

Fuente: Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Smith-Van Ness 4ª. edición

Para el sistema acetona(1)/acetonitrilo(2), la presión de vapor de los componentes puros está dada por las siguientes ecuaciones de Antoine:

$$\ln P_1^{sat} = 14,5463 - \frac{2940,46}{T + 237,22}$$

$$\ln P_2^{sat} = 14,2724 - \frac{2945,47}{T + 224,00}$$

Donde T está en °C y la presión de vapor en kPa. Considerando que la ley de Raoult describe los estados de equilibrio vapor/líquido para este sistema, determine:

- $x_l$  y  $y_l$  para las fases en equilibrio a 54°C y 65 kPa.
- T y  $y_l$  para P = 65 kPa y  $x_l = 0.4$
- P y  $y_l$  para T = 54°C y  $x_l = 0.4$
- T y  $x_l$  para P = 65 kPa y  $y_l = 0.4$
- P y  $x_l$  para T = 54°C y  $y_l = 0.4$
- La fracción del sistema que es líquida,  $x_l$  y  $y_l$  a 54°C y 65kPa, cuando la composición promedio del sistema es de un 70% molar de acetona.

### SOLUCION

#### a.- $x_l$ y $y_l$ para las fases en equilibrio a 54°C y 65 kPa.

Se calculan las siguientes presiones de vapor:

$$\ln P_1^{sat} = 14.5463 - \frac{2940.46}{(54) + 237.22} = 4.44926 \Rightarrow P_1^{sat} = 85.56$$

$$\ln P_2^{sat} = 14.2724 - \frac{2945.47}{(54) + 224.00} = 3.677185 \Rightarrow P_2^{sat} = 39.53$$

Entonces:

$$y_1 P + y_2 P = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat}$$

$$P(y_1 + y_2) = x_1 P_1^{sat} + (1 - x_1) P_2^{sat}$$

$$P = x_1 P_1^{sat} + P_2^{sat} - x_1 P_2^{sat}$$

$$P = P_2^{sat} + x_1 (P_1^{sat} - P_2^{sat})$$

$$x_1 = \frac{P - P_2^{sat}}{P_1^{sat} - P_2^{sat}} = \frac{65 - 39.53}{85.56 - 39.53} \Rightarrow x_1 = 0.55$$

$$y_2 = 1 - x_1 = 1 - 0.55 \Rightarrow x_2 = 0.45$$

$$y_1 P = x_1 P_1^{sat}$$

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{0.55 * 85.86}{65} = 0.72$$

$$y_2 = 1 - y_1 = 1 - 0.72 = 0.28$$

b.-  $T$  y  $y_i$  para  $P = 65\text{kPa}$  y  $x_1 = 0.4$  (Cálculo BURB T)

Como

$$X_1 = 0,4 \Rightarrow X_2 = 0,6$$

$$\frac{2940.46}{T_1^{sat} + 237.22} = 14.5463 - \ln P_1^{sat}$$

$$\frac{2940.46}{14.5463 - \ln P_1^{sat}} = T_1^{sat} + 237.22$$

$$T_1^{sat} = \frac{2940.46}{14.5463 - \ln P_1^{sat}} - 237.22$$

$$T_1^{sat} = \frac{2940.46}{14.5463 - \ln 65} - 237.22$$

$$T_1^{sat} = 46.28^\circ\text{C}$$

A partir de las ecuaciones de Antoine se pueden encontrar las temperaturas de saturación:

De igual forma se obtiene:

$$T_2^{sat} = 67,688^\circ\text{C}$$

Con estos valores se obtiene el primer valor de  $T$  para iniciar el proceso iterativo (debe tenerse cuidado de verificar que el valor de  $T_0$  esté dentro del rango establecido por las dos temperaturas de saturación):

$$T_0 = x_1 T_1^{sat} + x_2 T_2^{sat} = 0.4 * (46.28) + 0.6 * (67.688) = 59.1248^\circ\text{C}$$

Paso I: Con este valor se calcula el  $\ln$  de  $\alpha_{12}$ :

$$\ln \alpha_{12} = \ln P_1^{sat} - \ln P_2^{sat}$$

$$\ln \alpha_{12} = 0.2739 - \frac{2940.46}{T_0 + 237.22} + \frac{2945.97}{T_0 + 224.00} = 0.7567$$

y

$$\alpha_{12} = 2.1274$$

Paso II: Encontrando un nuevo valor para la presión de saturación del componente 2:

$$P_2^{sat} = \frac{P}{x_1 \alpha_{12} + x_2} = \frac{65}{0.4 * 2.1274 + 0.6} = 44.7979$$

Paso III:

$$T_2^{sat} = \frac{2945.47}{14.2724 - \ln P_2^{sat}} - 224 = 57.3195^\circ\text{C}$$

Obteniendo un nuevo valor para  $T$ : (a partir de la ecuación de la presión de saturación del componente 2 despejada para  $T$ )

Se repiten los pasos I, II y III, iterando hasta converger, obteniendo la siguiente tabla:

Iteración	$\alpha_{12}$	$P_2^{sat}$	$T$ °C
2	2,1401	44,64	57,224
3	2,1408	44,633	57,2195
4	2,1408	44,63297	57,2193
5	2,14	44,63	57,2193

Finalmente:

$$\ln \alpha_{12} = \ln P_1^{sat} - \ln P_2^{sat}$$

$$\ln \alpha_{12} = \ln \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}}$$

$$\alpha_{12} = \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \Rightarrow P_1^{sat} = \alpha_{12} P_2^{sat} = 2.1408 * 44.6330$$

$$P_1^{sat} = 95.55$$

y

$$y_1 P = x_1 P_1^{sat}$$

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{0.4 * 95.55}{65} = 0.588$$

y

$$y_2 = 1 - 0.588 = 0.412$$

**c.- P y  $y_1$  para T = 54°C y  $x_1 = 0.4$  (Cálculo BURBP)**

De los datos del inciso a se tiene:

$$P_1^{sat} = 85.56$$

$$P_2^{sat} = 39.53$$

Como:

$$x_1 = 0.4 \Rightarrow x_2 = 0.6$$

P:

$$P = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat}$$

$$P = 0.4 * (85.56) + 0.6 * (39.53) = 57.942$$

$y_1$ :

$$y_1 P = x_1 P_1^{sat}$$

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{0.4 * (85.56)}{57.942} = 0.59$$

$y_2$ :

$$y_1 + y_2 = 1 \Rightarrow y_2 = 1 - y_1 = 0.41$$

**d.- T y  $x_1$  para P = 65kPa y  $y_1 = 0.4$  (Cálculo ROCIOT)**

A partir de las ecuaciones de Antoine se obtienen las temperaturas de saturación para ambos componentes de la solución. Del inciso b se tiene:

$$T_1^{sat} = 46.28^\circ\text{C}$$

$$T_2^{sat} = 67.688^\circ\text{C}$$

$$\text{Como: } y_1 = 0.4 \Rightarrow y_2 = 0.6$$

$T_o$  :

$$T_o = y_1 * (T_1^{sat}) + y_2 * (T_2^{sat}) = 0.4 * (46.28) + 0.6 * (67.688) = 59.13^\circ\text{C}$$

$\alpha_{12}$  : (Pasol)

$$\ln \alpha_{12} = 0.2739 - \frac{2940.46}{T + 237.22} + \frac{2945.47}{T + 224.00}$$

$$\alpha_{12} = 2.1274$$

$P_1^{sat}$  : (Pasoll)

$$P_1^{sat} = P(y_1 + y_2 \alpha_{12})$$

$$P_1^{sat} = 65 * (0.4 + 0.6 * 2.1274) = 108.97$$

$T$  : (Pasolll)

$$T = \frac{2940.46}{14.2724 - \ln P_1^{sat}} - 237.22 \Rightarrow T = 61.14^\circ\text{C}$$

Se repiten los pasos I, II y III, iterando hasta converger:

Iteración	$P_1^{sat}$	T °C
2	108,42	60,995
3	108,469	61,006
4	108,466	61,005
5	108,466	57,2193

Finalmente se calcula el valor de  $x_1$  y de  $x_2$  (en base a los resultados dados por la última iteración):

$$y_1^P = x_1 P_1^{sat}$$

$$x_1 = \frac{y_1^P}{P_1^{sat}} = \frac{0.4 * 65}{108.466} = 0.24$$

Como:

$$x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow x_2 = 0.76$$

**e.- P y  $x_1$  para  $T = 54^\circ\text{C}$  y  $y_1 = 0.4$  (ROCIOP)**

A partir de incisos anteriores se sabe que:

$$P_1^{sat} = 85.56$$

$$P_2^{sat} = 39.53$$

Como:

$$y_1 = 0.4 \Rightarrow y_2 = 0.6$$

Ademas:

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}}$$

$$x_2 = \frac{y_2 P}{P_2^{sat}}$$

Como:

$$x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow \frac{y_1 P}{P_1^{sat}} + \frac{y_2 P}{P_2^{sat}} = 1$$

$$P \left( \frac{y_1}{P_1^{sat}} + \frac{y_2}{P_2^{sat}} \right) = 1$$

$$P = \left( \frac{0.4}{85.56} + \frac{0.6}{39.53} \right)^{-1} = 50.37$$

$x_1$ :

$$y_1 P = x_1 P_1^{sat}$$

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}} = \frac{0.4 * 50.37}{85.56} = 0.2355$$

f.- La fracción del sistema que es líquida,  $x_1$  y  $y_1$  a  $54^\circ\text{C}$  y  $65\text{kPa}$ , cuando la composición promedio del sistema es de un 70% molar de acetona.

$$z_1 = 70\% \Rightarrow z_1 = 0.70; z_2 = 0.30$$

- Determinando si ocurre o no evaporación flash:

- Cuando se está en el punto de burbuja

$$\{z_i\} = \{x_i\}$$

$$P_{burbuja} = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat} = 0.7 * 85.56 + 0.3 * 39.53 = 71.75$$

- Cuando se está en el punto de rocío:

$$\{z_i\} = \{y_i\}$$

$$P_{rocío} = \left( \frac{y_1}{P_1^{sat}} + \frac{y_2}{P_2^{sat}} \right) \Rightarrow P_{rocío} = \left( \frac{0.7}{85.56} + \frac{0.3}{39.53} \right)^{-1} = 63.41$$

Conclusión:

$$\text{Como: } P_{rocío} < 65\text{kPa} < P_{burbuja}$$

**Entonces: OCURRE DESTILACION FLASH**

- Hallando L:

Primero se obtienen los valores K:

$$K_1 = \frac{P_1^{sat}}{P} = \frac{85.56}{65} = 1.316$$

$$K_2 = \frac{P_2^{sat}}{P} = \frac{39.53}{65} = 0.61$$

Iterando :

$$\left( \frac{z_1 K_1}{1 + V(K_1 - 1)} \right) + \left( \frac{z_2 K_2}{1 + V(K_2 - 1)} \right) = 1$$

$$\left( \frac{0.7 * 1.316}{1 + V(1.316 - 1)} \right) + \left( \frac{0.3 * 0.61}{1 + V(0.61 - 1)} \right) = 1 \Rightarrow V = 0.3$$

Finalmente :

$$L = 0.7$$

- Hallando  $y_i$ :

$$y_1 = \frac{z_1 K_1}{1 + V(K_1 - 1)} = \frac{0.7 * 1.316}{1 + 0.3 * (1.316 - 1)} = 0.8414$$

Como:

$$y_1 + y_2 = 1 \Rightarrow y_2 = 1 - y_1 = 1 - 0.8414 = 0.1586$$

- Hallando  $x_i$ :

$$x_1 = \frac{y_1}{K_1} = \frac{0.8414}{1.316} = 0.639$$

Como:

$$x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0.639 = 0.361$$