

Tema 4:

Equilibrio químico y cinética del transporte en operaciones unitarias

Ingeniería Química

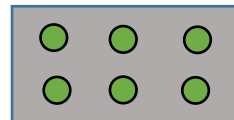
Máster en Ingeniería Industrial

4.1 Condiciones de equilibrio entre fases no miscibles

Se dice que un sistema está en equilibrio cuando su estado es tal que no puede experimentar ningún cambio espontáneo.

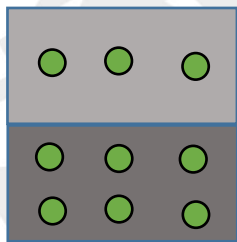
Condiciones de equilibrio
en un sistema monofásico

Uniformidad de concentración de todos sus componentes



Condiciones de equilibrio entre fases

La condición final de equilibrio no implica la igualdad de las concentraciones de todos sus componentes en todas sus fases



Cada componente se reparte entre las fases de acuerdo con unas ciertas proporciones que sólo dependen de la P y T y de la naturaleza del mismo.

Coefficiente de reparto, k_i

$$k_i = \frac{y_i}{x_i}$$

y_i : fracción molar del componente i en la fase y

x_i : fracción molar del componente i en la fase x

Para que dos componentes (i,j) se puedan separar en las diferentes fases de un sistema (líquido, vapor, gas), ha de cumplirse que los coeficientes de reparto de cada uno de los componentes sean diferentes:

$$K_i \neq K_j \neq K_k \dots$$

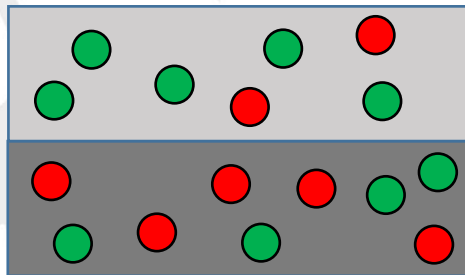
Selectividad o volatilidad relativa, α_{ij}

$$\alpha_{ij} = \frac{k_i}{k_j}$$

Para que pueda producirse la separación de i y j en dos fases la selectividad relativa debe de ser diferente a 1, siendo más fáciles de separar cuanto más lejos de 1 sea.

FASE 2

FASE 1

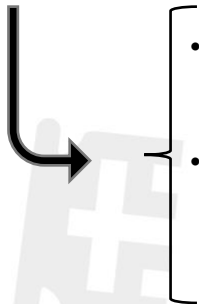


Componente i



Componente j

En el estudio y diseño de equipos para desarrollo de las operaciones unitarias en ingeniería química es muy importante conocer los datos del equilibrio entre las fases.

- 
- Casos de sistemas de uso frecuente se pueden encontrar datos experimentales de equilibrio
 - En caso contrario, es necesario recurrir a **correlaciones termodinámicas** con las que obtener información de las condiciones de equilibrio a partir de los **datos empíricos disponibles** (presión de vapor, solubilidad....)

Condición de equilibrio:

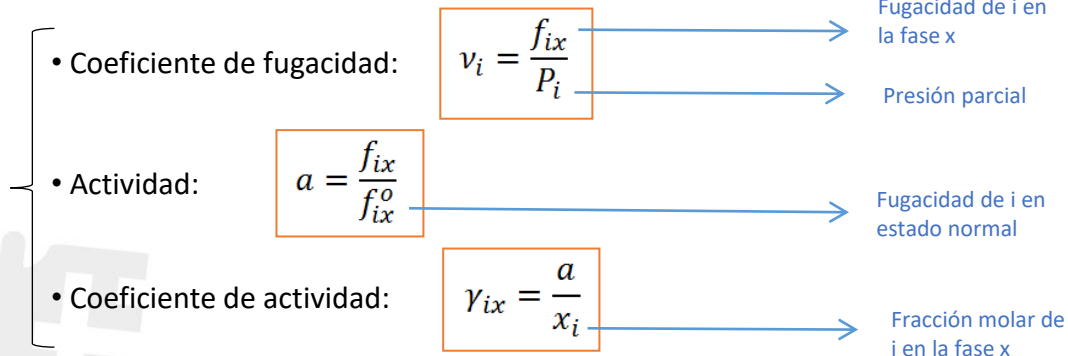
Se define **la fugacidad de un componente, f_i** , como una propiedad termodinámica que define la tendencia de un componente a escapar de una determinada fase.

Para que una sustancia esté en equilibrio, ha de tener igual valor de fugacidad para cada componente en todas sus fases:

$$f_i^I = f_i^{II} = f_i^{III} \dots$$

La fugacidad, es un parámetro fácilmente estimable a partir de otros coeficientes de fácil determinación.

Otros coeficientes necesarios:



Con esto se define la **fugacidad** cómo:

$$f_{ix} = f_{ix}^0 \cdot a = f_{ix}^0 \cdot (\gamma_{ix} \cdot x_i) = (v_{ix}^0 \cdot P) \cdot (\gamma_{ix} \cdot x_i) = v_{ix} \cdot P \cdot x_i$$

En el equilibrio de un sistema compuesto con dos fases tiene que cumplirse que:

$$f_i^I = f_i^{II}$$

$$k_i = \frac{y_i}{x_i}$$

Se necesita estimar los **coeficientes de actividad y fugacidad** para conocer los coeficientes de reparto en el equilibrio

Expresiones simplificadas para su cálculo en función del sistema y sus fases (líquido, gas ideal, gas real)

Coefficientes de actividad en mezclas líquidas binarias

<i>Tipo de mezcla</i>	<i>Expresión de equilibrio</i>
Ideales (entalpía libre molar de exceso nula, $g^E = 0$) Ley de Dalton-Raoult	$P y_1 = P_1^0 x_1; (\gamma_1 = 1)$ $P y_2 = P_2^0 x_2; (\gamma_2 = 1)$
Regular o real	$P y_1 = \gamma_1 P_1^0 x_1$ $P y_2 = \gamma_2 P_2^0 x_2$
<i>Mezclas regulares ($s^E = 0$)</i>	
Método de:	Expresión de cálculo de γ
Margules	$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2x_1 (A_{21} - A_{12})]$ $\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2x_2 (A_{12} - A_{21})]$
Van Laar	$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left[1 + \frac{x_1 A_{12}}{x_2 A_{21}}\right]^2}$ $\ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left[1 + \frac{x_2 A_{21}}{x_1 A_{12}}\right]^2}$
<i>Mezclas reales ($h^E \neq 0, s^E \neq 0$)</i>	
Método de:	Expresión de cálculo de γ
Wilson	$\ln \gamma_1 = 1 - \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - \frac{x_1}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{x_2 \Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{12}}$ $\ln \gamma_2 = 1 - \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - \frac{x_2}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} - \frac{x_1 \Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}}$

Fuente: Introducción a la Ingeniería Química. G. Calleja. Ed Síntesis

Expresiones simplificadas de las condiciones y relaciones de equilibrio

Sistema	Condición simplificada	Condición de equilibrio $f_i^I = f_i^{II}$	Razón de equilibrio k_i
Líquido-Vapor	Fase Vapor Ideal v_{iV}^0 y $\gamma_{iV} = 1$ $v_{iL}^0 = \frac{P_i^0}{P}$	$P y_i = \gamma_i P_i^0 x_i$	$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^0}{P}$
	Mezcla Líquida real $\gamma_{iL} \neq 1$		
Líquido-Vapor	Fase Vapor Ideal v_{iV}^0 y $\gamma_{iV} = 1$ Fase Líquida Ideal $v_{iL}^0 = \frac{P_i^0}{P}$ y $\gamma_{iL} = 1$	$P y_i = P_i^0 x_i$ Ley de Dalton-Raoult	$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^0}{P}$
Líquido-Gas	Fase Gas Ideal v_{iG}^0 y $\gamma_{iG} = 1$ $v_{iL}^0 = \frac{H_i}{\gamma_{iL}^{\infty} P}$	$P y_i = \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_i^{\infty}} \right) H_i x_i$	$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_i^{\infty}} \right) \frac{H_i}{P}$
	Mezcla Líquida real $\gamma_{iL} \neq 1$		
Líquido-Gas (Mezclas diluidas)	Fase Gas Ideal v_{iG}^0 y $\gamma_{iG} = 1$ $v_{iL}^0 = \frac{P_i^0}{P} = \frac{H_i}{\gamma_{iL}^{\infty} P}$	$P y_i = H_i x_i$ Ley de Henry	$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{H_i}{P}$
	Mezcla Líquida real $\gamma_{iL} \neq 1; x_i \rightarrow 0$		
Líquido-líquido	Fase extracto real $\gamma_{iE} \neq 1$ Fase refinado real $\gamma_{iR} \neq 1$	$\gamma_{iE} y_i = \gamma_{iR} x_i$	$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_{iR}}{\gamma_{iE}}$

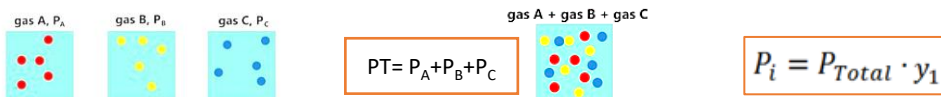
En sistemas liquido-vapor:
Normalmente y hace
referencia a la fase gas y x
a la fase líquida.

Fuente: Introducción a la Ingeniería Química. G. Calleja. Ed Síntesis

Sistemas líquido-vapor: Ley de Dalton-Raoult

- **Ley de Dalton** de las presiones parciales:

La presión de una mezcla de **gases** que no reacciona químicamente es igual a la suma de las presiones parciales de todos ellos.



- **Ley de Raoult:**

La presión parcial de vapor de cada componente de una mezcla ideal de líquidos es igual a la presión de vapor de cada componente puro multiplicado por la fracción molar del componente dentro de la mezcla

$$P_i = P_i^o \cdot x_i$$

En un **sistema ideal** donde existe **equilibrio entre la fase líquida y la gaseosa**, podemos igualar las presiones parciales obtenidas mediante las leyes de Dalton y Raoult:

Ley de Dalton - Raoult

$$P_{Total} \cdot y_A = P_A^o \cdot x_A$$

Para calcular la composición del vapor (y) y líquido (x) en equilibrio a una P y T conocidas:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^o x_1 + P_2^o x_2 = P_1^o x_1 + P_2^o (1 - x_1)$$

$$x_1 = \frac{P - P_2^o}{P_1^o - P_2^o} \qquad y_1 = \frac{P_1^o x_1}{P}$$

Ejemplo:

La mezcla de n-hexano (1) con n-heptano (2), constituye una mezcla binaria ideal dada la semejanza de ambos compuestos. Conocidas las presiones de vapor de ambos compuestos en función de la temperatura, calcular los coeficientes de reparto y la volatilidad relativa a una temperatura de 80°C y 1 atm de presión ($P=760$ mmHg).

Datos: $P_1^0(80^\circ\text{C}) = 1020 \text{ mmHg}$

$P_2^0(80^\circ\text{C}) = 426 \text{ mmHg}$

Aplicando las leyes de Dalton y Raoult a ambos compuestos:

$$P \cdot y_1 = P_1^0 \cdot x_1$$

$$P \cdot y_2 = P_2^0 \cdot x_2 = P \cdot (1 - y_1) = P_2^0 \cdot (1 - x_1)$$

Despejando:

$$x_1 = \frac{(P - P_2^0)}{(P_1^0 - P_2^0)} \quad y_1 = \frac{P_1^0}{P} x_1$$

Siendo la presión total 760 mmHg

$$x_1 = \frac{(760 - 426)}{(1020 - 426)} = \frac{334}{595} = 0.562$$

$$y_1 = \frac{P_1^0}{P} x_1 = \frac{1020}{760} 0.562 = 0.754$$

Por lo que la composición en el líquido (x) y en el vapor (y) del componente 2 será:

$$x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0.562 = 0.438$$

$$y_2 = 1 - y_1 = 1 - 0.754 = 0.246$$

Siendo los coeficientes de reparto:

$$k_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{0.754}{0.562} = 1.34 \quad k_2 = \frac{y_2}{x_2} = \frac{0.246}{0.438} = 0.56$$

Y la volatilidad relativa:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} = \frac{1.34}{0.56} = 2.39$$

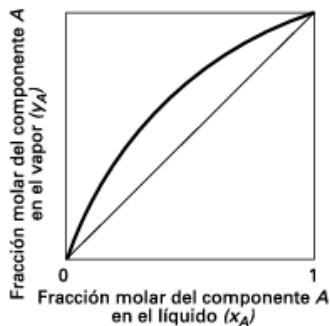
- Al ser la volatilidad relativa bastante diferente de 1 podemos decir que ambos compuestos son separables
- El compuesto 1 es más volátil que el compuesto 2

Diagramas de equilibrio

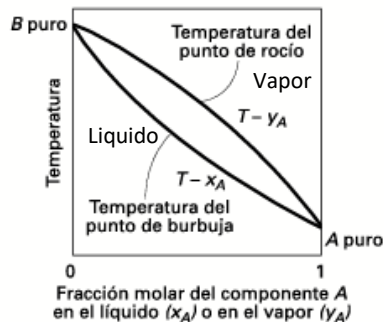
Se trata de representaciones gráficas sobre el estado de equilibrio en diferentes condiciones

Se estudiarán más a fondo cuando se estudien las **operaciones unitarias** más importantes

• Equilibrio líquido – vapor de mezclas binarias (Destilación)



a)



b)

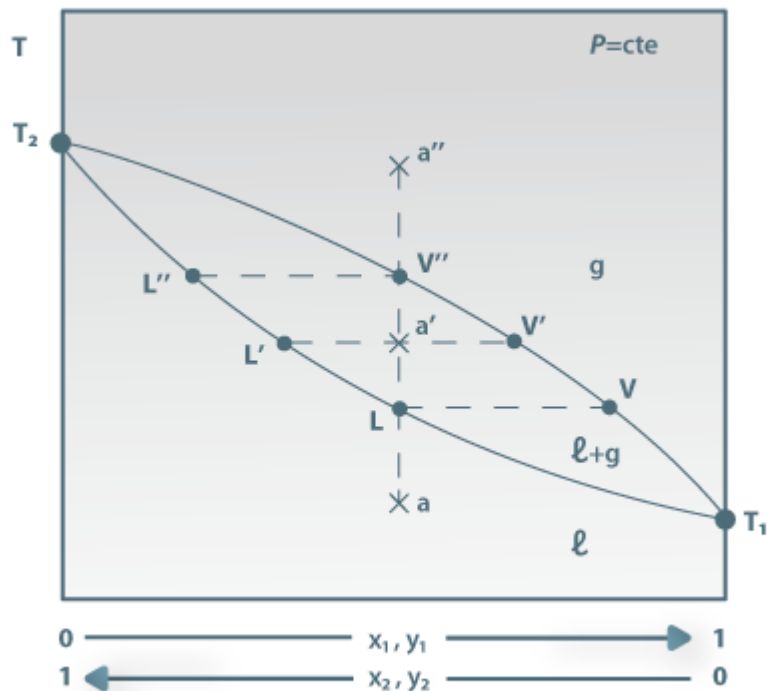
El componente A será más volátil que el componente B

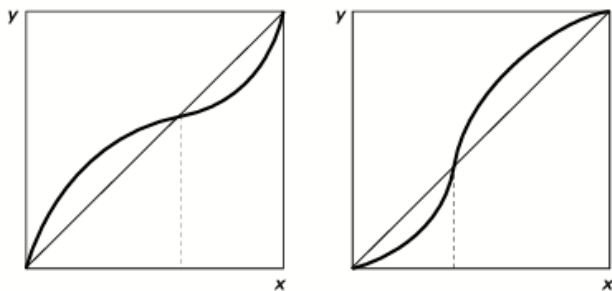
Diagramas de equilibrio líquido-vapor para mezclas ideales:

- a) Diagrama **isobárico** (x, y)
- b) Diagrama **isobárico** ($T - x, y$)

- **Temperatura de rocío:** temperatura a la cual empieza a condensar el vapor a cada composición del mismo
- **Temperatura de burbuja:** temperatura a la que comienza a evaporarse el líquido a cada composición del mismo

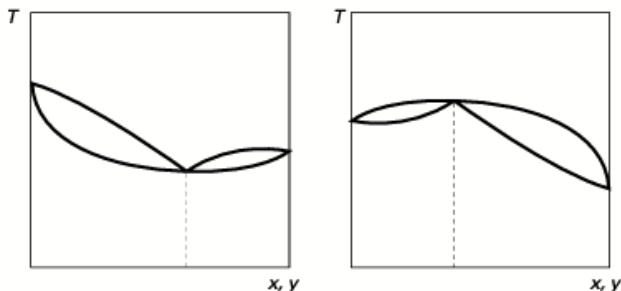
¿Cómo se leen estos diagramas?





a)

b)

 x, y x, y

Diagramas de equilibrio líquido-vapor para mezclas con azeótropo:

- a) Azeótropo de mínimo punto de ebullición
- b) Azeótropo de máximo punto de ebullición

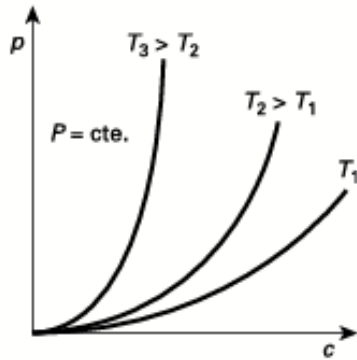
La volatilidad de los componentes se invierte para una determinada composición

La temperatura de ebullición de los dos componentes en la composición del azeótropo es la misma, comportándose como si fueran una única sustancia (no pueden separarse)

Un **azeótropo (o mezcla azeotrópica)** es una mezcla líquida de composición definida (única) entre dos o más compuestos químicos que hierve a temperatura constante y que se comporta como si estuviese formada por un solo componente, por lo que al hervir su fase de vapor tendrá la misma composición que su fase líquida.

Un azeótropo puede hervir a una temperatura superior, intermedia o inferior a la de los constituyentes de la mezcla, permaneciendo el líquido con la misma composición inicial, al igual que el vapor, por lo que **no es posible separarlos por destilación simple**

- Equilibrio líquido – gas de mezclas binarias
(Absorción líquido-gas)

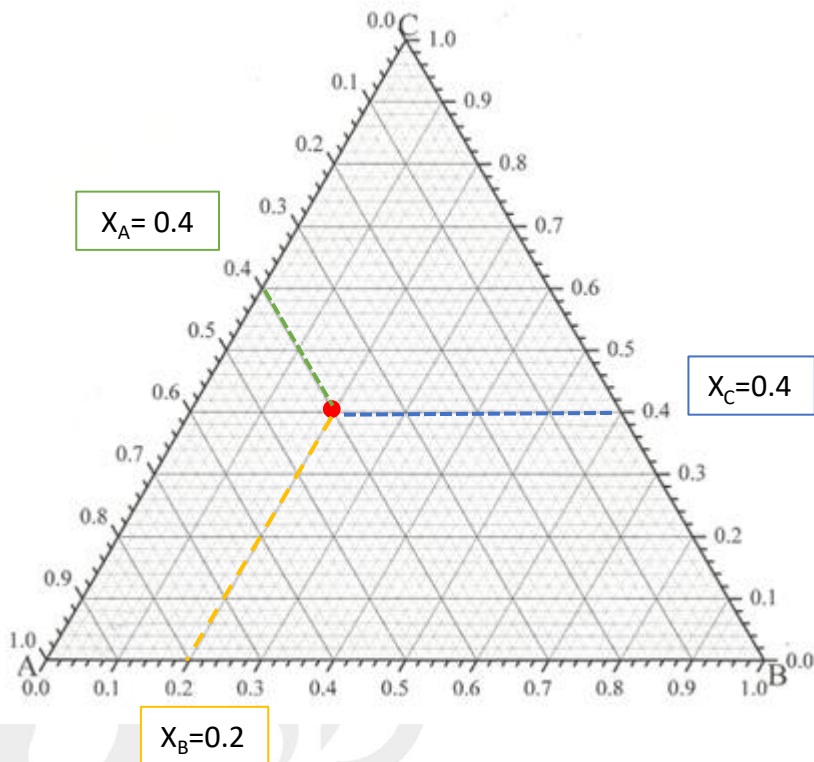


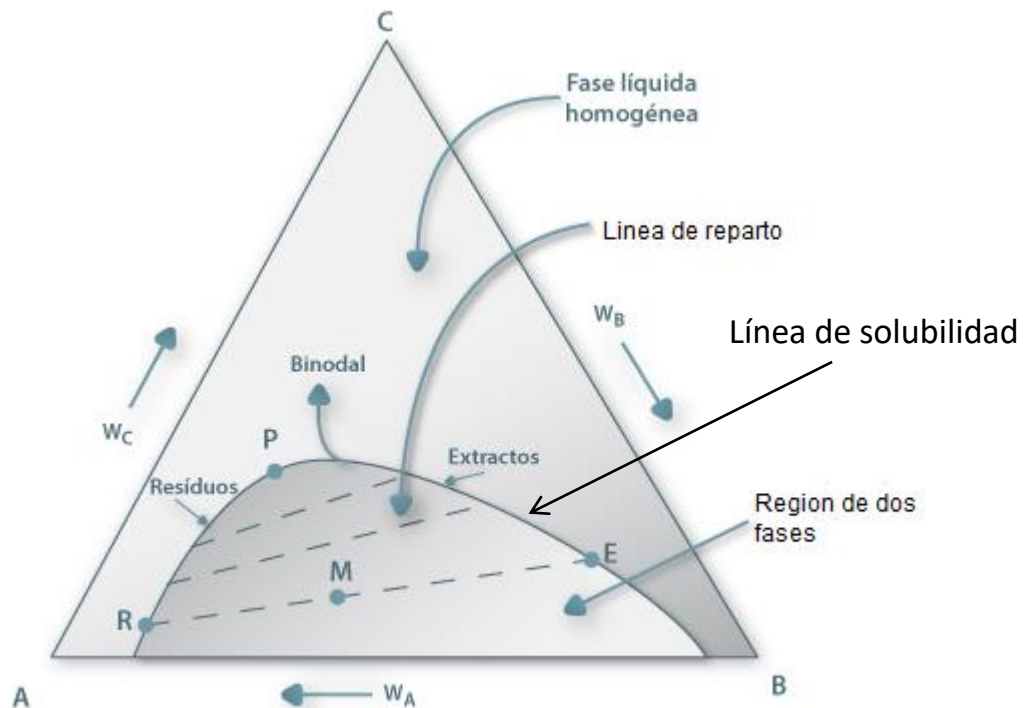
Diagramas p - c : representa la presión parcial de soluto en la fase gaseosa frente a la concentración en la fase líquida (c).

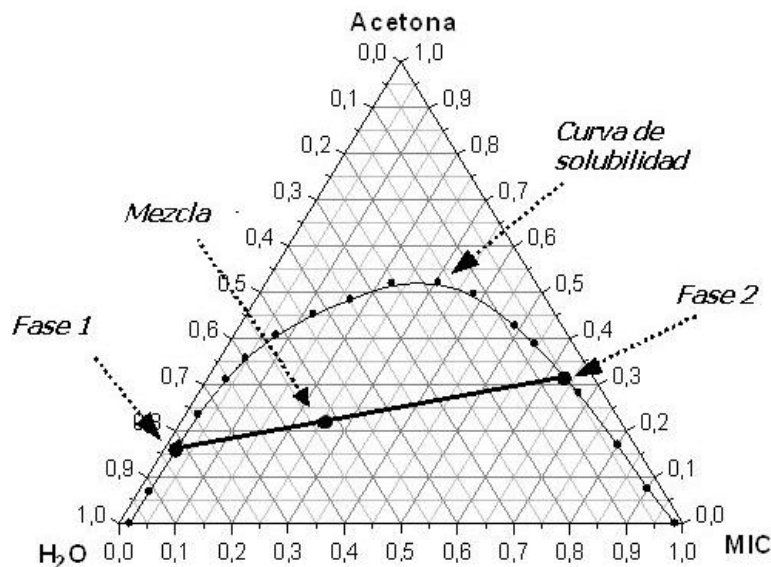


Diagramas x , y : representa la fracción molar de soluto en la fase gaseosa (y) frente a la fase líquida (x).

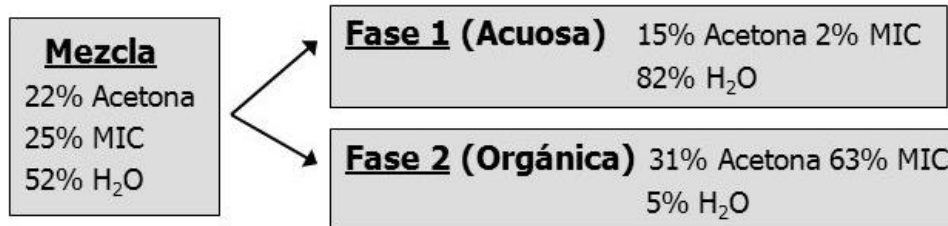
- Equilibrio líquido – líquido de mezclas ternarias
(Extracción)







✓ **Recta de reparto:** Relaciona la composición de las dos fases en equilibrio con la composición de la mezcla total.



4.2 Transporte molecular y turbulento

Recordando:

Transformaciones en las
operaciones unitarias



Transporte de una o varias de las 3 **propiedades extensivas**: materia, energía o cantidad de movimiento

Debido a:

- **Gradientes de concentración** de la propiedad
- Desplazamiento másico del fluido



Tendencia natural de los sistemas a evolucionar espontáneamente hacia el **equilibrio**

Velocidad con que se realizan los transportes de estas tres propiedades extensivas directamente proporcional a la diferencia entre las condiciones del sistema y las que corresponderían al equilibrio



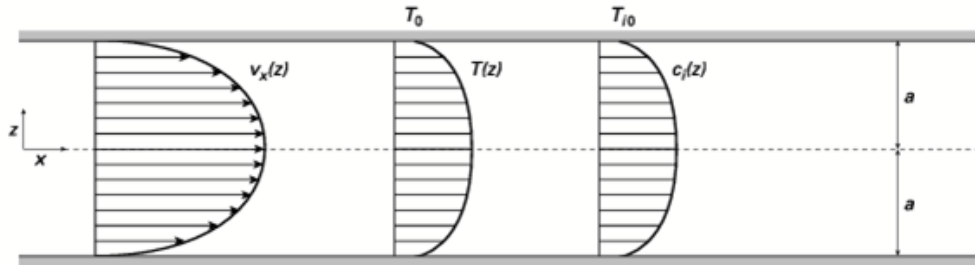
Leyes cinéticas de transporte



El **diseño de las instalaciones** en ingeniería química requiere conocer la **velocidad** con la que se realiza el **transporte** de estas 3 propiedades extensivas

Dependen del régimen de circulación del fluido: **molecular o turbulento**

Perfiles de velocidad, temperatura y concentración en la circulación de un fluido entre placas paralelas:



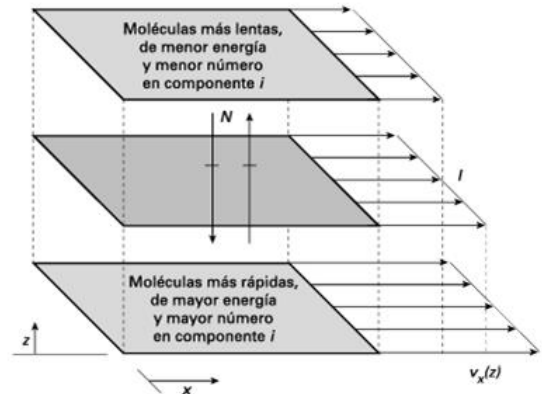
- **Transporte másico** del fluido y por lo tanto de las 3 propiedades extensivas en la **dirección +X**
- Transporte de las 3 propiedades extensivas en la **dirección Z** debido a los **gradientes de concentración** (esta es la fuerza impulsora)

A) Régimen laminar: transporte molecular

Circulación de un fluido en régimen laminar:

- **Las moléculas tienen un desplazamiento neto en la dirección x ($v \neq 0$):** las moléculas pueden moverse aleatoria mente en cualquier dirección, pero se desplazan globalmente en la misma dirección del eje x .
- **No hay desplazamiento global en la dirección Z ($v=0$):** si consideramos planos o laminas paralelas a la dirección de circulación del fluido, las moléculas cruzan los planos en igual frecuencia de abajo arriba que de arriba abajo

Debido a que el transporte molecular se basa en el **desplazamiento individual de las moléculas**, su estudio se puede abordar de forma teórica y se pueden utilizar **ecuaciones con solución analítica: Ley de Fick** (materia), **Ley de Newton** (cantidad de movimiento) y **Ley de Fourier** (energía).



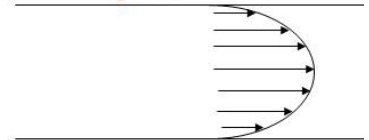
A) Régimen turbulento: transporte turbulento

Circulación de un fluido en régimen turbulento:

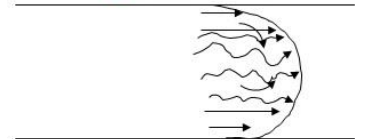
- **Movimiento caótico y fluctuante al azar** de “enjambres” o grupos macroscópicos de moléculas simultáneamente al movimiento principal del fluido.
- **Favorece el transporte** de las tres propiedades extensivas
- Es importante a la hora del diseño de los equipos, suele dar lugar a equipos de menor tamaño.
- Las variables macroscópicas (velocidad, presión, temperatura, concentración) fluctúan con el tiempo respecto a sus valores medios temporales.
- Naturaleza imprevisible del movimiento caótico y **dificultad de expresar analíticamente** las fluctuaciones de las variables: no puede hacerse un tratamiento exclusivamente teórico.

Debido a que el transporte molecular se basa en el **desplazamiento de grupos o “enjambres” de moléculas**, su estudio no se puede abordar de forma teórica y hay que recurrir al **empirismo**: Se introducen unos parámetros empíricos en las ecuaciones denominados **coeficientes de transporte**.

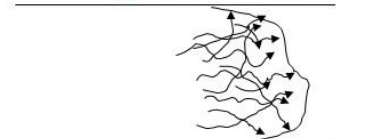
Flujo Laminar



Flujo de Transición



Flujo Turbulento



4.3 Leyes cinéticas en transporte molecular

Se dice que un sistema está en equilibrio cuando su estado es tal que no puede experimentar ningún cambio espontáneo.

Cuando un sistema no está en equilibrio, tiende espontáneamente a alcanzarlo.

Las diferencias entre la condición real del sistema y la condición de equilibrio constituyen las denominadas fuerzas impulsoras o potenciales de los distintos fenómenos físicos y químicos, transcurriendo éstos con velocidades proporcionales a las mismas e inversamente proporcionales a las resistencias que a dichos fenómenos opone el sistema.

$$velocidad.de.tendencia.al.equilibrio \propto \frac{fuerzas.impulsoras}{resistencia.al.cambio}$$

La velocidad con la que un sistema evoluciona hacia el equilibrio, provocando un transporte, es directamente proporcional al **potencial impulsor** e inversamente proporcional a la **resistencia** que el sistema opone a dicho transporte (Ley de Ohm):

$$\text{Caudal propiedad} = \frac{\text{Fuerza impulsora}}{\text{Resistencia al transporte}}$$

$$\Gamma = \frac{\Delta\Pi}{R}$$

Materia: Ley de Fick

$$\phi_z = N_{Az} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad \left[\frac{\text{mol}_A}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

Energía: Ley de Fourier

$$\phi_z = q_z = -k \frac{dT}{dz} = -\frac{k}{\rho C_p} \frac{d(\rho C_p T)}{dz} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

Momento: Newton

$$\overrightarrow{\phi}_z = \vec{T}_{zx} = -\mu \frac{dv_x}{dz} = -\frac{\mu}{\rho} \frac{d(\rho v_x)}{dz} \quad \left[\frac{\text{Kg} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

Términos de las ecuaciones cinéticas de transporte molecular				
Ley	Propiedad de transporte	Potencial impulsor	Propiedad física	Difusividad (m^2/s)
Fick	Materia	Concentración (C_A)	Difusividad (D_{AB})	D_{AB}
Fourier	Energía	Temperatura (T)	Conductividad (k)	$\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$
Newton	Momento	Velocidad (v_x)	Viscosidad (μ)	$\nu = \frac{\mu}{\rho}$

Las tres ecuaciones cinéticas tienen una forma general:

$$\phi = k \cdot \Delta C$$

Flujo de la propiedad, ϕ : cantidad de propiedad que atraviesa una superficie perpendicular a la dirección de la transferencia por unidad de tiempo y por unidad de área

En la transferencia molecular de una propiedad debida al gradiente de su concentración, el flujo de tal propiedad es proporcional a la diferencia de su concentración o gradiente. Dicha **constante de proporcionalidad** es una propiedad física característica del fluido y que depende tan solo de su presión y temperatura:

- **Viscosidad** en el caso de transporte de cantidad de movimiento (**LEY DE NEWTON**)
- **Conductividad** calorífica en el caso de transporte de energía (**LEY DE FOURIER**)
- **Difusividad** en el caso de transporte de materia (**LEY DE FICK**)

En el régimen turbulento se superponen los mecanismos de transferencia propios del régimen laminar a los debidos a la fluctuación “aleatoria” de los remolinos, utilizando expresiones más complicadas que aplican entre otros los denominados **coeficientes de transferencia**

Bibliografía

- Calleja, G. y otros; “Introducción a la Ingeniería Química”, Ed. Síntesis, Madrid (1999)
- Ingeniería química. Mario Grau Rios, Eugenio Muñoz Camacho. UNED
- Ingeniería química básica. Francisco Jarabo Friedich, Francisco J. García Álvarez
- Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering. (8ª edición). David H. Himmelblau. Pearson. Agosto 2012