

Cálculos pTflash, burbulla e orballo

Anxo Sánchez

Cálculos flash

Figura 1. Tanque flash.

Aplicacións

Os cálculos de flash úsanse para procesos de equilibrio vapor/líquido (VLE). Un proceso típico que require cálculos de flash, é aquel no que fluxo de alimentación (F) se separa nun produto vapor (V) e outro líquido (L) como na figura anterior.

Tipos

En principio, os cálculos de flash son sinxelos e implican combinar as ecuacións de VLE cos balances de materia dos compoñentes e, nalgúns casos, o balance de enerxía. Algúns cálculos de flash son:

1. Punto de burbulla a unha T dada (fácil)
2. Punto de burbulla a unha p dada (hase de iterar en T)
3. Punto de orballo a unha T dada (fácil)
4. Punto de orballo a unha p dada (hase de iterar en T)
5. Flash a p e T (relativamente fácil)
6. flash dadas p e H (flash estándar, por exemplo, para un flash de tanque despois de unha válvula)
7. Flash dadas p e S (por exemplo, para unha turbina de condensación)
8. Flash dadas U e V (por exemplo, para a simulación dinámica dunha batería de flash adiabáticos)

Os últimos tres son un pouco máis complicadas e esixen o cómputo de relacións de equilibrio e balances de enerxía H , S , etc. A continuación se ilustran algúns cálculos flash. En todos eles se asumime que o VLE ven dado polos valores de K , que é:

$$y_i = K_i \cdot x_i$$

onde y_i é a fraccións molares de cada compoñente i na fase vapor e x_i as fraccións molares de cada compoñente i na fase líquida. En xeral, valor de K depende da temperatura T , a presión, p e a composición (ambas, x_i e y_i). Supoñemos mestura idal, e usamos a **Lei de Raoult**. Neste caso, K_i depende de T e p somentes:

$$\text{Lei de Raoult: } K_i = \frac{p_i^{\text{saturación}}(T)}{p}$$

A presión de saturación, $p^{\text{sat}}(T)$ utilizando os parámetros da **ecuación de Antoine**.

Cálculos do punto de burbulla

Consideremos primeiro cálculos de puntos de burbulla. Neste caso dáse a composición en fase líquida x_i (corresponde ao caso en que V é moi pequena ($V \geq 20$) e $x_i = z_i$ na figura). O punto de burbulla dun líquido é o punto no que o líquido xusto comeza a evaporarse (ferver), que é, cando a primeira burbulla de vapor se forma. Dada unha temperatura constante, débese diminuír a presión ata que se forma a primeira burbulla. Dada unha presión constante, débese aumentar a temperatura ata que se forma a primeira burbulla. En ambos os casos, isto correspóndese con axustar T ou p ata que a suma de das fraccións de vapor é a unidade, $\sum y_i = 1$ ou:

$$\sum_i K_i x_i = 1$$

onde se coñece x_i . Para o caso ideal onde se cumpre a *lei de Raoult* isto dá:

$$\sum_i x_i p_i^{sat}(T) = p$$

Exemplo. Punto de burbulla á temperatura T dada.

Unha mestura líquida contén 50% de pentano, 30% de hexano e 20% de ciclohexano (en moles), é dicir, $x_{pentano} = 0.5$; $x_{hexano} = 0.3$ e $x_{ciclohexano} = 0.2$. A $T = 400K$ se baixa a presión gradualmente. Cál é a presión de burbulla e a composición do primeiro vapor que condensa?. Supoñer unha mestura líquida ideal e gas ideal (**lei de Raoult**).

As fraccións molares calcúlanse a partir da *ecuación de Dalton*:

$$p_{total} = \sum_i p_i$$

logo:

$$p_i = p_{total} \cdot x_i$$

Por tanto:

$$x_i = \frac{p_i}{p_{total}}$$

Exemplo Punto de burbulla a unha presión dada

Considera o mesmo líquido do problema anterior. Á presión de 5 bar, a temperatura increméntase gradualmente. Cál é a temperatura e a composición do primeiro vapor que se forma?.

Cálculos no punto de orballo

Neste caso, coñecemos a composición da fase de vapor y_i (corresponde ao caso en que L é moi pequena ($L \geq 0$) e $y_i = z_i$). O punto de orballo dun vapor (gas) é o punto no que comeza a condensar, é dicir, cando se forma a primeira gota de líquido. A temperatura constante, débese aumentar a presión ata que se forme o primeiro líquido. A presión constante, débese diminuír a temperatura ata que se forme o primeiro líquido. En ámbalos dous casos, isto corresponde axustar T ou p ata que

$$\sum x_i = 1$$

ou:

$$\sum y_i / K_i = 1$$

onde y_i ven dado. Para unha mestura ideal que cumpre ca *lei de Raoult*:

$$\sum_i \frac{y_i}{p_i^{\text{sat}}(T)} = \frac{1}{p}$$

Caso práctico 01. Punto de burbulla a unha temperatura dada.

Unha mestura líquida contén 50% de moles de pentano, 30% de moles de hexano e 20% de moles de ciclohexano. Calcular a presión do punto de burbulla cando, á temperatura constante de $T = 400$ K, se reduce progresivamente a presión. Cal é a presión da primeira burbulla que se forma e a composición do primeiro vapor que se forma supoñendo comportamento ideal (**Lei de Raoult**).

Este caso é do tipo 1. O cálculo é inmediato xa que a temperatura é constante. Simplemente aplicamos as fórmulas. Necesitamos os valores das constantes de **ecuación de Antoine** para os compoñentes da mestura:

Solución con python

Importamos librerías necesarias

```
import numpy as np
from scipy.optimize import fsolve
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
# Datos
x_pentano      = 0.5
x_hexano       = 0.3
x_ciclohexano  = 0.2
# pentano C5H12
T = 400 # K
A_pentano = 3.97786
B_pentano = 1064.840
C_pentano = -41.136
# hexano C6H14
A_hexano = 4.00139
B_hexano = 1170.875
C_hexano = -48.833
# ciclohexano C6H12
A_ciclohexano = 3.93002
B_ciclohexano = 1182.774
C_ciclohexano = -52.532
```

Despois, calculamos as presións de vapor dos compoñentes puros:

```

p_sat_pentano = 10 ** (A_pentano - B_pentano / ( C_pentano + T ))
p_sat_hexano = 10 ** (A_hexano - B_hexano / ( C_hexano + T ))
p_sat_ciclohexano = 10 ** (A_ciclohexano - B_ciclohexano / ( C_ciclohexano +
T ))
print('Presión de saturación do pentano puro    ', '(', T, ') K = ', p_sat_pentano,
'bar')
print('Presión de saturación do hexano puro    ', '(', T, ') K = ', p_sat_hexano,
'bar')
print('Presión de saturación do ciclohexano puro', '(', T, ') K = ',
p_sat_ciclohexano, 'bar')

```

```

Presión de saturación do pentano puro    ( 400 ) K = 10.247260621669657 bar
Presión de saturación do hexano puro    ( 400 ) K = 4.64675917786267 bar
Presión de saturación do ciclohexano puro ( 400 ) K = 3.3576881112499817 bar

```

```

p_pentano      = x_pentano      * p_sat_pentano
p_hexano       = x_hexano       * p_sat_hexano
p_ciclohexano  = x_ciclohexano  * p_sat_ciclohexano
print('Presión parcial do pentano            ', '(', T, ') K = ', p_pentano,
'bar')
print('Presión parcial do hexano              ', '(', T, ') K = ', p_hexano, 'bar')
print('Presión parcial do ciclohexano         ', '(', T, ') K = ', p_ciclohexano,
'bar')

```

```

Presión parcial do pentano            ( 400 ) K = 5.1236303108348284 bar
Presión parcial do hexano              ( 400 ) K = 1.3940277533588008 bar
Presión parcial do ciclohexano         ( 400 ) K = 0.6715376222499964 bar

```

A presión total (que é a de orballo) é a suma das presións parciais,

$$p_{total} = \sum_i p_i$$

por tanto aó queda sumar as presións parciais e imprimir o resultado:

```

p_burbulla     = p_pentano + p_hexano + p_ciclohexano
print('Presión de burbulla                    ', '(', T, ') K = ', p_burbulla, 'bar')

```

```

Presión de burbulla                    ( 400 ) K = 7.189195686443625 bar

```

As fraccións molares calcúlanse a partires da **ecuación de Dalton**:

Como:

$$p_{total} = \sum_i p_i$$

e:

$$p_i = p_{total} * x_i$$

temos que:

$$x_i = \frac{p_i}{p_{total}}$$

```
x_pentano      = p_pentano / p_burbulla
x_hexano       = p_hexano / p_burbulla
x_ciclohexano  = p_ciclohexano / p_burbulla
print('Fracción molar do pentano no punto de burbulla = ', x_pentano)
print('Fracción molar do hexano no punto de burbulla = ', x_hexano)
print('Fracción molar do ciclohexano no punto de burbulla = ', x_ciclohexano)
```

```
Fracción molar do pentano no punto de burbulla = 0.7126847750849584
Fracción molar do hexano no punto de burbulla = 0.19390594082554496
Fracción molar do ciclohexano no punto de burbulla = 0.09340928408949663
```

Caso práctico 02. Punto de burbulla a presión dada.

Considera a mesma mestura líquida cun 50% molar de pentano, un 30% molar de hexano (2) e un 20% molar de ciclohexano (3). A $p = 5$ bar, aumenta gradualmente a temperatura. Cal é a temperatura e a composición da burbulla do primeiro vapor que se forma?.

Caso práctico 03. Punto de orballo a temperatura dada T

Unha mestura de vapor contén 50% pentano (1), 30% hexano (2) e 20% ciclohexano (3) (todo en precentaxe molar), é dicir, $y_1 = 0,5$; $y_2 = 0,3$; $y_3 = 0,2$. A $T = 400$ K, a presión aumenta gradualmente. Cal é a presión do punto de orballo e a composición do primeiro líquido que se forma?. Asume unha mestura líquida ideal e gas ideal (Lei de Raoult). Solución. A tarefa é atopar o valor de p :

$$\sum_i \frac{y_i}{p_i^{sat}(T)} = \frac{1}{p}$$

Caso práctico 04. Punto de orballo á presión dada p.

Considera un vapor cun 50% pentano (1), 30% hexano (2) e 20% ciclohexano (3). A $p = 5$ bar, a temperatura diminúe gradualmente. Cal é a temperatura do punto de orballo e a composición do primeiro líquido que se forma?.

Caso práctico 05. Punto de orballo con compoñentes non condensables.

Calcula a temperatura e a composición dun líquido en equilibrio cunha mestura de gas que conteña 10% pentano (1), 10% hexano e 80% nitróxeno (3) a 3 bar. O nitróxeno está moi por encima do seu punto crítico e pode considerarse non condensable.

Diagramas T-x-y para mesturas ideais

En ese caso estudíaranse os diagramas e comportamento do equilibrio vapor-líquido (VLE) dunha mestura **n-hexano/n-octano**. No diagrama, a liña azul representa o límite da fase líquida (punto de burbulla) e a liña verde representa o límite da fase vapor (punto de orballo).

Mesturas binarias

Paraa unha mestura ideal binaria de A e B , a presión da fase vapor P é a suma da presión parcial dos dous compoñentes p_A e p_B . A **Lei de Raoult**, polo contrario, serve só para mesturas ideais:

$$p_A = x_A P_A^{sat}(T)$$

$$p_B = x_B P_B^{sat}(T)$$

Eliminando as presións parciais e obtendo unha expresión para a presión de vapor total:

$$P = \underbrace{x_A P_A^{sat}(T)}_{p_A = y_A P} + \underbrace{x_B P_B^{sat}(T)}_{p_B = y_B P}$$

Para mesturas binarias, a substitucións $x_B = 1 - x_A$ e $y_B = 1 - y_A$ da unha expresión para a presión total en función da composición x_A e a temperatura:

$$P = \underbrace{x_A P_A^{sat}(T)}_{p_A = y_A P} + \underbrace{(1 - x_A) P_B^{sat}(T)}_{p_B = (1 - y_A) P}$$

Esta relación pódese demostrar representando P , p_A , e p_B como funcións de x_A a temperatura constante.

O seguinte paso é seleccionar unha temperatura T e avaliar e mostrar P , p_A e p_B fas funcións da fracción molar da fase líquida x_A .

Ecuación de Antoine

Os cálculos deste caderno usan a **Ecuación de Antoine** para calcular a presión de vapor de saturación para unha temperatura dada e resolve a **Ecuación de Antoine** para a temperatura de saturación dunha presión dada.

A librería **thermo** implementa un conxunto completo de datos de propiedades físicas e químicas en Python.

A presión de saturación do compoñente i calcúlase mediante a ecuación de **Antoine**:

$$p_i^{sat} = 10^{(A_i - \frac{B_i}{T + C_i})}$$

onde $i = 1$ para o **n-hexano** e $i = 2$ para o **n-octano**, p_i^{sat} é a presión de saturación (bar), A_i , B_i e C_i son as constantes de **Antoine**, e T a temperatura (°C).

A lei de **Raoult** úsase para calcular as presións do punto de burbulla e do punto de orballo por medio do emprego dos factores k :

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^{sat}}{p}$$

onde y_i é a fracción molar do compoñente i na fase vapor, e $y_1 + y_2 = 1$, x_i a fracción molar do compoñente i na fase líquida, e $x_1 + x_2 = 1$, e p é a presión total (bar).

A presión do punto de burbulla calcúlase usando a seguinte ecuación:

$$\sum k_i x_i = 1$$
$$p = x_1 p_1^{sat} + x_2 p_2^{sat}$$

A presión do punto de orballo calcúlase usando a seguinte ecuación:

$$\sum \frac{y_i}{k_i} = 1$$
$$p = \left(\frac{y_1}{p_1^{sat}} + \frac{y_2}{p_2^{sat}} \right)$$

Caso práctico 02.

1. Representa o diagrama P-x-y para unha temperatura de 115 °C
2. Representar o diagrama T-x-y para unha presión de 1.5 bar.

Bibliografía

[1] J. R. Elliott and C. T. Lira, *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*, New York: Prentice Hall, 2012 pp. 372–377.