

Cálculos de Etapas de Equilibrio

Un primer paso en el análisis de operaciones de multietapas, es la consideración de una etapa de equilibrio única. En este capítulo, se desarrollan procedimientos para el cálculo de las velocidades de flujo de fases y las composiciones desconocidas de una etapa única, a partir de los datos disponibles. Se desarrollan métodos para el cálculo de sistemas de multietapas.

El conocimiento apropiado del equilibrio de fases para el sistema que se procesa, constituye un requisito previo para el análisis de una etapa de equilibrio. Debido a que con frecuencia, estos datos de equilibrio se presentan en forma gráfica, resulta conveniente el uso de métodos gráficos de cálculo. Los procedimientos que involucran los cálculos gráficos pueden aplicarse directamente a los cálculos por computadoras digitales. Muchos de los ejemplos y problemas que se presentan en los siguientes capítulos, son demasiado simples para ameritar la solución por computadora. En problemas más complejos de operaciones en etapas, como los que se consideran en el Cap. 8 para destilación de multicomponentes, la solución por computadora es casi indispensable. Los cálculos en una computadora digital requieren que los datos de equilibrio estén disponibles en una forma tal que puedan alimentarse fácilmente a la computadora, tales como las constantes de las ecuaciones empíricas.

El siguiente estudio se aplica en forma general a cálculos con diagramas ternarios de entalpía-composición y base libre de disolvente. Los procedimientos se desarrollan utilizando un diagrama ternario y después se amplían a otros diagramas.

ETAPA UNICA DE EQUILIBRIO

En una etapa única de equilibrio, entran dos corrientes y salen dos corrientes (Fig. 4-1). Las corrientes de entrada se mezclan por completo para dar una suma que puede designarse por Σ . Para que sea útil en un proceso de separación, Σ debe estar en una región en la que resulten

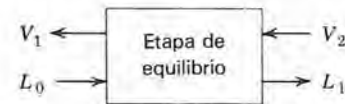


Fig. 4-1 Etapa única de equilibrio.

dos fases. La pregunta de si la mezcla Σ realmente existe o no en la etapa carece de importancia; es un concepto útil para los cálculos. En forma similar, z puede definirse como la composición global de la mezcla Σ .

Los balances de masa pueden escribirse en términos de unidades convencionales de masa o en unidades molares, para un sistema ternario que contiene los componentes a , b y c :

Balance total de masa:

$$L_0 + V_2 = \Sigma \quad (4-1)$$

Balance para el componente a :

$$L_0 x_{a0} + V_2 y_{a2} = \Sigma z_a \quad (4-2)$$

Balance para el componente c :

$$L_0 x_{c0} + V_2 y_{c2} = \Sigma z_c \quad (4-3)$$

En estas ecuaciones, L_0 y V_2 representan a la masa total de las corrientes, x_{i0} y y_{i2} son las fracciones de masa respectivas y, Σ y z corresponden a la masa y, composición global de la mezcla resultante. También puede escribirse una ecuación para el componente b , pero no sería independiente debido a que $x_b = 1 - x_a - x_c$. Si se conocen las cantidades y composiciones de las corrientes que entran, es posible calcular la suma de la masa (Σ) y las composiciones (z_a, z_c).

La masa se transfiere entre las fases de la mezcla Σ hasta que se alcanza el equilibrio. Entonces se separan las fases y salen de la etapa L_1 y V_1 . Las composiciones de las fases de salida son diferentes a las de entrada. Las composiciones de las dos fases de salida (x_1 y y_1) se determinan por medio del equilibrio de fases; las cantidades (L_1 y V_1) se determinan por medio de balances de masa:

$$\Sigma = L_1 + V_1 \quad (4-4)$$

$$\Sigma z_a = L_1 x_{a1} + V_1 y_{a1} \quad (4-5)$$

$$\Sigma z_c = L_1 x_{c1} + V_1 y_{c1} \quad (4-6)$$

Las composiciones de las fases de salida de una etapa de equilibrio dependen no sólo de las relaciones de equilibrio del sistema, sino también de las composiciones y cantidades relativas de las dos fases que entran a la etapa. Estas últimas cantidades determinan la composición de la mezcla z , la cual conduce, junto con la relación de equilibrio, a las composiciones de salida. Es posible escribir ecuaciones de balance de masa similares a las Ecs., 4-1 a 4-6, para sistemas con cualquier número de componentes. Para dos componentes, como en una destilación binaria, las Ecs. 4-3 y 4-6 son innecesarias, debido a que no existe un componente c . Por lo general, para un sistema de n componentes, se requieren n balances de masa para los componentes y las cantidades totales para definir el sistema.

Ejemplo 4-1 Una mezcla líquida equimolar de benceno y tolueno se encuentra inicialmente a 250 °F y 100 lb/plg² abs. La presión se reduce a 30 lb/plg² abs, manteniendo la temperatura a 250 °F. Calcular la fracción de líquido que se evapora.

Solución Puede emplearse la ley de Raoult para calcular las composiciones finales del líquido y vapor. Del Apéndice D-1, a 250 °F, las presiones de vapor son $P_b = 43$ lb/plg² abs y $P_t = 20$ lb/plg² abs. Al usar el método del Ej. 3-1,

$$\frac{43}{30} x_b + \frac{20}{30} (1 - x_b) = 1$$

entonces, $x_b = 0.435$

y
$$y_b = \frac{43}{30} x_b = 0.623$$

En las Ecs., 4-4 y 4-5, puede usarse Σ para identificar al líquido original, de tal manera que $z_b = 0.5$. L_1 y V_1 serán las cantidades finales de líquido y vapor, respectivamente. Escogiendo $\Sigma = 100$ lb mol y aplicando las Ecs. 4-4 y 4-5 se obtiene

$$\begin{aligned} 100 &= L_1 + V_1 \\ 100(0.5) &= 0.435 L_1 + 0.623 V_1 \end{aligned}$$

Resolviendo las dos ecuaciones se obtiene $L_1 = 65.4$, $V_1 = 34.6$. Entonces se evapora 34.6% del líquido original.

Ejemplo 4-2 ¿Cuáles son las composiciones y cantidades de las fases de salida de una etapa en equilibrio a la cual alimentan las siguientes fases?

Fase L: 100 kg de ácido acético, 20 kg de éter isopropílico, 80 kg de agua.

Fase V: 15 kg de ácido acético, 82 kg de éter isopropílico, 3 kg de agua.

Solución de los datos expuestos,

$$\begin{aligned} L_0 &= 200, x_{a0} = 0.5, x_{b0} = 0.4, x_{c0} = 0.1 \\ V_2 &= 100, y_{a2} = 0.15, y_{b2} = 0.03, y_{c2} = 0.82 \end{aligned}$$

Por medio de la Ec. 4-1, $\Sigma = L_0 + V_2 = 200 + 100 = 300$ y mediante la Ec. 4-2,

$$z_a = \frac{(200)(0.5) + 100(0.15)}{300} = 0.383$$

en forma similar,

$$z_c = \frac{(200)(0.1) + 100(0.82)}{300} = 0.34$$

y $z_b = 1 - 0.383 - 0.34 = 0.277$. La composición de esta mezcla puede localizarse en la región de dos fases del diagrama ternario (Fig. 4-2). La mezcla se divide en dos fases como se indica con la línea de unión que pasa a través de z . La línea de unión correcta que pasa a través de z se determina por prueba y error tal como se describe en el Cap. 3. Las composiciones de las fases de salida de la etapa pueden leerse en el diagrama: $x_{a1} = 0.45$, $x_{b1} = 0.45$, $x_{c1} = 0.10$; $y_{a1} = 0.32$, $y_{b1} = 0.11$, $y_{c1} = 0.57$.

Las cantidades de L_1 y V_1 se determinan por medio de las Ecs., 4-4 y 4-5

$$\begin{aligned} 300 &= L_1 + V_1 \\ (300)(0.383) &= L_1(0.45) + V_1(0.32) \end{aligned}$$

Resolviendo, $L_1 = 146$ kg $V_1 = 154$ kg.

Cálculos gráficos

Los cálculos numéricos del Ej. 4-2 también pueden llevarse a cabo gráficamente. Para muchos problemas, los procedimientos gráficos son más rápidos que los cálculos numéricos; también están sujetos a la imprecisión inherente a la lectura de gráficas. Si los datos de equilibrio se presentan en forma gráfica, es posible efectuar los cálculos directamente sobre el diagrama de equilibrio. El error que involucra la lectura de gráficas puede no ser mayor que el error experimental de los datos de equilibrio.

Tal vez, la técnica gráfica más importante es la determinación de la composición de la mezcla resultante de la adición de dos mezclas. La siguiente deducción desarrolla las ecuaciones necesarias para justificar la adición gráfica en diagramas de equilibrio. Se muestra que la composición de una mezcla resultante de la adición de dos mezclas queda localizada en la línea recta que

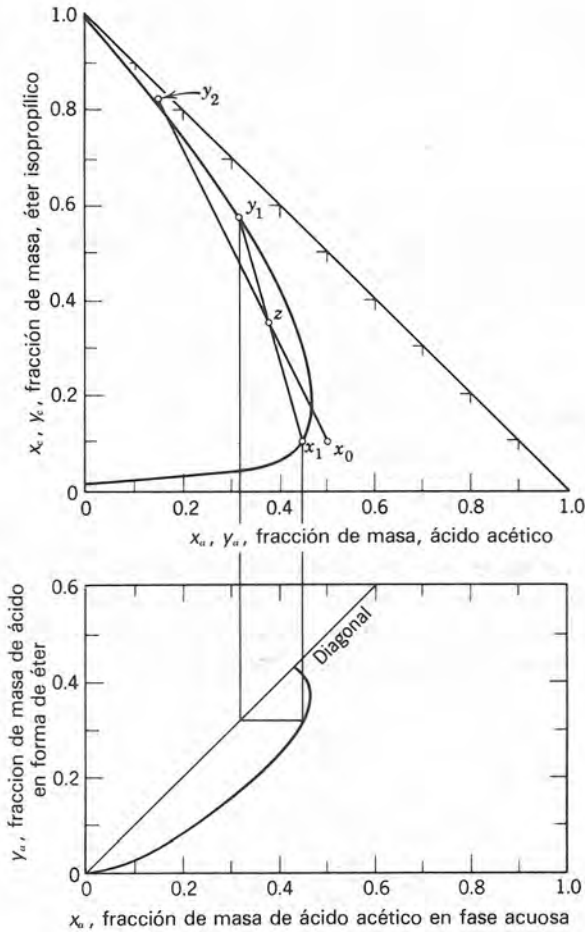


Fig. 4-2 Solución al Ej. 4-2.

une a las composiciones de las dos mezclas originales. Esto se conoce como *regla de adición gráfica*. Se desarrolla una relación para determinar donde se ubica la composición de la mezcla resultante sobre la línea recta: la *regla de brazo de palanca invertida*.

Si Σ en la Ec. 4-2 se reemplaza por la expresión de la Ec. 4-1.

$$L_0 x_{a0} + V_2 y_{a2} = (L_0 + V_2) z_a$$

Agrupando los términos de L_0 y V_2 , se obtiene

$$L_0 (x_{a0} - z_a) = V_2 (z_a - y_{a2})$$

Ordenando términos obtenemos

$$\frac{L_0}{V_2} = \frac{z_a - y_{a2}}{x_{a0} - z_a} \quad (4-7)$$

La Ec. 4-7 relaciona la composición de la mezcla resultante para las composiciones y las masas de las dos mezclas originales. Las composiciones se expresan en términos del componente a .

En forma similar, al combinar las Ecs., 4-1 y 4-3 se obtiene, para el componente c ,

$$\frac{L_0}{V_2} = \frac{z_c - y_{c2}}{x_{c0} - z_c} \quad (4-8)$$

Combinando las Ecs., 4-7 y 4-8 y ordenándolas se genera

$$\frac{x_{c0} - z_c}{x_{a0} - z_a} = \frac{z_c - y_{c2}}{z_a - y_{a2}} \quad (4-9)$$

que se utilizará en el siguiente argumento geométrico.

Las composiciones que representan a L_0 , V_2 y Σ pueden graficarse en un diagrama ternario como se muestra en la Fig. 4-3. La composición z de Σ se muestra en la Fig. 4-3 como un punto que no necesariamente se encuentra sobre la línea recta que pasa por x y y , debido a que primero debe mostrarse que el ángulo α es igual al ángulo β antes de poder justificar que los puntos x , y y z se encuentran sobre una línea recta. La tangente de α es $(z_c - y_{c2}) / (z_a - y_{a2})$ y la tangente de β es $(x_{c0} - z_c) / (x_{a0} - z_a)$. Entonces, a partir de la Ec. 4-9, $\tan \alpha = \tan \beta$ y el punto (z_c, y_c) deben quedar en una línea recta entre los puntos (x_a, x_c) y (y_a, y_c) , tal como se muestra en la Fig. 4-4. La localización exacta de (z_a, z_c) se determina con las cantidades relativas de las fases L y V . Las Ecs. 4-7 y 4-8 definen la localización. Son expresiones de la regla del brazo de la palanca invertida. La regla puede expresarse como sigue: si una mezcla L_0 se adiciona a otra mezcla V_2 , la composición de la mezcla

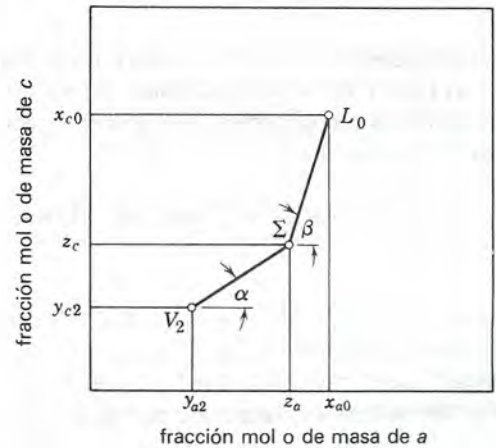


Fig. 4-3 Prueba de la regla de la adición.

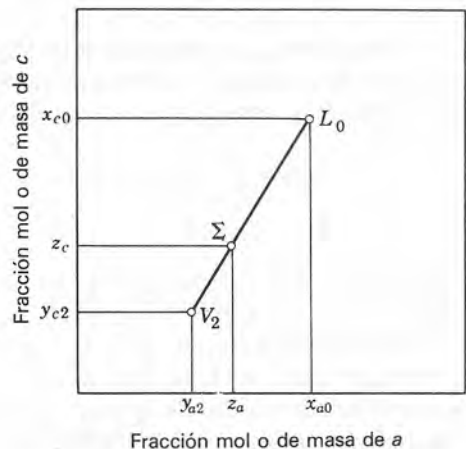


Fig. 4-4 Adición gráfica.

resultante Σ cae en un punto sobre la línea recta entre las composiciones de L_0 y V_2 , de tal forma que el cociente L_0/V_2 es igual a la distancia de V_2 a Σ dividido por la distancia de L_0 a Σ . Esto es,

$$\frac{L_0}{V_2} = \frac{\overline{zy_2}}{\overline{x_0z}} = \frac{z - y_2}{x_0 - z} \quad (4-10)$$

Las distancias entre L_0 , V_2 y Σ pueden medirse a lo largo de la línea que las conecta, pero es más conveniente emplear las coordenadas como se indica por la Ec. 4-10. La condición de la regla del brazo de la palanca invertida se indica en su definición. Por ejemplo, una cantidad muy grande de fase L_0 se adiciona a una pequeña cantidad de fase V_2 para dar lugar a una mezcla Σ con una composición muy parecida a la de L_0 . Entonces la composición z de Σ estará muy cerca de la composición x y L_0 y sobre la línea entre x y y . Pueden derivarse otras formas alternas de la regla del brazo de la palanca invertida.

$$\frac{L_0}{\Sigma} = \frac{z - y_2}{x_0 - y_2} \quad (4-11)$$

y

$$\frac{V_2}{\Sigma} = \frac{x_0 - z}{x_0 - y_2} \quad (4-12)$$

Estas ecuaciones son en particular útiles para localizar el punto z . Las Ecs. 4-10, 4-11 y 4-12 están expresadas sin los subíndices de los componentes, y se aplican a cada uno de los tres componentes.

Ejemplo 4-3 Calcular el Ej. 4-2 empleando métodos gráficos.

Solución Las composiciones de L_0 y V_2 que se dan en el Ej. 4-2, se grafican en la Fig. 4-2. La composición z de la mezcla Σ debe caer en la línea recta entre x_0 y y_2 . Su localización exacta se determina por la Ec. 4-10.

$$\frac{z - y_2}{x_0 - z} = \frac{200}{100} = 2$$

Entonces, la distancia de y_2 a z es el doble de la distancia de x_0 a z y el punto z puede localizarse como se indica. La misma conclusión resulta al aplicar la Ec. 4-11.

$$\frac{z - y_2}{x_0 - y_2} = \frac{2}{3}$$

Entonces, el punto z se encuentra a dos tercios de la distancia de y_2 a x_0 y de la Fig. 4-2, $z_a = 0.38$, $z_b = 0.34$, $z_c = 0.28$. Estos valores concuerdan con los del Ej. 4-2 dentro de la precisión de la gráfica.

Para encontrar las cantidades de L_1 y V_1 , se aplica la regla del brazo de la palanca invertida a la línea de unión que pasa a través de z y conecta a x_1 con y_1 en la envol-

vente de fases. La Ec. 4-10 puede reescribirse para la partición de la mezcla Σ en dos fases.

$$\frac{L_1}{V_1} = \frac{z - y_1}{x_1 - z}$$

El lado derecho de esta ecuación puede evaluarse si se miden las distancias, o con más facilidad, sustituyendo las coordenadas. Para a ,

$$\frac{L_1}{V_1} = \frac{0.38 - 0.32}{0.45 - 0.38} = 0.86$$

o para b ,

$$\frac{L_1}{V_1} = \frac{0.34 - 0.57}{0.10 - 0.34} = 0.96$$

El error de la lectura gráfica origina que las respuestas no sean iguales. El valor para b es más preciso debido a que las diferencias son mayores y menos sensibles a los errores en la lectura gráfica. Por tanto

$$\frac{L_1}{V_1} = 0.96$$

$$L_1 + V_1 = \Sigma = 300$$

y

$$V_1 = \frac{300}{1.96} = 153 \text{ lb}$$

$$L_1 = 300 - 153 = 147 \text{ lb}$$

Estos resultados concuerdan con los del Ej. 4-2.

La sustracción de mezclas también puede llevarse a cabo gráficamente. La diferencia (Δ) puede expresarse como

$$\Delta = L - V \text{ para la masa total} \quad (4-13)$$

$$\Delta x_a = Lx - Vy \text{ para cualquiera de los componentes} \quad (4-14)$$

Si se reordena la Ec. 4-13, $\Delta + V = L$, y resulta evidente que la sustracción gráfica es equivalente a la adición gráfica y que es aplicable la regla del brazo de la palanca invertida. En este caso, la composición de la diferencia x_a queda sobre una línea recta que pasa a través de x y y pero que se extiende más allá de estos puntos. Un examen de la Fig. 4-5, muestra las similitudes entre la adición y la sustracción gráficas.

La separación de la mezcla Σ en L_1 y V_1 que se estudió con anterioridad, puede considerarse como la sustracción de V_1 de Σ para obtener L_1 (o como una sustracción de L_1 de Σ para obtener V_1). Puede aplicarse cualquiera de las dos partes de la Fig. 4-5 para determinar las masas de L_1 y V_1 . Un nuevo examen del Ej. 4-3, sugiere el procedimiento para resolver problemas de sustracción en forma gráfica, considerándolos como problemas de adición.

Los procedimientos gráficos pueden aplicarse a sistemas de dos componentes, en donde todas las composiciones posibles quedan en una sola línea recta que va de

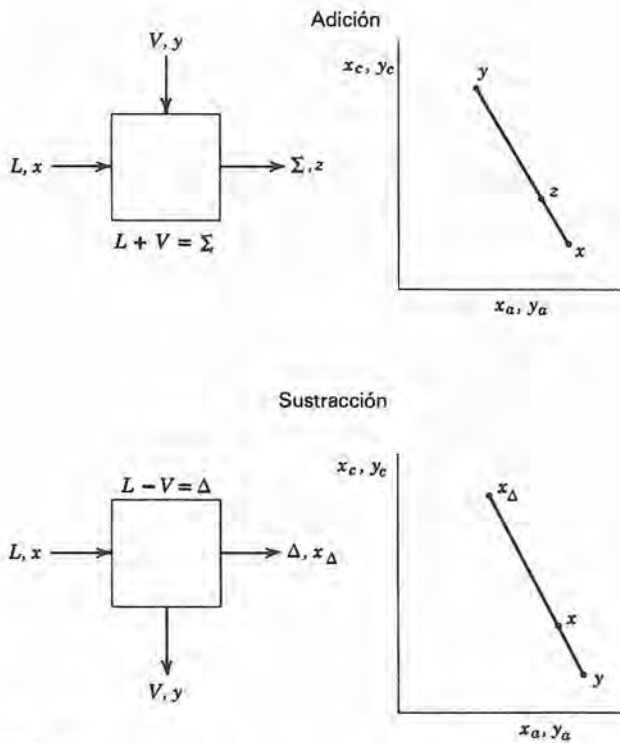


Fig. 4-5 Comparación de la adición y sustracción gráficas.

$x_a = 0.0$ a $x_a = 1.0$. La regla de adición gráfica establece que, cuando se adicionan dos mezclas de a y b , la composición de la mezcla resultante está situada en la línea recta que pasa a través de $x_a = 0.0$ y $x_a = 1.0$. Puede utilizarse la regla del brazo de la palanca invertida para determinar el punto sobre la línea en el que queda situada la composición.

Los métodos gráficos desarrollados en términos de sistemas ternarios también se aplican a otros sistemas en los que se conservan las propiedades. Por ejemplo, en la destilación se conservan tanto la entalpía como la masa, por lo que es posible efectuar cálculos gráficos en un diagrama entalpía-composición. Además de la entalpía inherente de las corrientes que entran y salen de una etapa de equilibrio, un balance de entalpía debe incluir también el calor que se agrega o elimina directamente de una etapa. Además de la ecuación del balance de masa (Ecs. 4-1 y 4-2), es necesario escribir un balance de entalpía para la adición de dos corrientes:

$$L_0 h_0 + V_2 H_2 + q = \Sigma h_\Sigma \quad (4-15)$$

donde h_0 es la entalpía de la corriente L_0 , H_2 es la entalpía de V_2 y h_Σ es la entalpía promedio por unidad de masa de mezcla Σ . Todas las entalpías se expresan por unidad de masa de corriente. En los estudios sobre destilación, las masas de las corrientes se expresan en libras mol, por lo que la entalpía se expresa en Btu/lb mol (o en joules/mol). El calor que se añade a la mezcla es q en Btu (o en joules). Si se elimina calor, q tiene un valor numérico negativo, pero también es aplicable la Ec. 4-15. En los diagramas entalpía-composición, sólo están invo-

lucrados dos componentes, por lo que la Ec. 4-3 no es necesaria. La regla de adición y la regla del brazo de la palanca invertida están escritas en términos de composición y entalpía. Debido a que la adición de calor no afecta al balance de masa, las Ecs. 4-10 a 4-12 son aplicables para los componentes a o b . Entonces, las ecuaciones para la regla del brazo de la palanca invertida son válidas a lo largo del eje de composiciones.

Las relaciones de la regla del brazo de la palanca invertida para el eje de la entalpía se complican por el término de adición de calor q . Si q es cero, la Ec. 4-15 es comparable directamente con la Ec. 4-3 y la derivación de las relaciones de la regla del brazo de la palanca invertida es idéntica en forma a la de un sistema ternario. En este sentido, la entalpía en la destilación puede considerarse como análoga del disolvente c en la extracción. En ésta, se emplea un disolvente c para separar un componente a más soluble de un componente b menos soluble. En la destilación, la entalpía se "emplea" para separar un componente a más volátil de uno b menos volátil.

Si q no es cero, la entalpía de la mezcla se incrementa por la adición de calor al sistema. La Ec. 4-15 es el balance de energía correcta, pero es difícil obtener reglas de adición y del brazo de palanca invertida debido al término q . En el diagrama de entalpía-composición, sólo pueden graficarse términos de entalpía *por unidad de masa* (por ejemplo, Btu/lb mol); pero q es simplemente calor (Btu). Entonces, q debe expresarse en términos que permitan su representación gráfica. Suponga que el proceso de mezclado se divide en dos etapas:

1. Se mezclan L_0 y V_2 para dar Σ .
2. Se adicionan a Σ q unidades de calor.

El balance de entalpía para la etapa 1 es

$$L_0 H_0 + V_2 H_2 = \Sigma h_{\Sigma 1} \quad (4-16)$$

donde $h_{\Sigma 1}$ es la entalpía de la mezcla *antes* de adicionar el calor. El balance de entalpía para la etapa 2 es

$$\Sigma h_{\Sigma 1} + q = \Sigma h_\Sigma \quad (4-17)$$

donde h_Σ es la entalpía final después de añadir q . La suma de estas dos ecuaciones conduce a la Ec. 4-15, tal como se esperaba. La segunda ecuación puede ordenarse para dar

$$q/\Sigma = (h_\Sigma - h_{\Sigma 1}) \quad (4-18)$$

El término $(h_\Sigma - h_{\Sigma 1})$ es simplemente el calor que se adiciona a la mezcla *por libra mol de mezcla*, como se indica en el lado izquierdo de la Ec. 4-18. Esta adición de calor se identifica con un nuevo símbolo:

$$Q_\Sigma = q/\Sigma = (h_\Sigma - h_{\Sigma 1}) \quad (4-19)$$

Reordenando se obtiene

$$h_{\Sigma 1} = h_\Sigma - Q_\Sigma \quad (4-20)$$

El término $h_{\Sigma 1}$ puede considerarse como una entalpía ficticia, que se define con la Ec. 4-20.

Las reglas de adición y del brazo de palanca invertida pueden aplicarse a la Ec. 4-16 para evaluar $h_{\Sigma 1}$. Ya que la Ec. 4-16 tiene la misma forma que la Ec. 4-3, las relaciones del brazo de la palanca invertida (Ecs. 4-10 a 4-12) pueden expresarse en términos de entalpías. Por ejemplo, h_0 , H_2 y $h_{\Sigma 1}$ quedan situadas en una línea recta; la Ec. 4-12 se transforma en

$$\frac{V_2}{\Sigma} = \frac{h_0 - h_{\Sigma 1}}{h_0 - H_2} \quad (4-21)$$

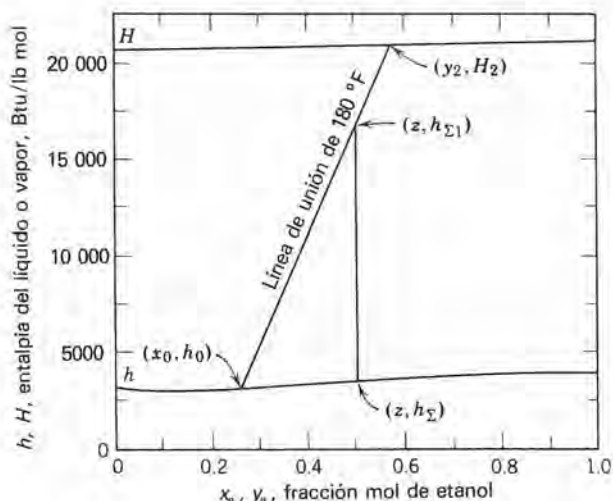
Esta ecuación puede usarse para evaluar $h_{\Sigma 1}$, de tal forma que puedan determinarse, Q_{Σ} o h_{Σ} , dependiendo de cuál se conozca.

La adición de calor podría definirse por libra mol de L o V , en lugar de Σ . Se obtienen así otras ecuaciones útiles. (Véase el Ej. 4-4).

Ejemplo 4-4 Un líquido saturado que contiene 50% en mol de etanol y 50% en mol de agua se calienta en un tanque al vacío y cerrado. El líquido se evapora hasta que la temperatura del líquido remanente es de 180 °F a 1 atm de presión.

- (a) ¿Qué cantidad de líquido original se evapora?
- (b) Cuánto calor por libra mol se añadió al sistema para evaporar el líquido?

Solución (a) Puesto que el líquido se evaporó en un tanque cerrado, el vapor que se formó permanece en contacto con el líquido, por lo que existen condiciones de equilibrio. Entonces, el líquido se encuentra a su temperatura de burbuja, que es 180 °F. Su composición debe quedar en la línea de líquido saturado en la curva de entalpía de la Fig. 4-6, a 180 °F. En consecuencia, el líquido remanente contiene 26.5% en mol de etanol. El vapor debe quedar en la curva de vapor saturado a 180 °F, por lo que la fracción mol de etanol en el vapor es 0.565.



Desde este punto de vista, el problema puede resolverse como una adición o como una sustracción. Para la adición, el líquido original es Σ y el líquido y vapor finales son L y V , respectivamente, de tal forma que $\Sigma = L + V$. Para la sustracción, el líquido inicial es L , el vapor final V y el líquido remanente Δ . Es decir, el vapor se sustrae del líquido original para dar un líquido final ($L - V = \Delta$). Aquí se utiliza la adición dejando la sustracción como ejercicio (véase el Prob. 4-18).

El problema debe plantearse como una adición: se mezclan el líquido L y el vapor V en equilibrio; el calor se elimina hasta que la mezcla total llega a la condición de líquido saturado. Esto es exactamente lo inverso al proceso establecido. El calor que se elimina en el proceso inverso es exactamente igual al que se añade en el proceso directo. Ahora, pueden emplearse las ecuaciones que se derivaron utilizando los balances de masa y entalpía para la adición, para resolver el problema. Con base en la regla del brazo de la palanca invertida (Ec. 4-12):

$$\frac{V_2}{\Sigma} = \frac{\text{longitud de la línea } \bar{x}_0 \bar{z}}{\text{longitud de la línea } \bar{x}_0 \bar{z}_2} = 0.78$$

o por medio de la Ec. 4-12 para el componente a :

$$\frac{V_2}{\Sigma} = \frac{x_{a0} - z_a}{x_{a0} - y_{a2}} = \frac{0.265 - 0.50}{0.265 - 0.565} = 0.78$$

Entonces, se evaporaron 78% en mol del líquido original.

(b) Base: una libra mol del líquido original (Σ). Q_{Σ} es la cantidad requerida. Esto se calcula más fácilmente con la Ec. 4-19, suponiendo que pueden determinarse $h_{\Sigma 1}$ y h_{Σ} . Se utiliza la Ec. 4-16 para localizar $h_{\Sigma 1}$. Esta ecuación requiere que h_0 , H_2 y $h_{\Sigma 1}$ formen una línea recta. Puede usarse la regla del brazo de la palanca invertida para determinar el punto sobre la línea en el que queda $h_{\Sigma 1}$, pero es más fácil observar que la etapa 2 (Ec. 4-17) no implica la adición de masas, por lo que la *composición* después de la etapa 1, es la misma que después de la etapa 2. Como resultado, $h_{\Sigma 1}$ se localiza sobre la línea recta entre (x_0, h_0) y (y_2, H_2) , a $z_a = 0.5$. De la Fig. 4-6, $h_{\Sigma 1} = 17\,000$. La mezcla Σ es un líquido saturado, por lo que $h_{\Sigma} = 3\,500$. Entonces, con la Ec. 4-19

$$Q_{\Sigma} = 3\,500 - 17\,000 = -13\,500 \text{ Btu/lb mol}$$

Esta, Q_{Σ} es el calor *añadido* al proceso *inverso*. Entonces, el calor que se añade al proceso directo es 13 000 Btu/lb mol.

Base libre de disolvente

Los datos sobre equilibrio ternario para extracción pueden presentarse en una base libre de disolvente, como se describe en el Cap. 3; el diagrama resultante puede utilizarse para cálculos gráficos. Se puede aplicar las reglas de la adición y del brazo de palanca invertida, pe-

ro esta última relación algunas veces es indeterminada. Al utilizar la base libre de disolvente, pueden encontrarse similitudes entre el disolvente en la extracción y entalpía en la destilación. Cada uno de ellos puede considerarse como el "agente" que produce la separación. Los cálculos gráficos con un diagrama de equilibrio con base libre de disolvente son semejantes a los que se realizan con un diagrama entalpía-composición.

La base libre de disolvente resulta conveniente para el cálculo, pero es quizá confusa a primera vista. Cuando se considera la masa de una corriente, el disolvente se ignora y únicamente se toman en cuenta la masa de los componentes a y b . Se utiliza una prima ($'$) en los símbolos de masa para denotar que la corriente se considera con base libre de disolvente. Entonces, L' es la masa de a y b en la corriente L y Δ' es el flujo neto de a y b . Aquí se utilizan relaciones de masas para reportar las composiciones. Entonces, X_c es la masa de c por unidad de masa de $a + b$. (Nótese el uso de letras mayúsculas para la relación de masas.)

La notación y las relaciones son:

L' = masa de dos componentes (a y b) sin considerar el disolvente (c), en la fase L .

V' = masa de dos componentes a y b sin considerar el disolvente (c), en la fase V .

X = masa de cualquier componente (a , b o c) por unidad de masa de L' .

Y = masa de cualquier componente (a , b o c) por unidad de masa de V' .

con esta notación,

$$X_a + X_b = 1, X_c \text{ puede tener cualquier valor}$$

$$Y_a + Y_b = 1, Y_c \text{ puede tener cualquier valor}$$

Y_c es ahora la masa de disolvente por unidad de masa de material libre de disolvente ($a + b$) y puede tener cualquier valor entre 0 y ∞ . Cuando se alimenta disolvente puro, $Y_{c(N+1)} = \infty$ y las expresiones de la regla del brazo de la palanca invertida que involucran al término $Y_{c(N+1)}$ resultan indeterminadas. En este caso, es necesario llevar a cabo las adiciones en forma numérica en lugar de utilizar un método gráfico.

Ejemplo 4-5 Se adicionan 1000 kg de c puro a 2000 kg de una mezcla que contiene 50% de a y 50% de b . Determinar la masa y la composición de la mezcla resultante con base en la masa total y en base libre de disolvente.

Solución Con base en la masa total:

$$L = 2000, x_a = 0.5, x_b = 0.5$$

$$V = 1000, y_c = 1.0$$

y

$$L + V = \Sigma = 3000$$

a partir de un balance de masa:

$$z_a = 0.333, z_b = 0.333, z_c = 0.333$$

Este punto z puede localizarse con la regla del brazo de la palanca invertida sobre la línea entre x y y (Fig. 4-7). Por otra parte, en una base libre de disolvente:

$$L' = 2000, X_a = 0.5, X_b = 0.5$$

$$V' + 0, Y_c = \infty \text{ (} Y_a \text{ y } Y_b \text{ son indeterminadas)}$$

Entonces $L' + V' = \Sigma' = 2000$ lb de a y b y

$$Z_a = \frac{1000}{2000} = 0.5; Z_b = \frac{1000}{2000} = 0.5; Z_c = \frac{1000}{2000} = 0.5$$

Cuando $Y_c = \infty$, la regla de adición es correcta, aun cuando no pueda utilizarse la regla del brazo de la palanca invertida. Y_c puede considerarse como infinito, por lo que una línea recta desde cualquier otra composición hacia Y será una vertical. Así, la composición de la su-

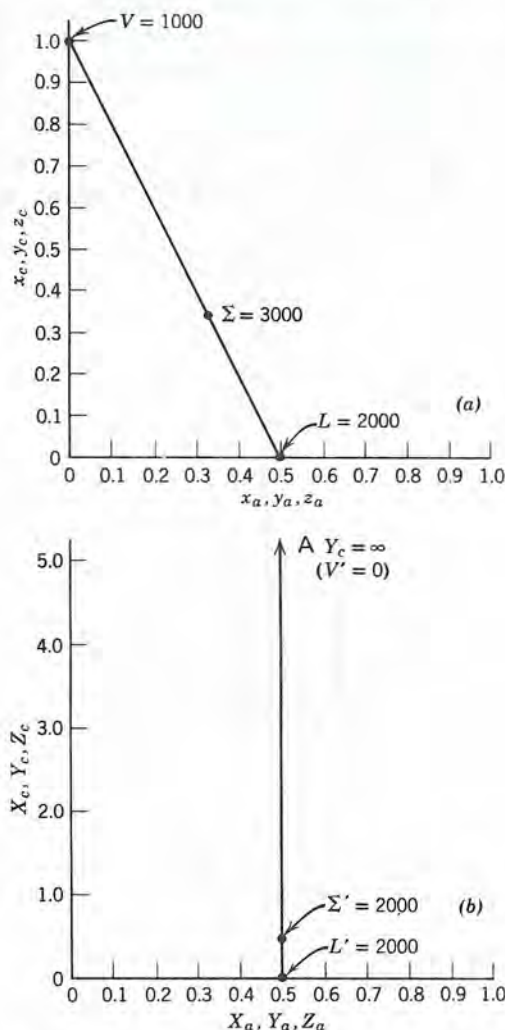


Fig. 4-7 Comparación de la adición en una base de masa total y en una base libre de disolvente. (a) base de masa total. (b) base libre de disolvente.

ma Z queda situada en una línea vertical por encima de X (es decir, una línea recta entre X y Y, donde Y se encuentra en ∞) (Fig. 4-7).

ETAPAS MÚLTIPLES DE EQUILIBRIO

Los cálculos gráfico y numérico pueden emplearse en una serie de etapas de equilibrio. Una serie de etapas, como la que se muestra en la Fig. 4-8, permite una mayor recuperación del componente deseado que la que es posible alcanzar con una sola etapa. Por ejemplo, el flujo de salida de una etapa de extracción sólido-líquido puede ponerse en contacto nuevamente con disolvente fresco para eliminar más soluto. El flujo de salida de esta segunda etapa puede lavarse otra vez con disolvente fresco en una tercera etapa y continuar añadiendo nuevas etapas. Al añadir etapas, se logra una mayor recuperación de soluto, pero la concentración del soluto en el extracto se va diluyendo. Si debe recuperarse del extracto, el soluto o el disolvente, la eliminación de grandes cantidades de disolvente podría ser costosa. Los siguientes capítulos desarrollan métodos para lograr una mayor recuperación y soluciones concentradas. Por supuesto, si el soluto carece de valor y no hay necesidad de recuperarlo y si, además, no es un contaminante objetable, los extractos diluidos dejan de ser un problema. Un ejemplo sería el lavado de un pigmento insoluble para eliminar trazas de la mezcla reaccionante con la

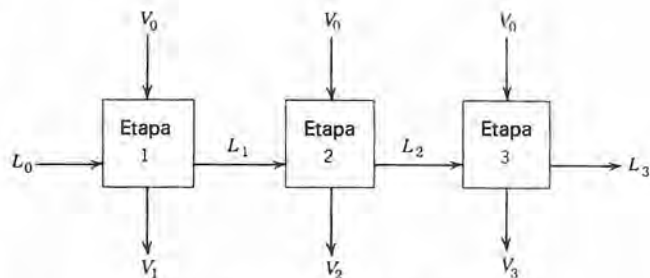


Fig. 4-8 Contacto en etapas múltiples.

que se precipitó el pigmento. Aquí, las trazas de mezcla reaccionante no tienen un valor de recuperación, pero es necesario eliminarlas del pigmento. En esta situación, el pigmento debe lavarse con tres lotes sucesivos de agua limpia, que produce el sistema que se muestra en la Fig. 4-8. El agua que se emplea para lavar puede descartarse.

Ejemplo 4-6 Mil libras de mineral de cobre calcinado, que contienen 10% de CuSO_4 , 85% de ganga insoluble y 5% de humedad va a extraerse lavándolo tres veces con lotes formados por 2000 lb de agua fresca. Se sabe que los sólidos retienen 0.8 lb de solución por libra de ganga. ¿Cuál es la composición de los lodos del flujo de salida después de tres etapas de lavado?

Solución La línea de flujo de salida se localiza en la Fig. 4-9 a partir de los siguientes puntos (base: 1 lb de ganga):

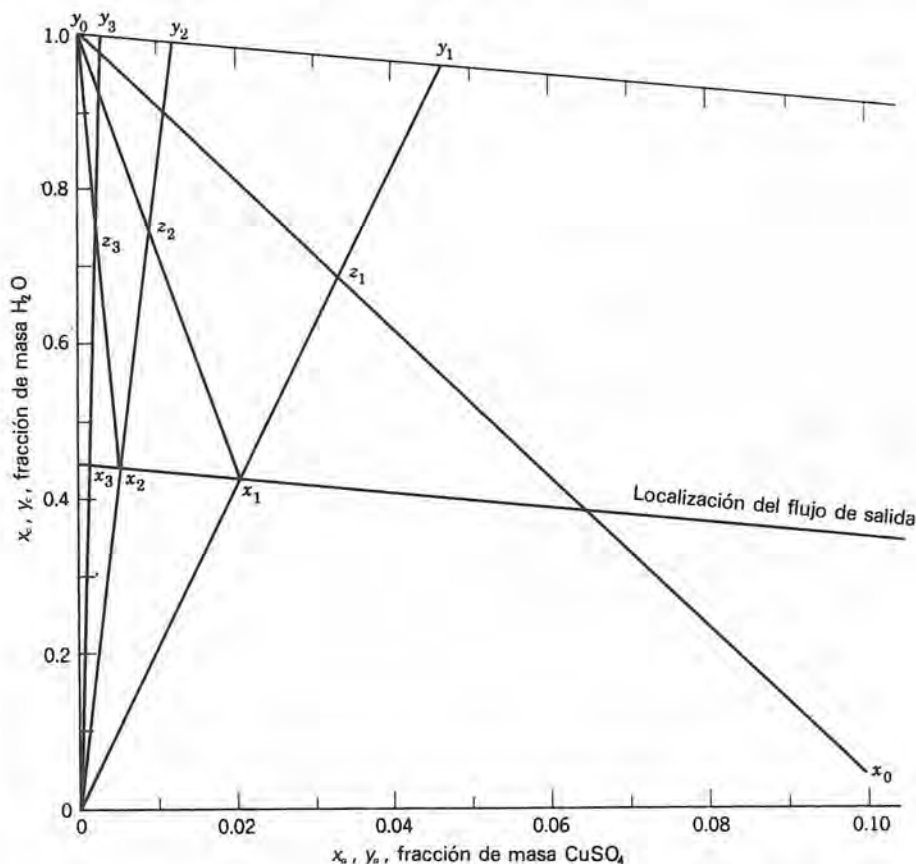


Fig. 4-9 Solución del Ej. 4-6.

$$\text{En } x_a = 0, x_c = \frac{0.8}{1.8} = 0.445,$$

$$x_b = \frac{1}{1.8} = 0.555$$

$$\text{En } x_a = 0.1, x_c = \frac{0.8}{1.8} - 0.1 = 0.345,$$

$$x_b = \frac{1}{1.8} = 0.555$$

El proceso se representa en la Fig. 4-8. Las composiciones del mineral que entre (x_0) y del disolvente fresco (y_0) se localizan en la Fig. 4-9

$$x_{a0} = 0.10, x_{c0} = 0.05; y_{a0} = 0.0, y_{c0} = 1.0.$$

En la primera etapa se mezclan L_0 y V_0 ; L_1 y V_1 salen de la etapa en equilibrio. Para la lixiviación, el equilibrio ocurre cuando la solución que se adhiere a la ganga tiene la misma composición que la solución que sale en el extracto. Entonces, el flujo de salida está formado por ganga, que se representa por el ángulo derecho y solución, cuya composición está situada en la diagonal, ya que no contiene sólidos. Dado que $L_0 = 1000$ y $V_0 = 2000$, la composición de $\Sigma_1 = L_0 + V_0$ se localiza con la regla del brazo de la palanca invertida. Ahora, $\Sigma_1 = L_1 + V_1$ y L_1 , consiste de ganga insoluble y solución de composición y_1 . Entonces, puede considerarse que la mezcla $L_1 + V_1$ está formada por ganga y solución. Debido a que la ganga está representada por el ángulo derecho ($x_a = 0, x_b = 1.0, x_c = 0.0$), una línea recta que pase por $x_b = 1.0$ y z_1 localizará a y_1 en la intersección con la diagonal.

Puesto que $L_1 = \Sigma_1 - V_1$, la composición x_1 y L_1 se localiza en la intersección de la línea de flujo de salida con la línea recta que pasa a través de z_1 y y_1 . En la segunda etapa, L_1 se mezcla con V_0 y se repite el procedimiento descrito con anterioridad.

$$\Sigma_2 = L_1 + V_0 = L_2 + V_2, \text{ etc.}$$

Primero, es necesario calcular L_1 mediante un balance con respecto a la primera etapa.

$$\frac{L_1}{V_1} = \frac{\overline{y_1 z_1}}{z_1 x_1} = \frac{0.0465 - 0.0333}{0.0333 - 0.0210} = 1.07$$

$L_1 + V_1 = 3000$ lb y entonces, $L_1 = 1550$ lb y $V_1 = 1450$ lb. Para la segunda etapa, Σ_2 se encuentra mediante la regla del brazo de la palanca invertida, con $L_1 = 1550$ y $V_0 = 2000$. Entonces se determina la cantidad de L_2

$$\frac{L_2}{V_2} = \frac{\overline{y_2 z_2}}{z_2 x_2} = \frac{0.99 - 0.74}{0.74 - 0.44} = 0.83$$

Ya que $L_2 + V_2 = 3550$ lb, $L_2 = 1615$ lb, $V_2 = 1935$ lb. Para la etapa 3, $\Sigma_3 = L_2 + V_0 = L_3 + V_3$, etc. De la

Fig. 4-9, la composición del flujo de salida de la tercera etapa es 0.16% de CuSO_4 . La masa del flujo de salida (L_3) es de 1555 lb. De esta forma, el porcentaje de CuSO_4 que no se recupera es

$$\frac{(0.0016)(1555)}{(0.10)(1000)} = 2.5 \%$$

Para recuperar el sulfato de cobre de las soluciones que se obtienen como producto en el Ej. 4-6, es necesario evaporar una gran cantidad de agua. La cantidad de agua que se requiere en cada lavado es elevada, por lo que las soluciones resultantes están muy diluidas. En el siguiente capítulo se trata un sistema que da lugar a un extracto de mayor concentración y requiere una menor cantidad de disolvente para una recuperación dada de soluto.

PROBLEMAS

4-1 Un vapor a 90 °C consiste de 30% en mol de propano, 30% en mol de *n*-butano y 40% en mol de *n*-pentano. Al comprimir el vapor.

(a) ¿A qué presión, se inicia la condensación?

(b) ¿A qué presión se produce la condensación de la mitad de los moles?

(c) ¿A qué presión termina la condensación?

4-2 Un líquido que contiene 40% en mol de *n*-pentano y 60% en mol de *n*-hexano, se encuentra a 180 °F y 100 lb/plb² abs. La temperatura se incrementa hasta que se ha evaporado el 75% de los moles originales de líquido. ¿Cuál es la temperatura final?

4-3 30 moles de *n*-heptano se mezclan con 50 moles de *n*-octano a 70 °C. Determine la(s) composición(es) de la(s) fase(s) presente(s) a una presión de

(a) 5 000 N/m².

(b) 20 000 N/m².

(c) 40 000 N/m².

4-4 Demuestre la composición (x_a) de la diferencia (Δ):

$$\Delta = L - V$$

queda situada en una línea recta que se extiende entre la composición de las dos corrientes que se mezclan (x y y). Véase la Fig. 4-5, pero no utilice la regla de la adición para comprobar esta "regla de sustracción".

4-5 ¿Podría aplicarse la regla de la adición y la regla del brazo de la palanca invertida a una combinación de mezclas que contengan cuatro componentes? Explique.

4-6 Derive una regla de adición y una regla del brazo de la palanca invertida en términos de diagramas de entalpía-composición.

4-7 Realice los cálculos para las siguientes tres mezclas empleando métodos gráficos. Utilice un diagrama triangular con x_a en el eje horizontal y x_c en el eje vertical:

Q: 2000 lb: $x_a = 0.7, x_b = 0.2, x_c = 0.1$.

R: 1000 lb: $x_a = 0.3, x_b = 0.5, x_c = 0.2$.

S: 3000 lb: $x_a = 0.1, x_b = 0.2, x_c = 0.7$.

- Adicione Q a S y después sustraiga R .
- Sustraiga R de S y después adicione Q .
- Sustraiga R de Q y después adicione S .
- Adicione Q , R y S .

4-8 Calcular gráficamente la composición de la mezcla resultante de los siguientes procesos. Utilice un diagrama triangular, graficando el agua en el eje vertical, la sal en el eje horizontal y la arena en el eje diagonal.

- Se evaporan 100 lb de agua a partir de 1000 lb de la siguiente mezcla: 35% de agua; 20% de sal; 45% de arena.
- Se mezclan 2000 lb de agua, 5000 lb de sal y 3000 lb de arena.

(c) Las siguientes dos mezclas se ponen en contacto y después se retiran 250 lb de arena y se adicionan 250 lb de sal. Mezclas iniciales:

- 1000 lb: 40% de arena, 10% de agua, 50% de sal.
200 lb: 10% de arena, 70% de agua, 20% de sal.

(d) Se separan de la arena insoluble 300 lb de la solución de la mezcla siguiente:

- 1000 lb: 35% de arena, 55% de agua, 10% de sal.

(e) Se eliminan de la siguiente mezcla 245 lb de una mezcla (70% de arena, 20% de agua, 10% de sal):

- 400 lb: 40% de arena, 10% de agua, 50% de sal.

4-9 Se adicionan las dos siguientes mezclas:

- 125 kg: $x_a = 0.52$, $x_b = 0.3$, $x_c = 0.12$
82 kg: $x_a = 0.25$, $x_b = 0.05$, $x_c = 0.70$

Determine la composición de la mezcla, empleando gráficamente la regla del brazo de la palanca invertida.

(a) Midiendo la longitud de la línea entre las dos composiciones.

- Empleando las coordenadas x_a como medida.
- Empleando las coordenadas x_b como medida.

4-10 Se mezclan las siguientes dos fases:

200 lb: 20% ácido oleico, 80% de aceite de semilla de algodón.

100 lb: propano puro.

Determine gráficamente la composición de la mezcla:

- Usando la Ec. 4-10.
- Usando la Ec. 4-11.
- Usando la Ec. 4-12.

4-11 Calcular gráficamente la composición de la mezcla resultante cuando se mezclan las siguientes tres soluciones:

250 kg: 15% de ácido acético, 85% de agua.

50 kg: éter isopropílico puro.

100 kg: 20% de ácido acético, 78% de agua, 2% de éter isopropílico.

4-12 Cuarenta libras mol de agua a 1 atm de presión y 60 °F se mezclan con 30 lb mol de etanol a su temperatura de rocío y 1 atm. La mezcla resultante se calienta a 185 °F y 1 atm.

(a) ¿Cuánto calor debe suministrarse a la mezcla?

(b) ¿Cuáles son las composiciones y cantidades de las fases resultantes?

4-13 Se ponen en contacto los siguientes pares de fases, permitiendo que se alcance el equilibrio en una sola etapa. Calcular gráficamente la masa y composición de las fases resultantes.

(a) 15 mol de líquido: 0.65 fracción mol de nitrógeno, 0.35 fracción mol de oxígeno a -193 °C y 1 atm.

25 moles de vapor: mezcla nitrógeno/oxígeno a su temperatura de rocío -185 °C y 1 atm.

(b) 250 kg de propano líquido puro a 98.5 °C y 625 lb/plg² abs.

100 kg de un líquido: 30% en masa de ácido oleico, 70% en masa de aceite de semilla de algodón, a 98.5 °C y 625 lb/plg² abs.

(c) 400 ton de un mineral de cobre calcinado que contiene 12% en masa de CuSO₄ y 88% en masa de inertes insolubles.

1000 ton de agua.

(Los inertes retienen 1.3 ton de agua por tonelada de inertes. Desde Luego, algo de CuSO₄ se disuelve en las 1-3 ton de agua.)

(d) 1 lb mol de gas formado por 40% de propano y 60% de propileno, a 25 °C.

300 lb de sílice gelatinosa a 25 °C.

4-14 Derive las Ecs. 4-11 y 4-12, mostrando con un diagrama la utilidad de las ecuaciones en el cálculo gráfico.

4-15 Calcular la cantidad mínima de dietilenglicol que debe añadirse a 100 kg de una solución de 80% en mol de estireno y 20% en mol de etilbenceno, para producir dos fases. ¿Qué cantidad adicional de dietilenglicol tendría que añadirse para producir nuevamente una sola fase?

4-16 El efecto neto de los siguientes procesos de dos etapas es equivalente al proceso descrito por la Ec. 4-15:

- Se añaden al líquido L , Q Btu de calor.
- La mezcla resultante se adiciona al vapor V para formar la mezcla Σ .

(a) Empleando este procedimiento de dos etapas, desarrolle un método de cálculo para evaluar la entalpía y composición final de Σ .

(b) Utilizando un diagrama similar al de la Fig. 4-6, localice Q_L , esto es, el calor que es necesario añadir por libra mol de líquido original.

4-17 Resolver el Prob. 4-4 empleando el método que se desarrolló en el Prob. 4-6.

4-18 Resolver el Ej. 4-4 empleando el método de sustracción gráfica.

4-19 Derive una regla de adición gráfica y una regla de brazo de la palanca invertida para usarla en coordenadas libres de disolvente. Defina con cuidado todos los términos.

4-20 Un cierto tipo de arena de playa contiene 85% de arena insoluble, 12% de sal y 3% de agua. Se van a extraer 1000 lb de esta mezcla, de tal forma que después de secarse contengan solamente 0.2% de sal. ¿Cuántas etapas de lavado con lotes de 2000 lb de agua pura se requieren para alcanzar la pureza deseada? La arena retiene 0.5 lb de agua por libra de arena insoluble.

4-21 Mil libras de un solución que contiene 35% en masa de ácido acético en agua, van a extraerse con 2000 lb de éter isopropílico puro. Calcular la fracción de ácido acético que se elimina de la fase acuosa en cada uno de los siguientes casos.

(a) El éter se divide en cuatro fracciones de 500 lb. La solución acuosa se mezcla con una de las fracciones de 500 lb, se separa la fase éter y la fase acuosa remanente se lava con la segunda fracción de éter. El proceso continúa hasta utilizar las cuatro fracciones.

(b) Lo mismo que en la parte (a), pero las fracciones son sucesivamente de 1000, 500 y 500 lb.

(c) Lo mismo que en la parte (a), pero se emplean tres fracciones de 667 lb cada una.

(d) Se emplea un sólo enjuague de 2000 lb de éter.

4-22 ¿Cuánto propano debe agregarse a 1 kg de aceite de semilla de algodón para que se formen dos fases? ¿Qué cantidad adicional de propano debe añadirse antes de que la mezcla retorne a una sola fase?

4-23 Una libra mol de un gas que contiene 50% en mol de propano y 50% en mol de propileno, se ponen en contacto

con 300 lb de sílice gelatinosa a 25 °C y 1 atm, hasta alcanzar el equilibrio. Se elimina el gas resultante que se pone en contacto con un lote fresco de 300 lb de sílice gelatinosa. ¿Cuál es la composición final del gas después del contacto con tres lotes sucesivos de 300 lb de sílice gelatinosa?

4-24 Cien libras de una solución al 30% de ácido acético en agua, se mezclan completamente con 100 lb de éter isopropílico puro, a 20 °C. Se separan las dos fases resultantes y la fase acuosa se mezcla con un segundo lote de 100 lb de éter isopropílico. De nuevo resultan dos fases.

(a) ¿Qué porcentaje del ácido acético de la solución original permanece en la solución acuosa final?

(b) ¿Qué cantidad de agua se transfirió a la fase de éter en los dos contactos?

4-25 Diez libras mol de una solución equimolar de etanol y agua, se calienta desde 60 °F hasta una temperatura a la cual se evapora la mitad de la mezcla original (en base molar). Suponga que el vapor que se forma permanece en contacto con el líquido remanente.

(a) ¿Hasta qué temperatura se calienta la mezcla?

(b) ¿Cuál es la composición del vapor que se forma?

(c) ¿Cuánto calor se adiciona?

4-26 Diez moles de un vapor saturado (79% de N_2 , 21% O_2), se mezclan con 20 mol de un líquido saturado (15% de N_2 , 85% de O_2) a presión atmosférica normal.

(a) Calcular las cantidades y composiciones de las fases en equilibrio resultantes.

(b) ¿Cuál es la temperatura de las fases en equilibrio resultantes?

(c) ¿Cuánta energía tendría que añadirse para convertir la fase líquida resultante en un vapor saturado?

4-27 Escriba un programa de computadora para resolver el Ej. 4-5.

(a) El programa debe calcular la recuperación para cualquier número preestablecido de etapas de lavado.

(b) El programa debe calcular el número de etapas requerido para cualquier recuperación de $CuSO_4$ preestablecida.