

# PROCESOS DE SEPARACION VAPOR-LÍQUIDO

## RELACIONES DE EQUILIBRIO VAPOR-LIQUIDO

### Reglas de las Fases y Ley de Raoult

Al igual que en los sistemas gas-líquido, el equilibrio en los sistemas vapor-líquido esta gobernado por la regla de las fases.

Usaremos como ejemplo ilustrativo el sistema vapor-líquido, amoníaco-agua. Para dos componentes y dos fases, el valor de  $F$  es 2 grados de libertad.

Las cuatro variables, son temperatura, presión y las composiciones  $y_A$  del  $\text{NH}_3$  en la fase vapor y  $x_A$  en la fase líquida. Al especificar  $y_A$  ó  $x_A$  la composición del agua, ( $B$ ) queda fija, puesto que  $y_A + y_B = 1.0$  y  $x_A + x_B = 1.0$ .

Si la presión es fija, sólo puede establecerse una variable más. Al especificar la composición líquida, la temperatura y la composición del vapor quedan automáticamente especificadas.

La ley de Raoult, que es una ley ideal, puede definirse para fases vapor-líquido en equilibrio:

$$p_A = P_A x_A \quad (1)$$

donde  $p_A$  es la presión parcial del componente  $A$  en el vapor en Pa (atm),  $P_A$  es la presión de vapor de  $A$  puro en Pa (atm),  $x_A$  es la fracción mol de  $A$  en el líquido.

Esta ley sólo es válida para soluciones ideales, como

benceno-tolueno,  
hexano-heptano, y  
alcohol metílico-alcohol etílico,

que por lo general, son sustancias muy similares entre sí.

Muchos sistemas que son soluciones ideales o no ideales obedecen la ley de Henry en soluciones diluidas.

## **Diagramas de Puntos de Ebullición y Gráficas $xy$**

Suele ser común que las relaciones de equilibrio vapor-líquido de una mezcla binaria de  $A$  y  $B$  se expresen en forma de un diagrama de puntos de ebullición, tal como el que se muestra en la Fig. 9.1-1 para el sistema benceno ( $A$ )-tolueno ( $B$ ), a presión total de 101.32 kPa.

La línea superior es la de vapor saturado (línea de punto de rocío) y la línea inferior es la línea de líquido saturado (línea de punto de burbuja). La región de dos fases está localizada en la zona situada entre estas dos líneas.

En la Fig. 9.1-1, si se empieza calentando una muestra líquida fría de  $x_{A1} = 0.318$ , la ebullición se inicia a 98°C (371.2 K) y la composición del primer vapor en equilibrio es  $y_{A1} = 0.532$ . A medida que continúa la ebullición, la composición  $x_A$  se desplazará hacia la izquierda, puesto que  $y_A$  es más rico en  $A$ .

El sistema benceno tolueno obedece la Ley de Raoult, por lo que el diagrama de puntos de ebullición puede determinarse a partir de los datos de presión del vapor puro de la Tabla 9.1-1, junto con las siguientes ecuaciones:

$$p_A + p_B = P \quad (2)$$

$$P_A x_A + P_B(1 - x_A) = P \quad (3)$$

$$y_A = \frac{p_A}{P} = \frac{P_A x_A}{P} \quad (4)$$

**TABLA 9.1-1. DATOS DE PRESION DE VAPOR Y DE FRACCION MOL DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA BENCENO-TOLUENO**

<i>Temperatura</i>		<i>Presión de vapor</i>				<i>Fracción mol de benceno a 101.325 kPa</i>	
		<i>Benceno</i>		<i>Tolueno</i>			
<i>K</i>	<i>°C</i>	<i>KPa</i>	<i>mm Hg</i>	<i>kPa</i>	<i>mm Hg</i>	<i>x<sub>A</sub></i>	<i>y<sub>A</sub></i>
353.3	80.1	101.32	760			1.000	1.000
358.2	85	116.9	877	46.0	345	0.780	0.900
363.2	90	135.5	1016	54.0	405	0.581	0.777
368.2	95	155.7	1168	63.3	475	0.411	0.632
373.2	100	179.2	1344	74.3	557	0.258	0.456
378.2	105	204.2	1532	86.0	645	0.130	0.261
383.8	110.6	240.0	1800	101.32	760	0	0

Procesos de Separación Vapor-Líquido

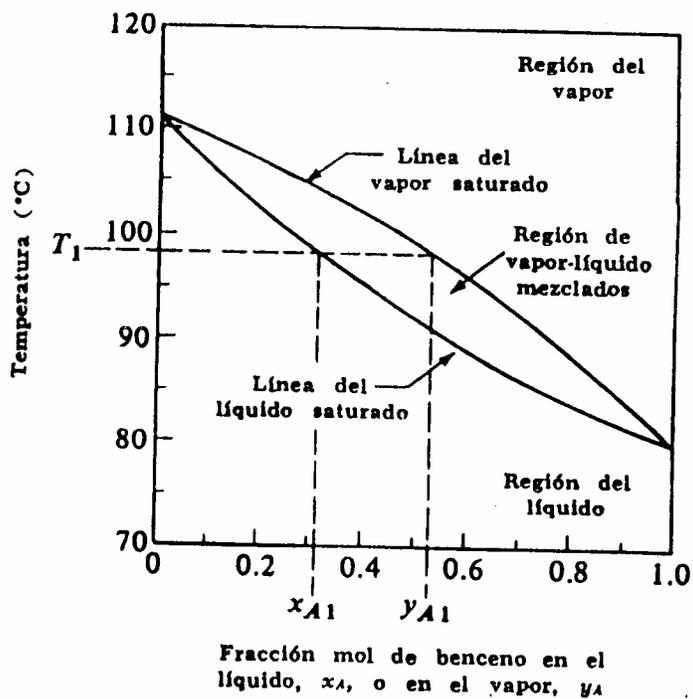


FIGURA 9.1-1 Diagrama de puntos de ebullición para benceno (A)-tolueno (B) a 101,325 kPa (1 atm) de presión total

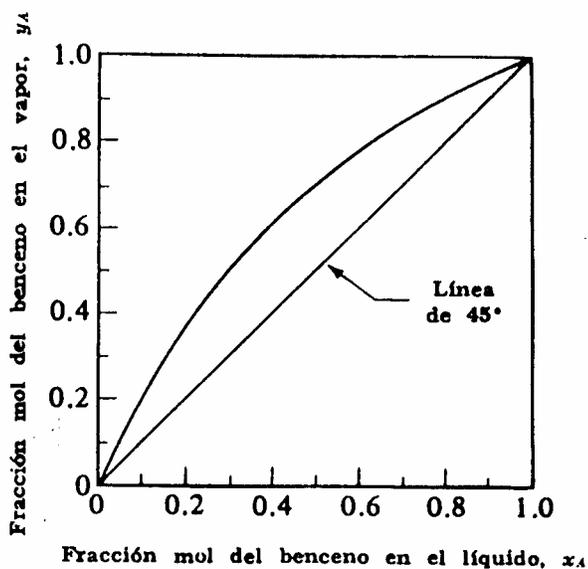


FIGURA 9.1-2 Diagrama de equilibrio para el sistema benceno (A)-tolueno (B) a 101,32 kPa (1 atm)

**EJEMPLO: Uso de la Ley de Raoult Para un Diagrama de Puntos de Ebullición.**

Calcúlense las composiciones del vapor y del líquido en equilibrio a 95°C (368.2 K) para benceno-tolueno, usando las presiones de vapor de la Tabla 9.1-1 a 101.32 kPa.

**Solución:** De la Tabla 9.1-1, a 95°C para el benceno,  $P_A = 155.7$  kPa y  $P_B = 63.3$  kPa. Sustituyendo en la Ec. (3) y resolviendo,

$$155.7(x_A) + 63.3(1 - x_A) = 101.32 \text{ kPa}$$

Por consiguiente,

$$x_A = 0.411$$

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0.411 = 0.589.$$

Sustituyendo en la Ec. (4),

$$y_A = \frac{P_A x_A}{P} = \frac{155.7(0.411)}{101.32} = 0.632$$

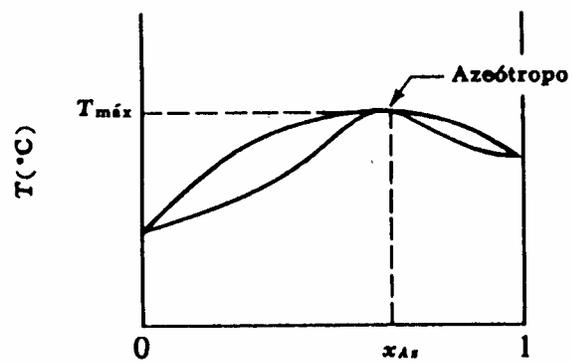
En la Fig. 9.1-2 se muestra un método muy común para graficar los datos de equilibrio, donde se traza una curva de  $y_A$  en función de  $x_A$  para el sistema benceno-tolueno. Se incluye la línea de  $45^\circ$  para mostrar que  $y_A$  es más rico en el componente A que  $x_A$ .

El diagrama de puntos de ebullición de la Fig. 9.1-1 es típico de un sistema ideal que obedece la Ley de Raoult. Los sistemas no ideales difieren considerablemente.

En la Fig. 9.1-3a se muestra el diagrama de puntos de ebullición para un azeótropo de ebullición máxima. La temperatura máxima  $T_{\text{máx}}$  corresponde a una concentración  $x_{Az}$  y en este punto,  $x_{Az} = y_{Az}$ .

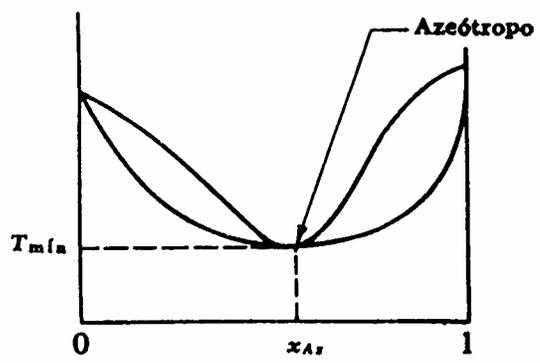
La gráfica de  $y_A$  en función de  $x_A$  mostraría que la curva cruza a la línea de  $45^\circ$  en este punto. El sistema acetona-cloroformo es un ejemplo típico.

En la Fig. 9.1-3b se muestra un azeótropo de ebullición mínima con  $y_{Az} = x_{Az}$  a  $T_{\text{min}}$ . Un sistema típico de este caso es el de etanol-agua.



$y_A \text{ o } x_A$

(a)



$y_A \text{ o } x_A$

(b)

FIGURA 9.1-3. Diagramas de equilibrio de puntos de ebullición: (a) azeótropo de ebullición máxima, (b) azeótropo de ebullición mínima

## CONTACTO DE EQUILIBRIO DE UNA SOLA ETAPA PARA UN SISTEMA VAPOR-LIQUIDO

Cuando se considera un sistema vapor-líquido, siendo la corriente  $V_2$  un vapor y la corriente  $L_0$  un líquido, y las dos corrientes se ponen en contacto en una sola etapa de equilibrio, de manera similar a la Fig. 8.3-1, es necesario usar el diagrama de puntos de ebullición o diagrama de equilibrio  $xy$ , pues no se dispone de una relación de equilibrio similar a la Ley de Henry.

Puesto que únicamente se están considerando dos componentes  $A$  y  $B$ , intervienen las Ecs. (1) y (2) – Separación Gás-Líquido- para el balance de materiales:

Balance total de masa,

$$L_0 + V_2 = L_1 + V_1 = M \quad (5)$$

Balance del componente  $A$ ,

$$L_0 x_{A0} + V_2 y_{A2} = L_1 x_{A1} + V_1 y_{A1} = M x_{AM} \quad (6)$$

donde  $L$  es kg,  $V$  es kg, y  $M$  es kg totales.

La fracción de masa de  $A$  en la corriente  $L$  es  $x_A$  y es  $y_A$  en la corriente  $V$ . La fracción de masa de  $A$  en la corriente  $M$  es  $x_{AM}$ .

Si los efectos de calor sensible son pequeños y los calores latentes de ambos compuestos son iguales, entonces,

“cuando se condensa 1 mol de  $A$ , se debe vaporizar 1 mol de  $B$ . Por tanto, el total de moles de vapor  $V_2$  que entran es igual al total de moles  $V_1$  que salen. Además. Las moles de  $L_0 = L_1$ .”

A este caso se le llama derrame molal constante. Un ejemplo típico es el sistema benceno-tolueno.

### **EJEMPLO : Contacto de Equilibrio Para una Mezcla Vapor-Líquido**

Un vapor a su punto de rocío y 101.32 kPa, que contiene una fracción mol de 0.40 de benceno (A) y 0.60 de tolueno (B) en un total de 100 mol kg, se pone en contacto con 110 mol kg de un líquido a su punto de ebullición, que contiene una fracción mol de 0.30 de benceno y 0.70 de tolueno.

Las dos corrientes entran en contacto en una sola etapa, y las corrientes de salida están en equilibrio entre sí. Supóngase un derrame molal constante.

Calcúlense las cantidades y las composiciones de las corrientes de salida.

#### **Solución:**

El diagrama del proceso de flujo es igual al de la Fig. 8.3-1.

Los valores dados son:

$$V_2 = 100 \text{ mol kg A+B}, \quad y_{A2} = 0.40,$$
$$L_0 = 110 \text{ mol kg A+B}, \quad x_{A0} = 0.30.$$

Para un derrame molal constante,

$$V_2 = V_1 \text{ y } L_0 = L_1.$$

Sustituyendo en la Ec. (6) para realizar un balance de materiales con respecto al componente A,

$$L_0x_{A0} + V_2y_{A2} = L_1x_{A1} + V_1y_{A1}$$

$$110(0.30) + 100(0.40) = 110x_{A1} + 100y_{A1} \quad (6a)$$

Para resolver la Ec. (6a), debe emplearse la relación de equilibrio entre  $y_{A1}$  y  $x_{A1}$  de la Fig. 9.1-1.

El proceso se basa en aproximaciones sucesivas, puesto que no se dispone de una expresión analítica que relacione a  $y_A$  con  $x_A$ .

**1ra. Suposición:** se supone que  $x_{A1} = 0.20$  y se sustituye en (6a) para obtener el valor de  $y_{A1}$ .

$$110(0.30) + 100(0.40) = 110(0.20) + 100y_{A1}$$

resolviendo  $y_{A1} = 0.51$ .

En la Fig. 9.2-1 se muestran las relaciones de equilibrio para el sistema benceno-tolueno. Resulta evidente que  $y_{A1} = 0.51$  y  $x_{A1} = 0.20$  no se localizan en la curva. Se incluye ahora este punto en la gráfica.

**2da. Suposición:** A continuación, suponiendo que  $x_{A1} = 0.40$  y resolviendo,  $y_{A1} = 0.29$ .

Este punto se incluye también en la Fig. 9.2-1.

**3ra Suposición:** Suponiendo que  $x_{A1} = 0.30$ , resulta  $y_{A1} = 0.40$ .

**Paso Final:**

Se traza entonces una línea entre estos tres puntos, que representa a la Ec. (6a).

En la intersección de esta línea con la curva de equilibrio,

$$y_{A1} = 0.455 \text{ y } x_{A1} = 0.25,$$

lo cual concuerda con la Ec. (6a).

## Procesos de Separación Vapor-Líquido

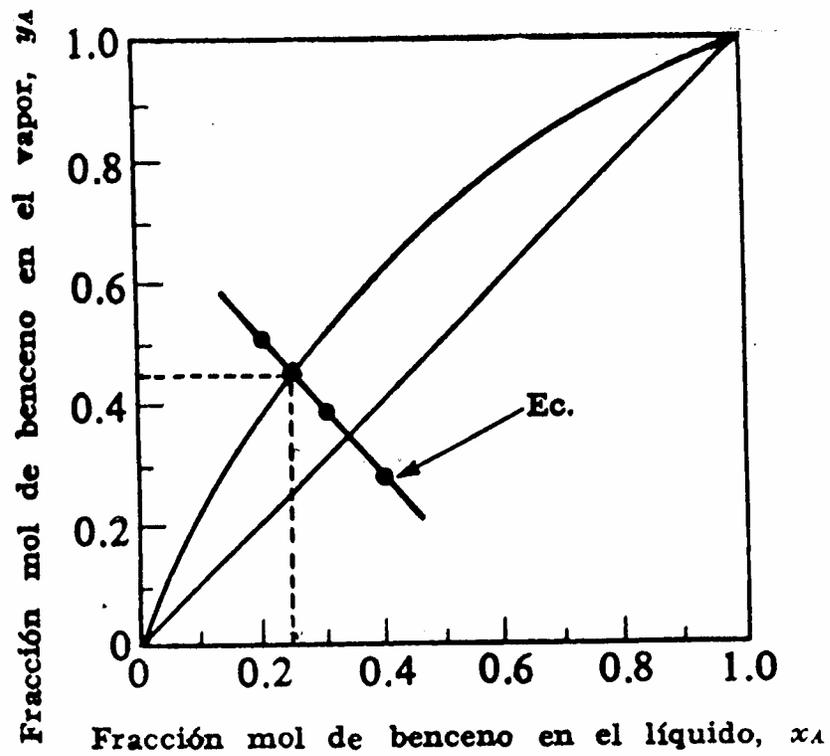


FIGURA 9.2-1. Resolución del Ej.