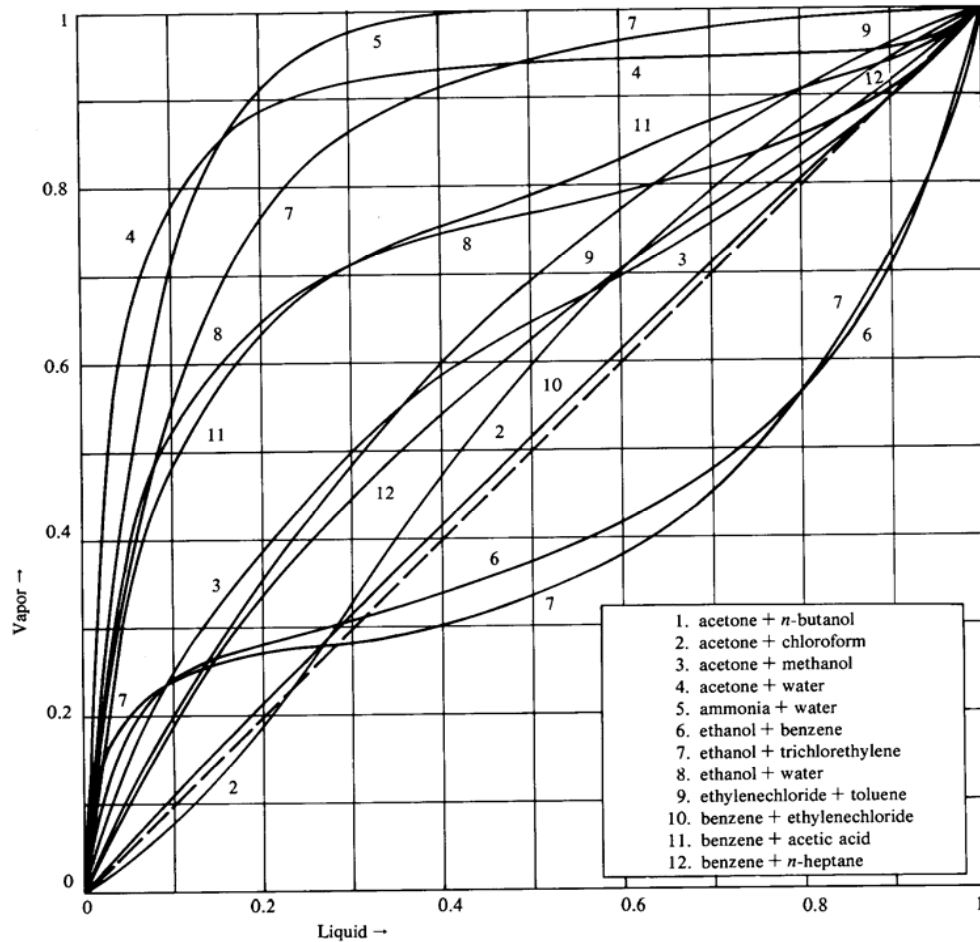


Figure 5.19. Some vapor-liquid composition diagrams at essentially atmospheric pressure. This is one of four such diagrams in the original reference (Kirschbaum, "Destillier und Rektifiziertchnik," 1969). Compositions are in weight fractions of the first-named.

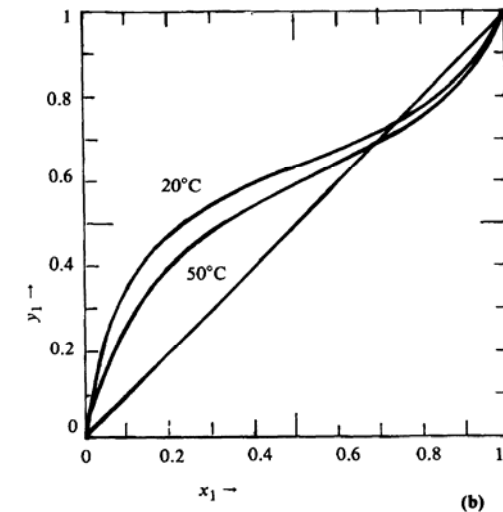
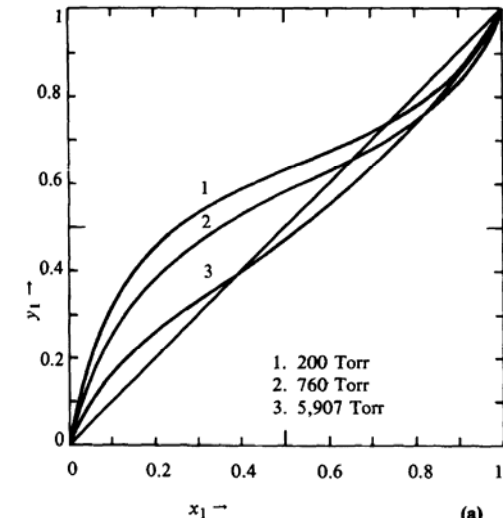
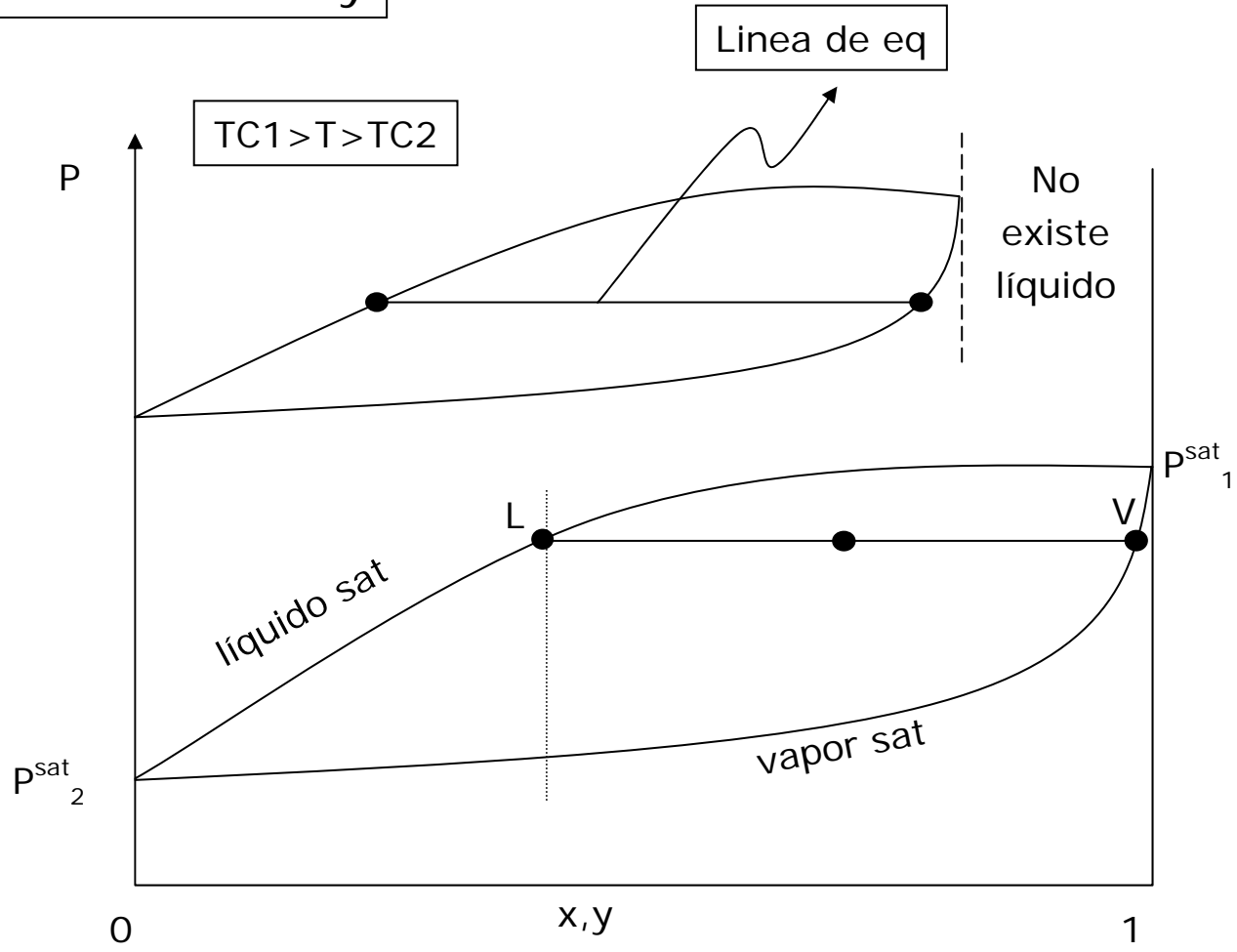
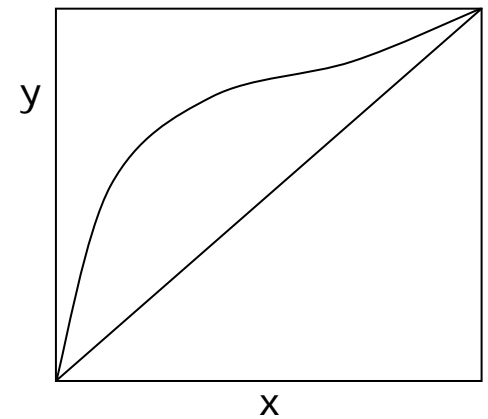


Figure 5.18. $x - y$ diagrams at constant pressure and at constant temperature of methylacetate + methanol (after Hirata et al., 1976). (a) Vapor-liquid equilibria at constant pressures. (b) Vapor-liquid equilibria at constant temperatures.

DIAGRAMA Pxy



P, T	(V)
y_1, y_2	
x_1, x_2	(L)



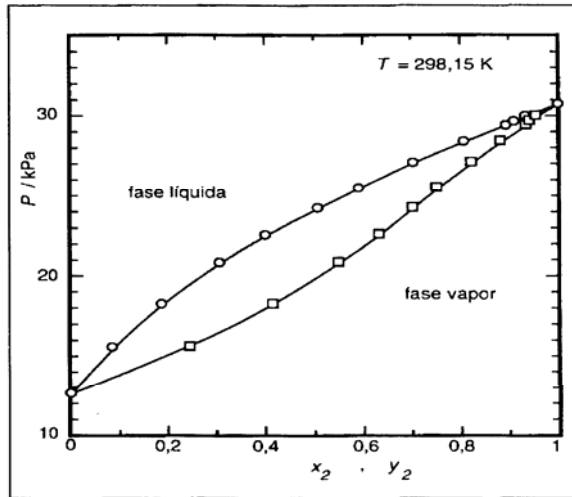


FIGURA 12.1. Diagrama de fases P-x del sistema benceno + acetona a 298,15 K.

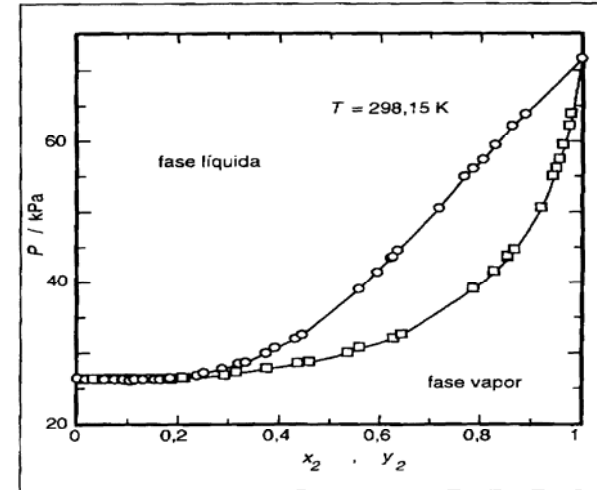


FIGURA 12.3. Diagrama de fases P-x del sistema cloroformo + dietil eter a 298,15 K.

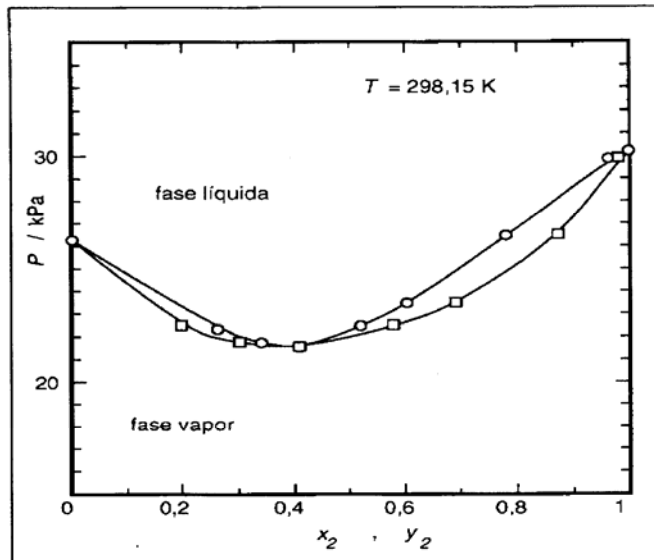


FIGURA 12.2. Diagrama de fases P-x del sistema cloroformo + acetona a 298,15 K.

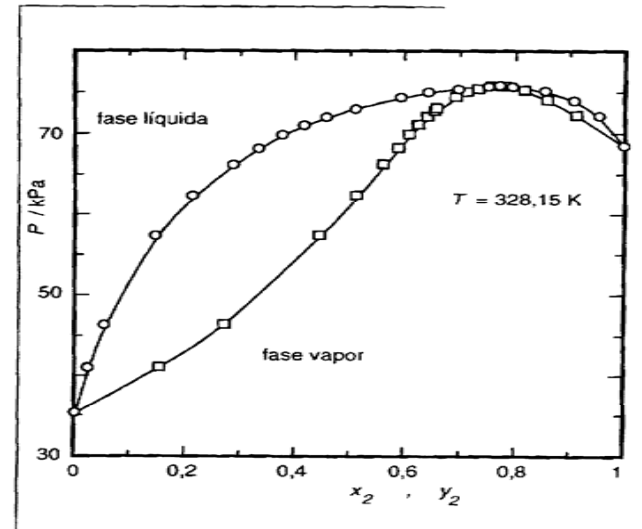
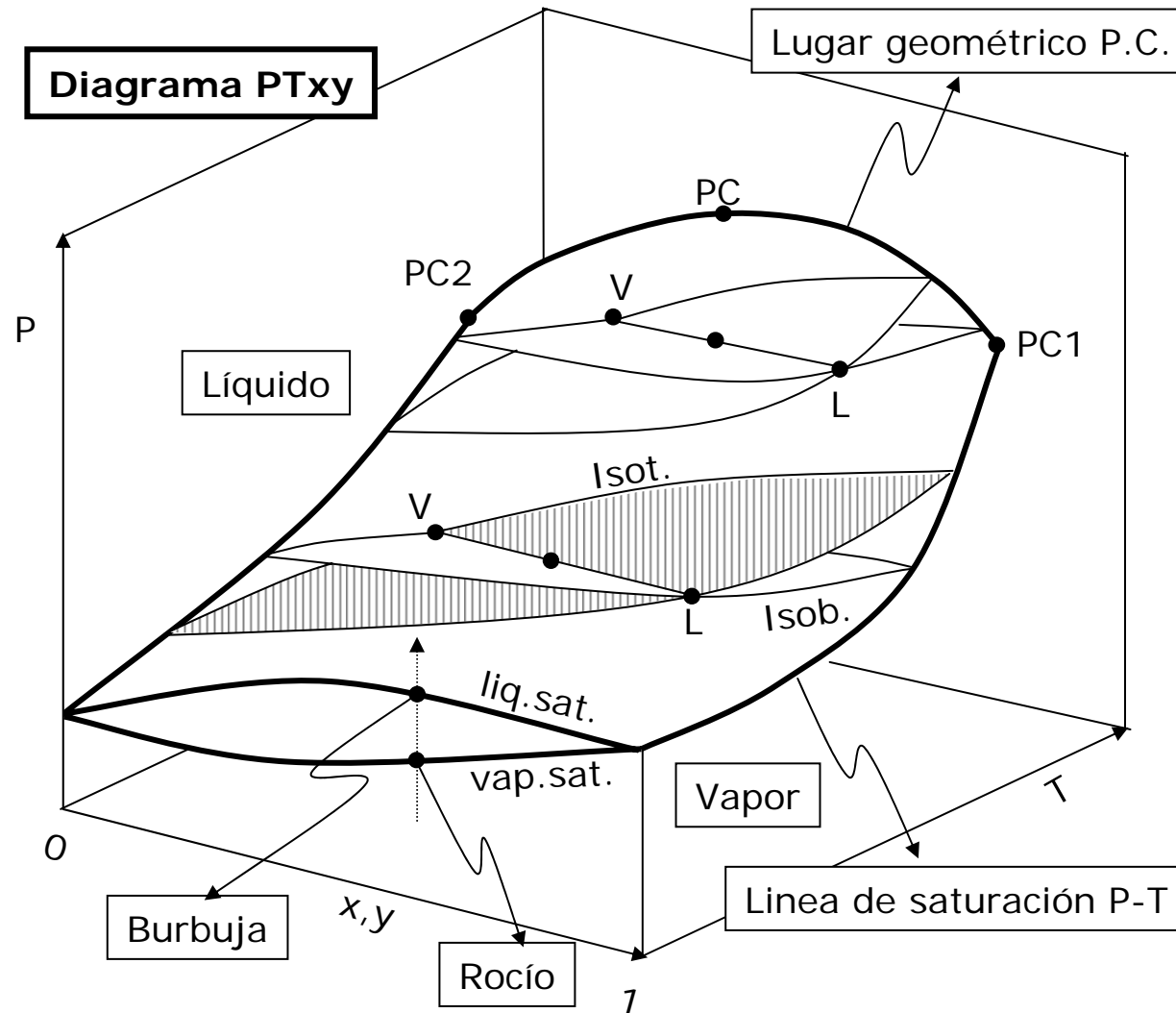


FIGURA 12.7. Diagrama de fases P-x del sistema metanol + terc-amil metil eter (TAME) a 328,15 K.

ELV BINARIO PTxy

- Variables: $P, T, x \rightarrow 3$ dimensiones.

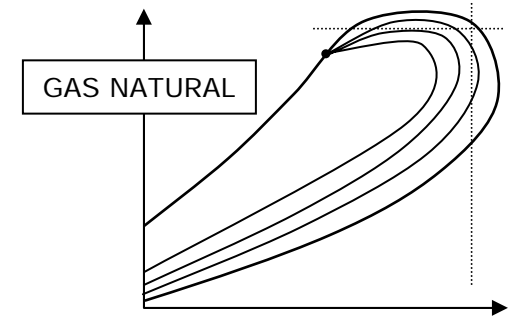
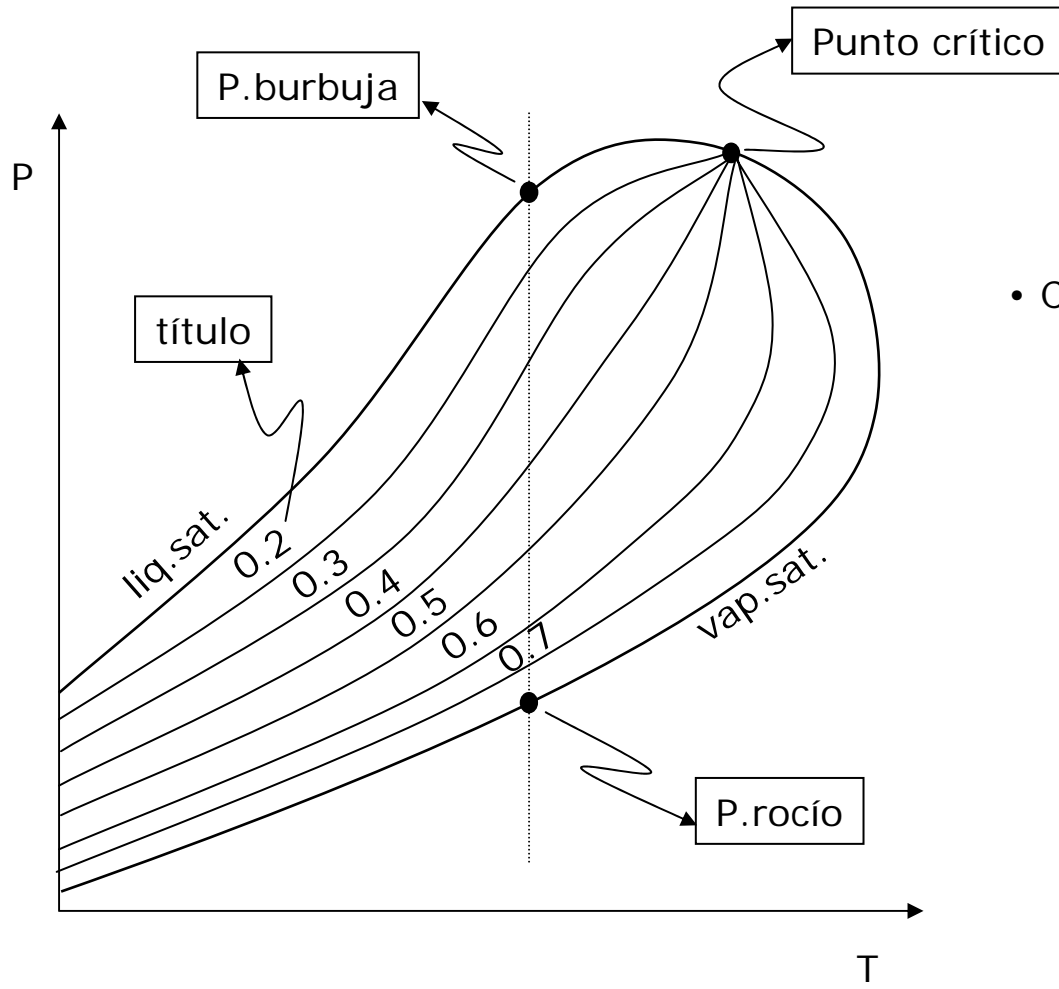


- Información básica:
para cada punto \rightarrow fases,
 x e y .
- $x=0, x=1 \rightarrow$
líneas de saturación de
componentes puros.
- Punto en la zona de dos fases
 $L+V$, a P y T ctes.
- Determinación envolvente :
cortes en P o $T=cte$.

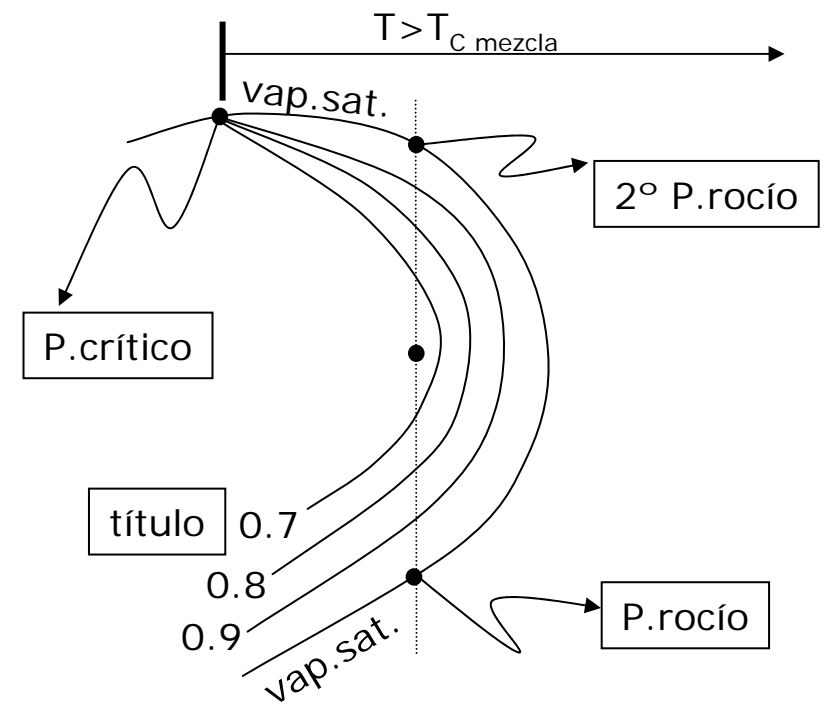
En la práctica se trabaja con modelos numéricos (p.ej. soluciones ideales)

DIAGRAMA PT

- Corte en $x,y=cte.$ → No hay información sobre composición.



- Condensación retrógrada:



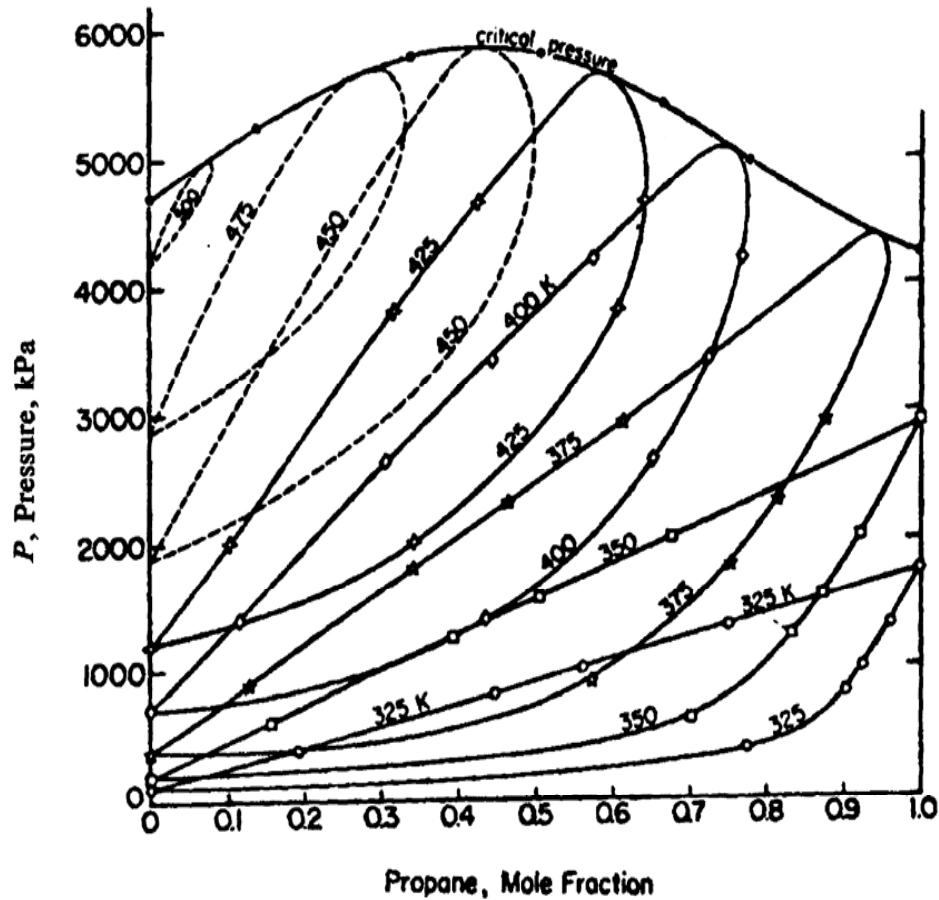


Figure 1.29 Isotherms and loci of critical pressures and critical temperatures of mixtures of propane and acetone (Gomez-Nieto & Thodos 1978).

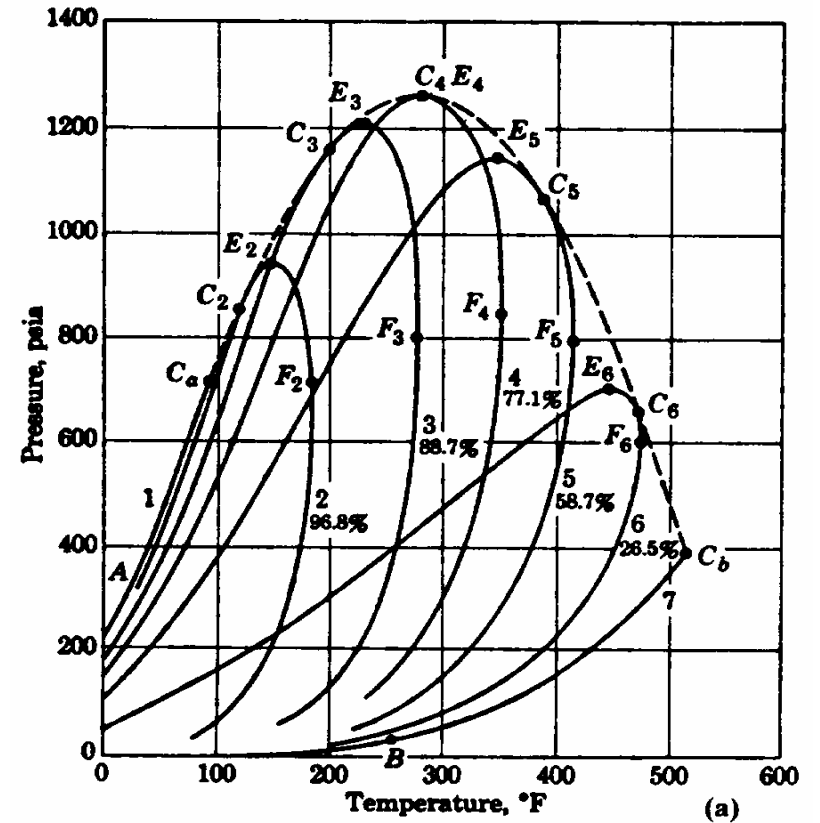
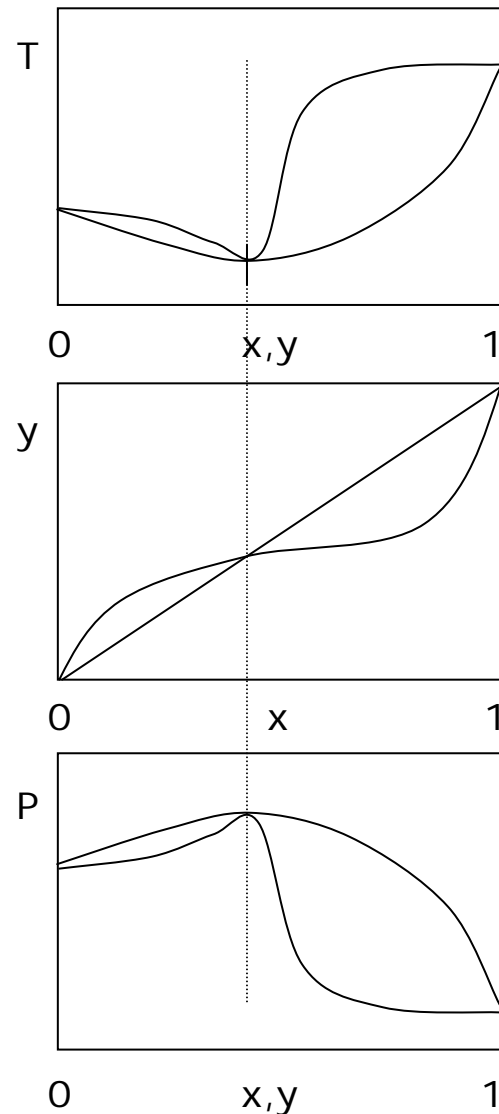
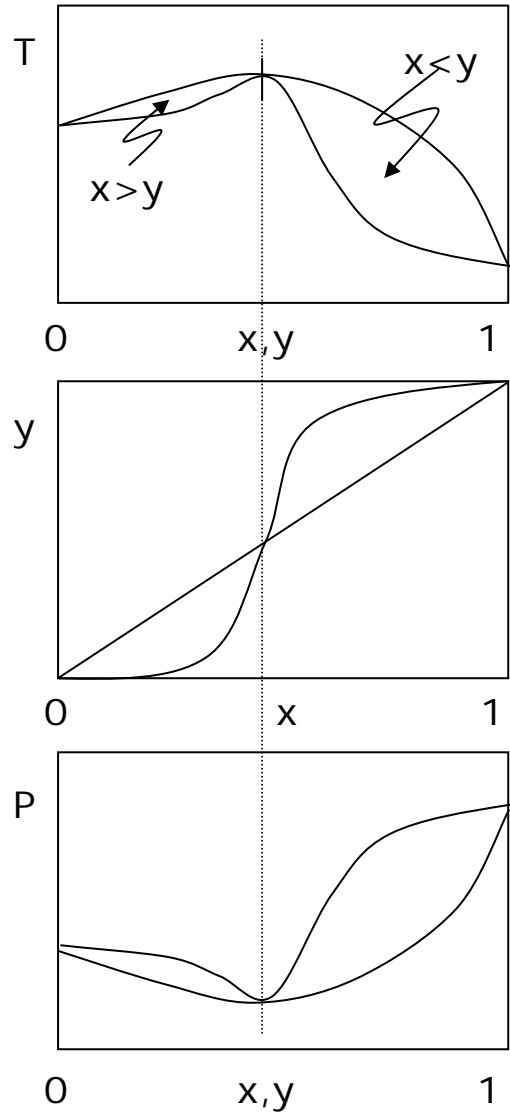


Figure 5.17. The system ethane + *n*-heptane: Pressure-temp

DESVIACIONES: AZEÓTROPAS

- Mezclas en la que $x_i = y_i$ en ELV
- Límite importante en operaciones de separación.

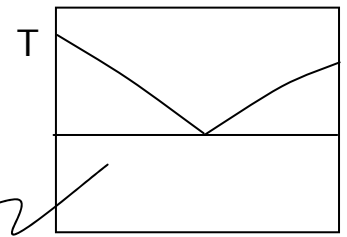
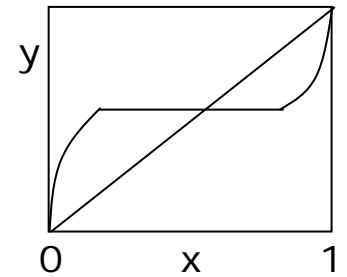
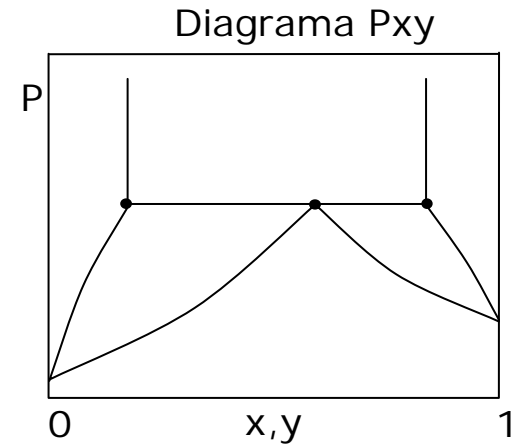
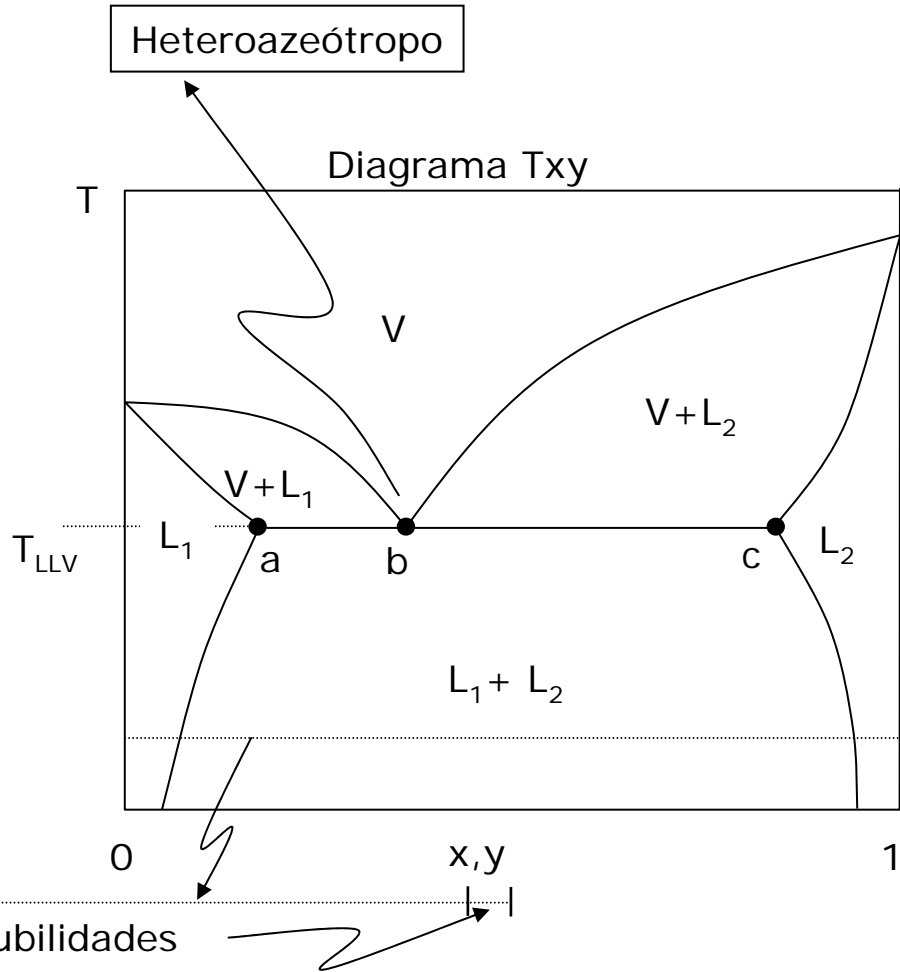
AZEÓTROPAS MÁXIMOS



AZEÓTROPAS MÍNIMOS

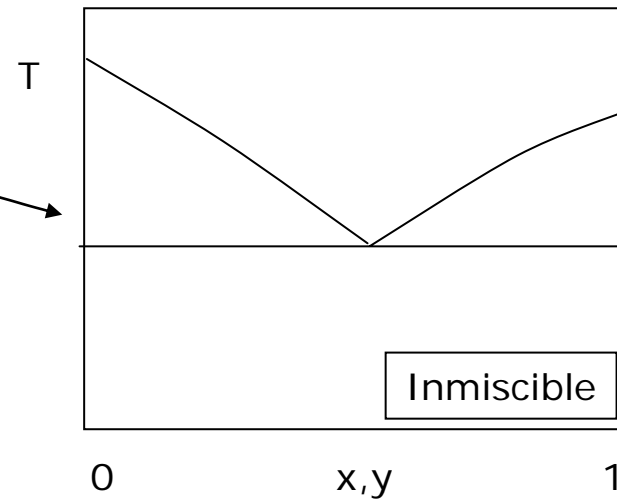
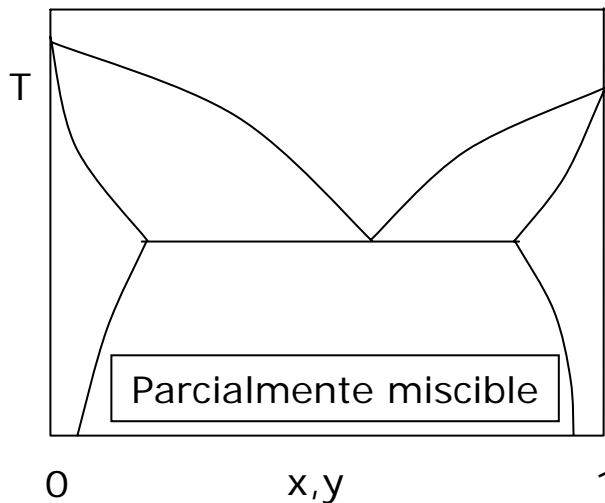
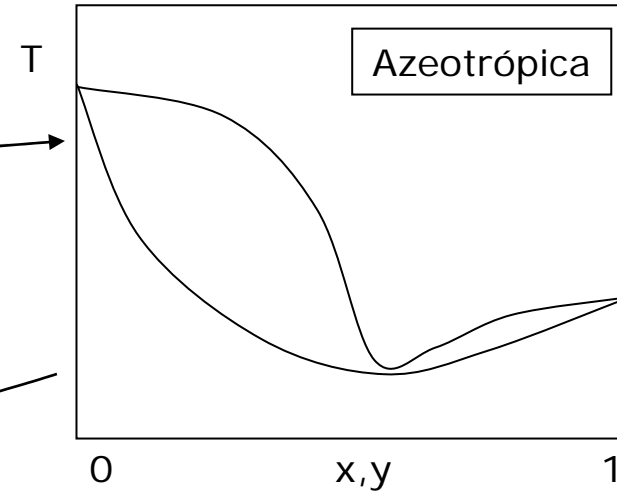
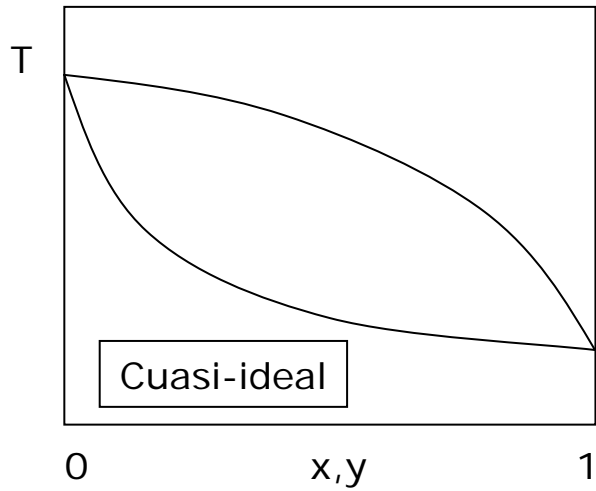
DESVIACIONES: INMISCIBILIDAD (ELLV)

P, T	y_1, y_2	(V)
	X'_1, X'_2	(L2)
	x_1, x_2	(L1)

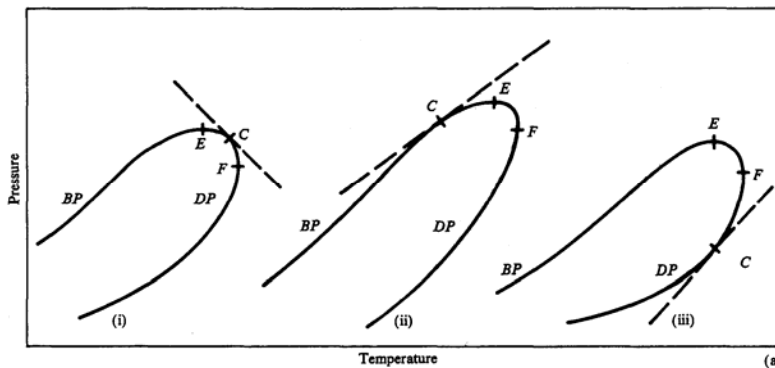
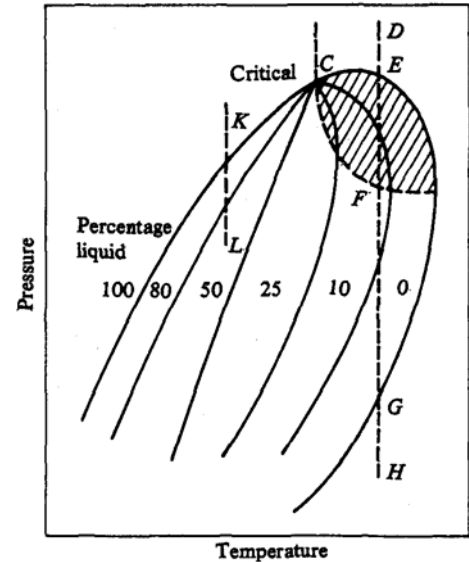
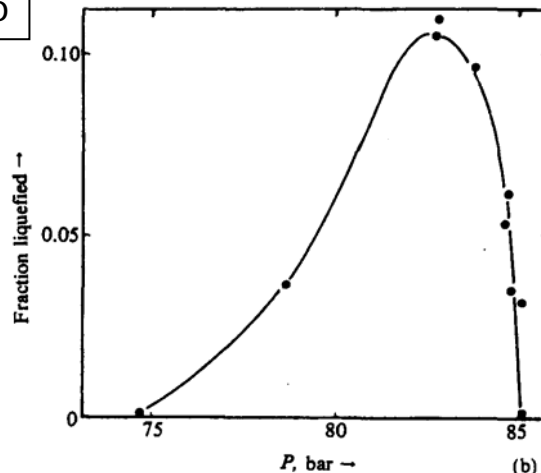
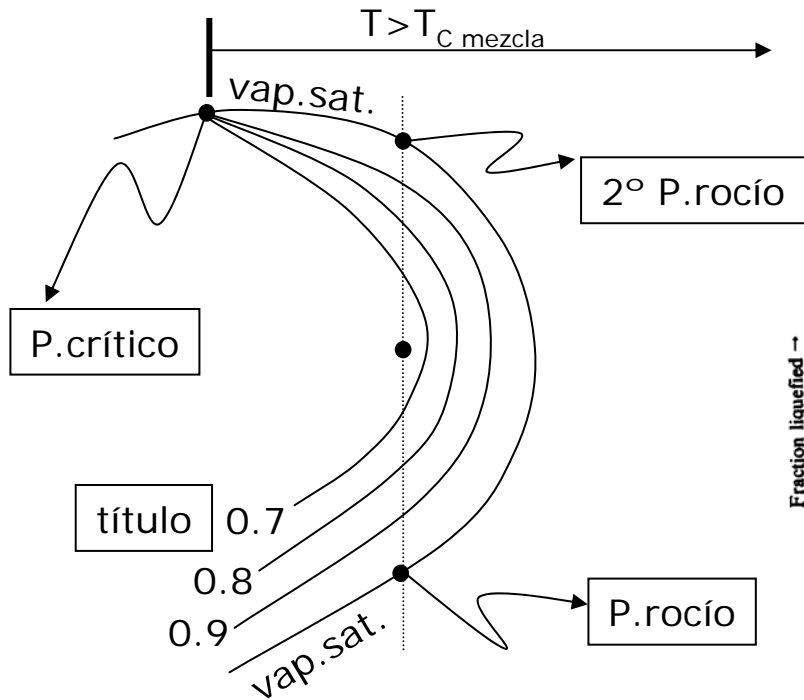


Totalmente inmiscibles

DESVIACIONES CRECIENTES



COMPORTAMIENTO RETRÓGRADO



(b) Retrograde behavior: (a) Three types of pressure-temperature phase boundaries, differing in the relative locations of the critical point, *C*; the maximum pressure, *E*; and the maximum temperature, *F*. *BP* is the bubblepoint curve, *DP* is the dewpoint. (b) Retrograde condensation of a 41/59 mixture of CO_2 and CH_3Cl at 378.2 K between the two dewpoint pressures, 74.5 and 85.0 bar; type (b) loop (data of Kuenen; Rowlinson & Swinton 1982). (c) Retrograde condensation on a pressure-composition diagram. Along path *AB* condensation reaches a maximum amount at *C*. Along path *DE* the condensation behavior is normal; that is, it increases continually with rise in pressure. (d) retrograde condensation on a pressure-temperature diagram. The cross-hatched area *DH* is retrograde. As the pressure is lowered along line *DH*, maximum condensation of 14 percent is attained at point *F*. Along line *KL*, the amount of condensation decreases normally with decreasing pressure (after Katz et al. 1959).