

2.1.3. Efecto de la Temperatura, Presión y Composición sobre los Valores $-K$ y la Volatilidad

La Ec. (2.11) se simplifica omitiendo el factor de corrección de Poyting, el cual es usualmente pequeño a bajas presiones. Combinando la Ec. (2.11) con la definición de volatilidad relativa, Ec. (2.2) se tiene:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \phi_i^L \gamma_i^L P_r^0 \quad (2.12)$$

donde

$$P_r^0 = \frac{P_i^0}{P_j^0} \quad (2.13)$$

$$\gamma_i = \frac{Y_i}{X_i} \quad (2.14)$$

$$\phi_r = \frac{\phi_i^L \phi_j^V}{\phi_i^V \phi_j^L} \quad (2.15)$$

El valor más importante en las ecuaciones para los valores- K y la volatilidad relativa es el término de la presión de vapor.

Efecto de la temperatura y presión. La presión de vapor se incrementa con la temperatura. Por esta razón, el valor- K para cada componente se incrementa linealmente con la temperatura.

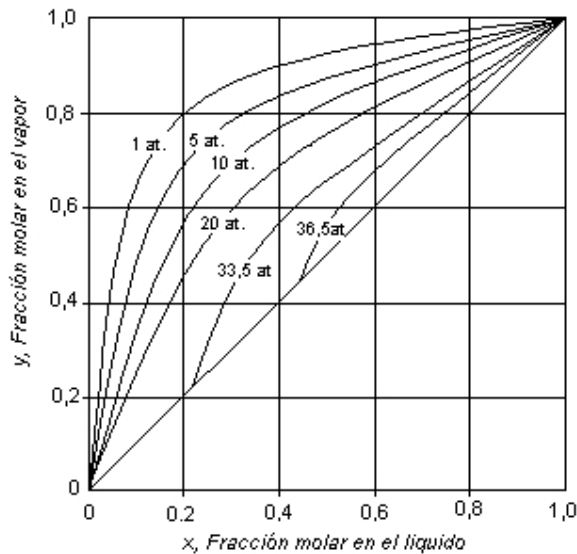


Fig. 2.2 Efecto de la presión y temperatura sobre los valores- K

En general para miembros de una serie homóloga, la presión de vapor del componente menos volátil se incrementa más rápido con la temperatura que la presión de vapor de

los componentes más volátiles. Esto causa que $\frac{P}{P^0}$ en la Ec. (2.13) disminuya a medida que se incrementa la temperatura. Así, se alcanza un punto crítico cuando $\frac{P}{P^0}$ se aproxima a la unidad. Aplicando la Ec. (2.12), la volatilidad relativa disminuye a medida que la temperatura aumenta, hasta que esta se aproxime a la unidad a medida que se alcanza el punto crítico.

Para componentes que no son miembros de una serie homologa, puede ocurrir lo contrario de lo visto anteriormente sobre un rango de temperatura, sin embargo si la temperatura se incrementa por sobre este rango aparecerá el punto crítico de la mezcla.

El efecto de la temperatura (o presión) sobre la volatilidad relativa se ilustra en la Fig. 2.2. este diagrama muestra claramente una reducción en la volatilidad relativa a medida que la presión aumenta, e ilustra que la volatilidad relativa de la mezcla se aproxima a la unidad a medida que se alcanza el punto pseudo crítico de la mezcla.

Efecto de la composición. El principal efecto de la composición sobre los valores- K y las volatilidades relativas es un resultado del efecto de la composición sobre el coeficiente de actividad del liquido. La composición también tiene un efecto sobre el coeficiente de fugacidad el último efecto es generalmente pequeño a presiones bajas.

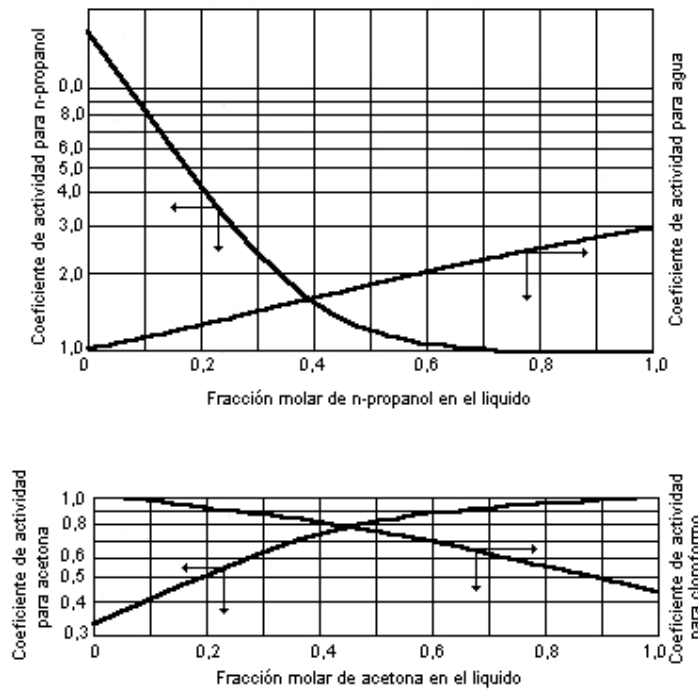


Fig. 2.3 Efecto de la composición sobre los coeficientes de actividad del liquido. (a) para sistemas con desviación positiva n-propanol agua a 1 atm; (b) para sistemas con desviación negativa acetona-cloroformo a 1 atm.

Los coeficientes de actividad son clasificados de acuerdo a la naturaleza de su desviación de la Ley de Raoult. Esto depende del calor de mezcla de los componentes.

Si se necesita adicionar calor a la mezcla para conseguir la solución “el componente prefiere estar solo” antes que en solución, la desviación es positiva (Fig. 2.3a). Las desviaciones positivas dan coeficientes más grandes que la unidad y valores $-K$ más grandes que los predcidos a partir de ley de Raoult. Si se desprende calor de la solución, se aplica lo contrario (Fig. 2.3b); las desviaciones son negativas y los valores $-K$ son menores que los obtenidos por la Ley de Raoult.

La magnitud de las desviaciones de la ley de Raoult se incrementa con la diferencia de la naturaleza de los componentes. Por lo tanto el sistema de n-propanol y agua (Fig. 2.3a) y el sistema acetona-cloroformo (Fig. 2.3b) muestran grandes coeficientes de actividad siendo el mas alto 13. De otro lado, el coeficiente de actividad mas alto en una mezcla de i-butano y n-butano los cuales son similares uno del otro, es menor que 1,1 (a alrededor de 100 psia).

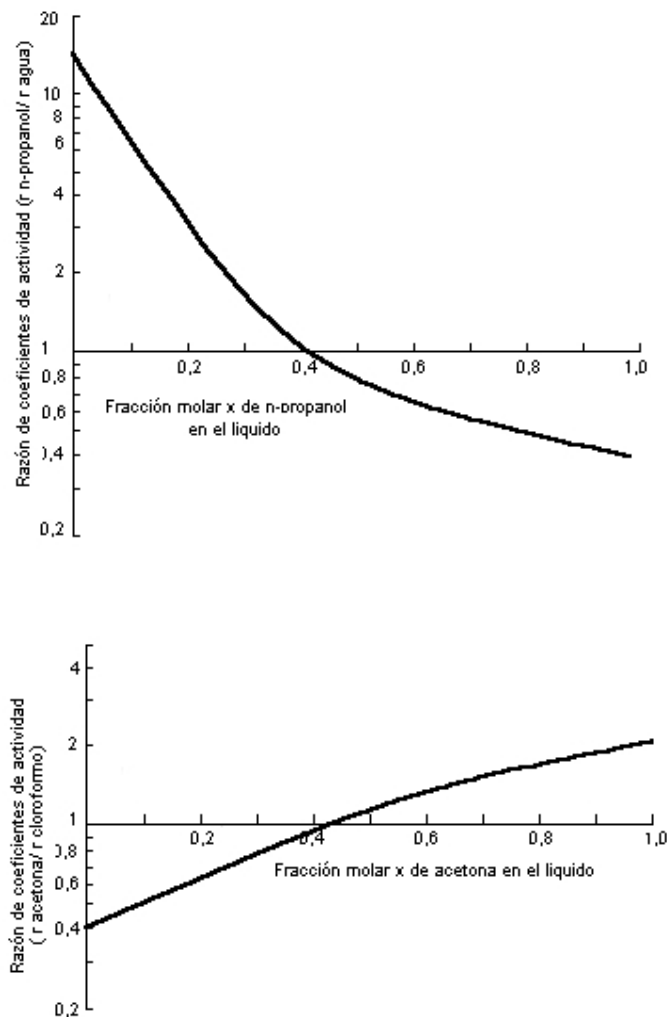


Fig. 2.4 Razones de coeficientes de actividad (a) en sistema con desviación positiva

n-propanol-agua; (b) en sistema con desviación negativa, acetona cloroformo.

Las Figs. [2.4a](#) y [2.4b](#) muestran los efectos de la composición sobre la razón de los coeficientes de actividad. De acuerdo a la [Ec. 2.12](#), esta razón representa el principal efecto de la composición sobre la volatilidad relativa. Cuando un sistema muestra desviación positiva, la volatilidad relativa disminuye a medida que la concentración del CMV se incrementa. Lo contrario se aplica para sistemas con desviación negativa

A bajas presiones ϕ_i se puede tomar como 1 y omitiendo el factor de corrección de Poyting, las Ecs. [\(2.11\)](#) y [\(2.12\)](#) se pueden escribir:

$$K_i = \gamma_i \frac{P_i^0}{P} = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.16)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \gamma_r \frac{P_r^0}{P_r^0} \quad (2.17)$$

La validez de estas ecuaciones en el diseño de columnas operando por sobre unos cuantos bars de presión dependerá de la naturaleza de los componentes en la mezcla y de la dificultad de la separación. En la fase vapor, las desviaciones de la Ley de gas ideal se pueden evaluar mediante la determinación del factor de compresibilidad. La dificultad de la separación dependerá de la cercanía de los valores $-K$ de los componentes. Las Ecs. [\(2.16\)](#) y [\(2.17\)](#) son adecuadas para el diseño de separaciones relativamente fáciles, por decir menos que 50 etapas, pero no se deben usar para separaciones difíciles. A presiones moderadas, alrededor de 20 bars, las desviaciones de las leyes de mezcla ideal en la fase gas son despreciables, y las desviaciones de la ley de gas ideal se pueden deducir introduciendo el segundo coeficiente virial B_i :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^0}{P} \exp \left[\frac{(V_{m,i} - B_i)(P - P_i^0)}{RT} \right] \quad (2.18)$$

donde $V_{m,i}$ = volumen molar (al estado líquido) del componente i

B_i = segundo coeficiente virial en la ecuación virial de estado, para el componente i

$$\text{y} \quad Z_i = 1 + \frac{B_i P}{RT} \quad (2.19)$$

2.1.4. Diagramas de fase

Los diagramas de fase son usados para describir sistemas binarios graficando dos de las tres variables (composición, temperatura, y presión) a un valor constante de la otra. Las más populares de estas gráficas son los diagramas T - x y x - y . El diagrama x - y se ha descrito claramente en la Sec. 2.1, [Fig. 2.1](#).

Diagramas Temperatura-composición (T - x) ([Fig. 2.5](#)). La curva ABC muestra la relación composición-temperatura para el líquido saturado. A temperatura T_1 y composición de líquido x_1 , el punto B es la condición a la cual el líquido está listo para iniciar la ebullición. El punto B es definido como *el punto de burbuja*

Cuando el líquido comienza a hervir a temperatura T_1 (punto B), el primer vapor formado tiene una composición y_1 y está por consiguiente a su punto de rocío. En este punto, el vapor es rico en componente ligero. A medida que la temperatura se incrementa, se evapora más componente pesado. La cantidad de vapor formado se incrementa, pero la fracción molar de componente ligero en el vapor y el líquido disminuye. A temperatura T_2 , la composición del líquido es x_2 y la composición del vapor y_2 . Algo de la carga inicial es ahora vapor y algo líquido. Un posterior incremento de la temperatura a T_3 vaporizará el resto de líquido. La composición del vapor será ahora x_1 , y la última gota de líquido vaporizado tendrá una composición x_3 . el líquido siempre se moverá a través de su curva de punto de burbuja (BEH) mientras que el vapor se moverá siempre a través de su curva de punto de rocío (DFG). Entonces, en destilación, el punto de burbuja del líquido está siempre en equilibrio con el punto de rocío del vapor.

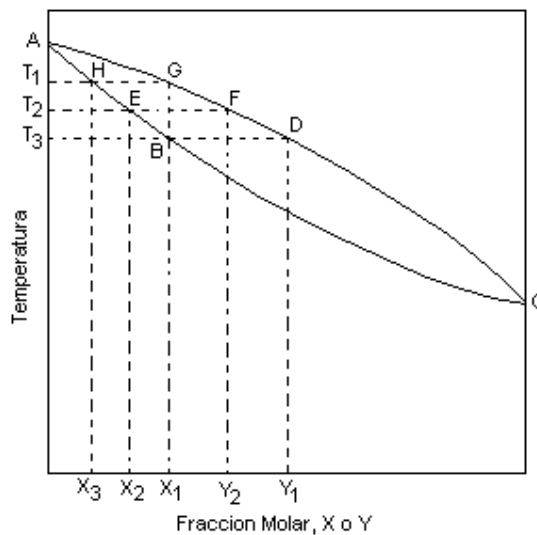


Fig. 2.5 Diagrama temperatura composición

El concepto de punto de rocío y punto de burbuja es útil en la construcción de diagramas x - y (Fig. 2.1). Cuando los puntos de burbuja y los puntos de rocío pueden ser fácilmente calculados para una mezcla de componentes, las curvas de líquido saturado y vapor saturado pueden ser graficadas para sistemas como en la Fig. 2.5. A partir de estos datos se pueden obtener valores de x y y para diferentes temperaturas y usados para construir el diagrama x - y . Similarmente, cálculos del punto de burbuja proporcionan el equilibrio del vapor, dando los valores de x y y . Estos también pueden derivarse de manera similar a partir de cálculos de punto de rocío.

2.1.5. Cálculos de puntos de burbuja y puntos de rocío

El punto de burbuja de una mezcla se calcula de

$$\sum_{i=1}^c K_i x_i = 1,0 \quad (2.20)$$

El punto de rocío de una mezcla se calcula de

$$\sum_{i=1}^c \frac{y_i}{K_i} = 1,0 \quad (2.21)$$

El método de cálculo (a presión constante) es como sigue:

1. Suponer una temperatura.
2. Calcular los valores- K .
3. Calcular la suma del lado izquierdo de la Ec. (2.20) para cálculos del punto de burbuja. Si es menor que la unidad, incrementar la temperatura. Si es mayor que la unidad disminuir la temperatura. Repetir los pasos 2 y 3 hasta conseguir convergencia.

Alternativamente, se obtiene el lado izquierdo de la Ec. (2.21) para cálculos del punto de rocío. Si es menor que la unidad, disminuir la temperatura. Si es mayor que la unidad, incrementar la temperatura. Repetir los pasos 2 y 3 hasta conseguir convergencia.

2.1.6 Azeotropos

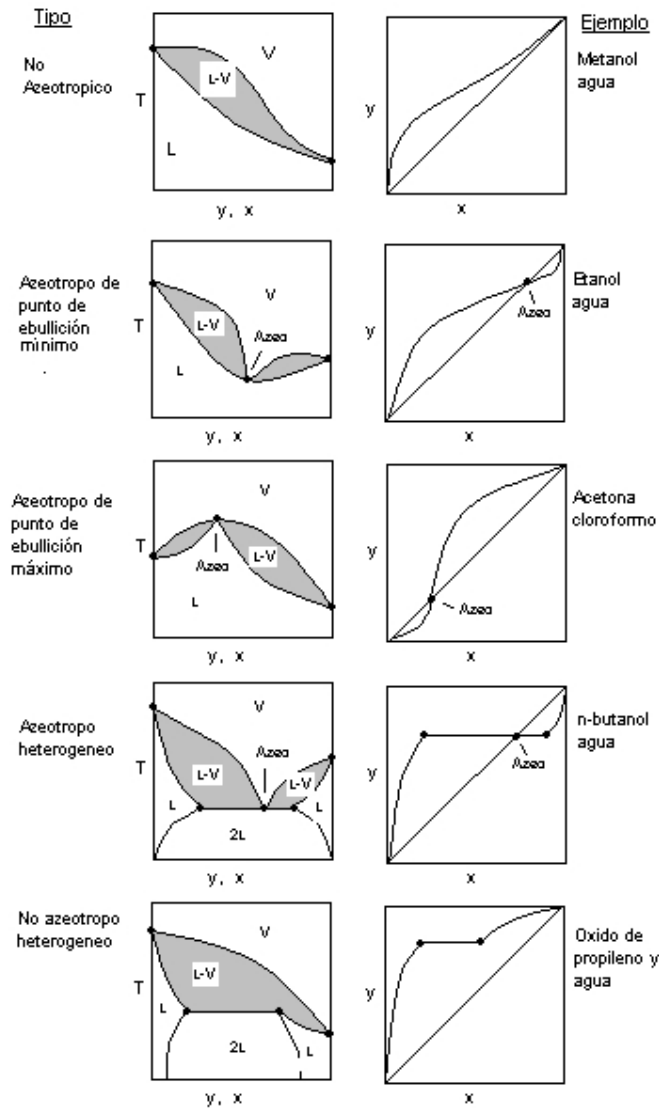


Fig. 2.6 Tipos comunes de diagramas de equilibrio para sistemas binarios

Las Figuras 2.1 y 2.5 son diagramas de fases para sistemas “normales”. En tales sistemas, a medida que la concentración del componente menos volátil se incrementa así lo hacen el punto de rocío y el punto de burbuja.

Si los componentes exhiben fuerte interacción física o química, los diagramas de fases pueden ser diferentes de los mostrados en las Figs. 2.1 y 2.5 y más claramente son mostrados en la Fig. 2.6. En estos sistemas existe una composición crítica (el punto de intersección de la curva de equilibrio con la diagonal de 45°) para el cual las composiciones del vapor y el liquido son idénticas. Cuando se alcanza esta composición del vapor y el liquido, los componentes no pueden ser separados a la presión dada. Tales mezclas son denominadas *azeotropos*.

Un azeotropo de punto de ebullición mínimo, hierve a temperatura menor que cualquiera de los componentes puros. Cuando se destila un sistema de estos

componentes, el producto del tope es el azeotropo. El producto del fondo es el componente de mayor punto de ebullición cuando el CMV está presente a concentraciones bajas. De otro lado, cuando el componente de menor punto de ebullición está presente a altas concentraciones, el producto del fondo es el CMV.

Un azeotropo de punto de ebullición máximo hierve a temperatura mayor que la de los componentes puros y por lo tanto siempre sale por el fondo de la columna. El producto del tope es el componente de mas alto punto de ebullición cuando el CMV está en concentraciones bajas. El producto del tope es el CMV cuando este está a altas concentraciones.

Si ocurre una separación en fase liquida, la temperatura de ebullición de la mezcla así como la composición de la fase vapor permanece constante hasta que una de las fases de liquido desaparece. Bajo tales condiciones, una mezcla de dos líquidos saldrá por el tope de la columna mientras que otra saldrá por el fondo, dependiendo de la composición.

2.3. NOMENCLATURA

2.3.1 Letras en castellano

c	Número de componentes
f	Fugacidad, psia
K	Valor $-K$ (definido en la Sec. 2.1.1)
MVC	Componente más volátil
P	Presión, psia
p	Presión parcial, psia
p^o	Presión de vapor, psia
T	Temperatura, °R
x	Fracción molar del CMV en el liquido
y	Fracción molar del CMV en el vapor

2.3.2 Letras griegas

α	Volatilidad relativa
γ	Coefficiente de actividad
ϕ	Coefficiente de fugacidad
Ψ	Término de Poynting para corrección de la presión

2.3.3 Subíndices

$1,2$ Número de componentes. En un sistema binario, 1 significa el más volátil y 2 el menos volátil

i,j Componentes en la mezcla

r Razón

2.3.4 Exponente

L Líquido

V Vapor