

300114

//

20



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA

INCORPORADA A LA U. N. A. M.

**DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN APARATO PARA DETERMINAR
CONCENTRACIONES DE VAPORES Y LIQUIDOS EN EQUILIBRIO
A PRESION ATMOSFERICA**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
SERGIO ROBERTO RIVERA SALCEDO**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CAPITULACION DEL PROYECTO.

	<u>pág.</u>
CAPITULO I: EL EQUILIBRIO VAPOR-LIQUIDO.	8
CAPITULO II: APARATOS EMPLEADOS PARA OBTENER EL EQUILIBRIO VAPOR-LIQUIDO.	29
CAPITULO III: DISEÑO Y DESCRIPCION DEL APARATO.	49
CAPITULO IV: ANALISIS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS.	59
CAPITULO V: EXPERIMENTACION; MEZCLA BINARIA IDEAL MEZCLA BINARIA NO IDEAL.	65
CAPITULO VI: ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.	77
CAPITULO VII: CONCLUSIONES Y COMENTARIOS.	99
CAPITULO VIII: BIBLIOGRAFIA.	105
APENDICE: DESCRIPCION DE LA PRACTICA.	109

CAPITULO I

EL EQUILIBRIO VAPOR-LIQUIDO.

CAPITULO I: EL EQUILIBRIO VAPOR-LIQUIDO.

I.1 Introducción : El Equilibrio y la Ingeniería Química.

Cualquier cambio que ocurre en la naturaleza, es debido a la tendencia de los sistemas por alcanzar un estado de máxima estabilidad ; el cual es llamado estado de equilibrio.

Podemos decir entonces, que un estado de equilibrio es aquel en el que no existe la tendencia de cambio al transcurrir el tiempo.

Desde el punto de vista termodinámico, el estado de equilibrio se ha alcanzado cuando las propiedades de cierto material permanecen invariables respecto al tiempo.

De lo anterior podemos concluir, que cualquier sistema tiende pues, a acercarse a su estado de equilibrio.

Dentro de la ingeniería química existen diversos sistemas que, basados en las operaciones unitarias, constituyen procesos industriales importantísimos y de vasta aplicación en la actualidad. Dentro de éstos últimos, podemos destacar el proceso de destilación, absorción, extracción, secado, etc.

Los procesos anteriores son particularmente interesantes para nosotros, puesto que implican la participación de fases que no están en equilibrio y la transferencia de especies en ambas. Es claro que la facilidad de separación, de transferencia y sus respectivas velocidades, se verán afectadas por el alejamiento del sistema, respecto a las condiciones de equilibrio.

En realidad, los métodos de diseño de aparatos que efectúan los procesos anteriores, se basan en las condiciones de equilibrio.

Es evidente entonces, la dependencia del diseño y cálculo de un equipo eficiente, con los datos de condiciones de equilibrio usados. De ahí la necesidad, de contar con datos de equilibrio de fases lo suficientemente confiables para reducir el error en el diseño de éstos equipos. En ésta tarea, los métodos experimentales han demostrado aventajar comodamente a los métodos analíticos, los cuales limitan su rango de aplicación a sistemas con tendencias ideales y/o constituidos por componentes con cierta similitud de propiedades.

Los años cuarenta, cincuenta y mediados de los sesenta, representaron grandes avances en la ingeniería química, y fué en esa época donde grandes investigadores centraron su atención en los fenómenos de equilibrio de fases; construyendo aparatos para el cálculo de manera experimental, de porcentajes de distribución de los componentes en las diferentes fases, temperaturas y presiones, en el tan comentado estado de equilibrio.

En el presente trabajo se contempla como objetivo diseñar y construir un aparato que permita la obtención de datos de equilibrio vapor-líquido experimentalmente a nivel laboratorio, para estudiar el comportamiento de fases y las operaciones de transferencia.

I.2 : Fundamentos Termodinámicos: El Criterio de Equilibrio.

En párrafos anteriores hemos mencionado la tendencia de todo sistema por acercarse a su estado de equilibrio; pues bien, si en éste "camino" encuentra necesario aplicar una fuerza, estará realizando un trabajo; y la fracción de éste último que se entrega al medio, es el trabajo recuperable, el resto se convierte en calor.

Considerémos una fase cualquiera (región donde la composición química y propiedades físicas son constantes y uniformes en un sistema), como un sistema cerrado. La primera ley de la termodinámica nos muestra que: $dU=dQ-dW$. Sin embargo, si el cambio es reversible, obtendremos $dU=dQ_{rev}-dW_{rev}$. Ahora bien, si sustituimos los términos dQ_{rev} y dW_{rev} por los términos correspondientes TdS y PdV respectivamente, obtenemos:

$$dU= TdS-PdV \quad \dots\dots\dots(I.21)$$

La relación anterior nos indica la dependencia de la energía con otras variables termodinámicas, que son función de estado, por lo que la ecuación (I.21) puede aplicarse a sistemas reversibles ó irreversibles, siempre y cuando sean cerrados y el cambio se presente entre estados de equilibrio.

Ahora bien, de la definición de entalpía , $H=U+PV$, relacionando ésta variable con las propiedades anteriores, partimos de la ecuación (I.21) y obtenemos:

$$dH= TdS+VdP \quad \dots\dots\dots(I.22)$$

Y análogamente, las definiciones de energía libre de Helmholtz $A=U-TS$, y la energía libre de Gibbs $G=H-TS$, nos conducen a las siguientes expresiones:

$$dA = -SdT - PdV \quad \dots\dots(I.23)$$

$$dG = VdP - SdT \quad \dots\dots(I.24)$$

Con la ayuda de las ecuaciones (I.22), (I.23) e (I.24) podremos concebir diferentes estados de equilibrio para sistemas cerrados, para condiciones también distintas; así, la ecuación (I.22) nos demuestra que si S y T permanecen constantes, $dH=0$. En otras palabras, si en un sistema cerrado inicialmente en equilibrio, se fijan las variables entropía y temperatura, el sistema tenderá a un nuevo estado donde no haya cambios apreciables de entalpía con respecto al tiempo.

El caso del criterio de equilibrio con $dG=0$ obtenido al aplicar el razonamiento anterior a la ecuación (I.24), es de especial interés según veremos más adelante; y ha encontrado amplia aplicación en el estudio del equilibrio entre fases.

A continuación resumiremos nuestras ecuaciones fundamentales, y el criterio de equilibrio al que conducen:

ECUACION	EQUILIBRIO
$dU = TdS - PdV$	$dU = 0$ S, V
$dH = TdS + VdP$	$dH = 0$ S, P
$dG = -SdT + VdP$	$dG = 0$ T, P
$dA = -SdT - PdV$	$dA = 0$ T, V

Debido principalmente a la facilidad para la medición y control de las variables termodinámicas: temperatura y presión, la ecuación (I.24) se ha tomado como punto de partida en el estudio del equilibrio entre fases.

Si hablamos ahora de una temperatura constante de equilibrio, dicha ecuación nos lleva a:

$$dG = VdP \dots\dots(I.25)$$

De la ecuación anterior podemos ya intuir una dependencia de nuestro estado de equilibrio, con los cambios de temperatura y presión. Para tratar de hacer explícita ésta dependencia, frecuentemente se hecha mano de la ecuación definida para el gas ideal, $V = \frac{RT}{P}$, que sustituida en la ecuación (I.25), permite obtener:

$$dG = RT \, d \ln P \dots\dots(I.26)$$

La ecuación (I.26) es de gran utilidad y se aplica sin dificultad a los gases ideales; sin embargo, se ha encontrado que al tratar de usarla con los gases reales, no ajusta con los datos obtenidos.

Como podemos observar, en la ecuación mencionada los cambios en la energía libre de Gibbs, necesariamente son provocados al variar $\ln P$, ya que habíamos predispuesto la temperatura como una constante; y por consiguiente puede deducirse que la presión, al trabajar con gases reales no es P parámetro suficiente, para determinar los cambios de energía libre de Gibbs.

Ante éste problema, se decidió modificar la ecuación (I.26), por una nueva expresión:

$$dG = RT \, d \ln f \dots\dots(I.27)$$

Donde f se define como la fugacidad del gas, y tiene unidades de presión. Notamos además, que cuando el gas en cuestión se comporta como ideal, la ecuación se convierte en la (I.26). Por otro lado, sabemos que un gas real tiende a comportarse como ideal a medida que la presión se acerca a cero; por lo que a nuestra definición de fugacidad podemos agregar que

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 .$$

Si tratamos de integrar la ecuación (I.27), notamos la aparición de una constante de integración, la cual es dependiente solo de la temperatura y naturaleza de la sustancia. Dado que no conocemos valores absolutos para G , no podemos evaluar el valor de la constante; sin embargo podemos referir todas las mediciones a un estado de referencia y entonces obtener una expresión que permita estimar la diferencia de energía entre un estado cualquiera, respecto al estado de referencia :

$$G - G^* = RT \ln \frac{f}{f^*} \dots (I.28) \quad \text{ó} \quad G = G^* + RT \ln \frac{f}{f^*} .$$

Una vez más, la práctica condujo a definir una nueva constante como el cociente $\frac{f}{f^*}$, la cual es llamada actividad del componente:

$$G - G^* = RT \ln a \dots (I.29)$$

Una propiedad importante de la actividad (a) que inmediatamente se hace evidente, es el hecho de que en el estado de referencia (*) o standard, $G = G^*$, por lo que $RT \ln a = 0$ y entonces $a = 1$. Otras propiedades, así como los cálculos de actividades y fugacidades se revisan más adelante.

I.3 Descripción del Equilibrio Vapor-Líquido.

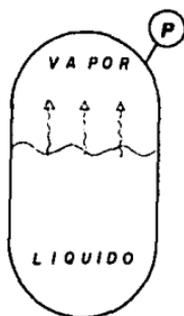


FIG. (I.1)

En la figura (I.1), observamos un vapor y un líquido en equilibrio a temperatura y presión constantes dentro de un sistema cerrado. Según discutimos en la primera parte de éste capítulo, la ecuación (I.21) nos demuestra la dependencia de la energía interna U , respecto de las variables S y V para sistemas cerrados.

En nuestro caso particular, cada fase por separado puede constituir un sistema abierto puesto que el intercambio de masa de una fase a otra es perfectamente lícito y probable. En estas condiciones, la energía interna de la fase depende no solamente de S y V ; sino que también del número de especies n_1, n_2, \dots, n_N que integren dicha fase, es decir:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, n_3, \dots, n_N).$$

Que de manera explícita se expresaría como:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n} dV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i.$$

Definiendo a $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j}$, como el potencial químico del componente i , podemos establecer una analogía con nuestra ecuación (I.21), y entonces obtener:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \dots (I.31)$$

$$\text{donde } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} \text{ y } P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n}.$$

El cambio de energía interna asociado al número de moles del componente i al mantener la entropía, el volumen y las moles de los demás componentes constantes, es el potencial químico de i . Al extrapolar la ecuación (I.31) a las definiciones de entalpía y energía libre de Gibbs según hemos visto, encontramos varias definiciones para el potencial químico análogas a la anterior. Así:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)$$

Hemos convenido ya, en que el criterio de equilibrio al que procuraremos nuestro estudio es el relacionado con la energía libre de Gibbs de la forma: $dG=0$. Lo cual es posible para dos fases α y β en equilibrio a temperatura y presión constantes, siempre y cuando $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. En otras palabras, para que exista el estado de equilibrio entre las fases líquido y vapor, es necesario que el potencial químico de cada componente en la fase líquida, sea igual al de la fase gas.

Por definición sabemos que: $\bar{G}_i = \mu_i$, si sustituimos en la ecuación (I.27) y entonces integramos, encontraremos:

$$\mu_i = RT \ln f_i + C \dots\dots\dots (I.32).$$

Apliquemos nuevamente nuestro razonamiento de igualdad de potenciales, y observemos que para nuestras dos fases, la única manera de cumplir con nuestro criterio de equilibrio es que:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \dots\dots\dots (I.33)$$

Ahora hemos encontrado dos criterios igualmente aplicables para definir el equilibrio vapor-líquido a temperatura y presión constantes. Sin embargo, la igualdad de fugacidades del componente en ambas fases, es el criterio más usado pues permite identificar el fenómeno con la realidad del mundo físico.

Otras definiciones que nos serán de utilidad en lo sucesivo, son:

$$\text{Coeficiente de Fugacidad } \phi = \frac{f_1}{P_1} \dots (\text{I.34})$$

$$\text{Coeficiente de Actividad } \gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} \dots (\text{I.35})$$

$$\text{Recordémos que } a_1 = \frac{f_1}{f_1^*} .$$

I.4 Fugacidades en las Fases Líquido y Vapor.

PARTE A: FUGACIDADES EN MEZCLAS LIQUIDAS.

De la definición de coeficiente de actividad sabemos que:

$$\gamma = \frac{f_1}{x f_1^*} \quad ; \quad f_1 = \gamma x f_1^*$$

El coeficiente γ , depende del estado de referencia al cual se evalúa f^* . Un criterio asumido frecuentemente, es adoptando aquel que nos conduce a obtener valores del coeficiente de actividad cercanos a la unidad.

Cuando para un rango de condiciones γ es exactamente igual a 1.0, decimos que la solución es ideal; sin embargo ésta definición no está realmente completa hasta definir el estado standard. De lo anterior podemos decir que para una solución ideal,

$$f_1^l = x_1 f_1^*$$

si sustituimos fugacidades por presiones parciales, obtenemos:

$$\bar{p}_1 = x_1 p^o$$

que es la conocida ley de Raoult. En la práctica no existen soluciones ideales; sin embargo se ha observado que algunas mezclas formadas por líquidos cuyas propiedades son similares, proporcionan valores cercanos a la unidad, por lo que se ha optado por considerarlas como mezclas ideales.

El estudio de las soluciones líquidas y su comportamiento real, ha podido llevarse a cabo mediante las PROPIEDADES EN EXCESO.

Las propiedades en exceso, son en realidad términos de corrección que nos relacionan valores de soluciones reales, con los correspondientes de soluciones ideales.

Así, la propiedad termodinámica en exceso M^E , se define como:

$$M^E = M(\text{solución actual}_{T,P}) - M(\text{solución ideal}_{T,P})$$

Además, éstas propiedades conservan las relaciones termodinámicas acostumbradas entre sí, por ejemplo:

$$G^E = H^E - TS^E, \quad \left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,x} = V^E$$

$$\delta \bar{m}_1^E = \left(\frac{\partial M^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_j}$$

Para el caso del equilibrio vapor-líquido, la propiedad extensiva termodinámica más usada es la energía libre parcial en exceso de Gibbs (G^E), debido a que está íntimamente relacionada con γ_i .

Como sabemos, de la definición de fugacidades,

$$\bar{G}_i - \bar{G}_{i,\text{ideal}} = RT [\ln f_i - \ln f_{i,\text{ideal}}]$$

pero $\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_{i,\text{ideal}}$; sustituyendo,

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \frac{f_i}{f_{i,\text{ideal}}}$$

Nuevamente, según se obtuvo antes, $f_{i,\text{ideal}} = x_i f_i^*$

entonces: $\bar{G}_i^E = RT \ln \frac{f_i}{f_i^* x_i}$; pero $\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^* x_i}$;

$\bar{G}_1^E = RT \ln \gamma_1$, y también se cumple que:

$$G_1^E = RT \sum_{i=1}^n \ln \gamma_i.$$

Considerémos ahora una mezcla binaria en donde las propiedades en exceso se toman respecto a una solución ideal en la que el estado standard de cada componente, es el líquido puro a la temperatura y presión de la mezcla. Esta limitación nos conduce a:

$$G^E = 0 \text{ cuando } x_1 = 0,$$

$$G^E = 0 \text{ cuando } x_2 = 0.$$

o bien, dicho de otra manera, $G^E = Ax_1x_2$. Donde A es una constante empírica dependiente de la temperatura, pero independiente de la composición y que tiene unidades de energía.

De la ecuación $\bar{G}_1^E = RT \ln \gamma_1$ debemos recordar que

$$\bar{G}_1^E = \left(\frac{\partial n_T G^E}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_j}$$

sin embargo, $x_1 = \frac{n_1}{n_T}$ y según obtuvimos previamente

$G^E = Ax_1x_2$, entonces sustituyendo en nuestra mezcla binaria, obtenemos:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2.$$

Las ecuaciones anteriores son llamadas ecuaciones de MARGULLES de 2º orden. Donde A puede variar se para obtener el mejor ajuste con los datos disponibles. Estas ecuaciones proveen una buena representación para muchas mezclas de líquidos simples. Y una propiedad importante que puede observarse en ellas, es que a condiciones de dilución infinita, los coeficientes de actividad de ámbos componentes son iguales. Además, el coeficiente A, puede ser positivo ó negativo, y aunque es función de la temperatura, para algunos sistemas se mantiene sin variación cuando se evalúa entre intervalos pequeños de temperatura.

En la literatura existen muchas otras ecuaciones propuestas para satisfacer la ecuación frontera; por ejemplo las de Margulles 3º y 4º orden, las de Redlich-Kister, Whol, etc. pero sin duda la ecuación más comunmente utilizada es la propuesta por VAN-LAAR:

$$G^E = \frac{Ax_1x_2}{x_1(A/B)+x_2}$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{[1+(Ax_1/Bx_2)]^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{[1+(Bx_2/Ax_1)]^2}$$

Donde A y B son parámetros ajustables, y cuya evaluación requiere valores de coeficientes de actividad determinados experimentalmente :

APLICACION DE LA ECUACION DE MARGULES 2° ORDEN
A MEZCLAS BINARIAS SIMPLES.

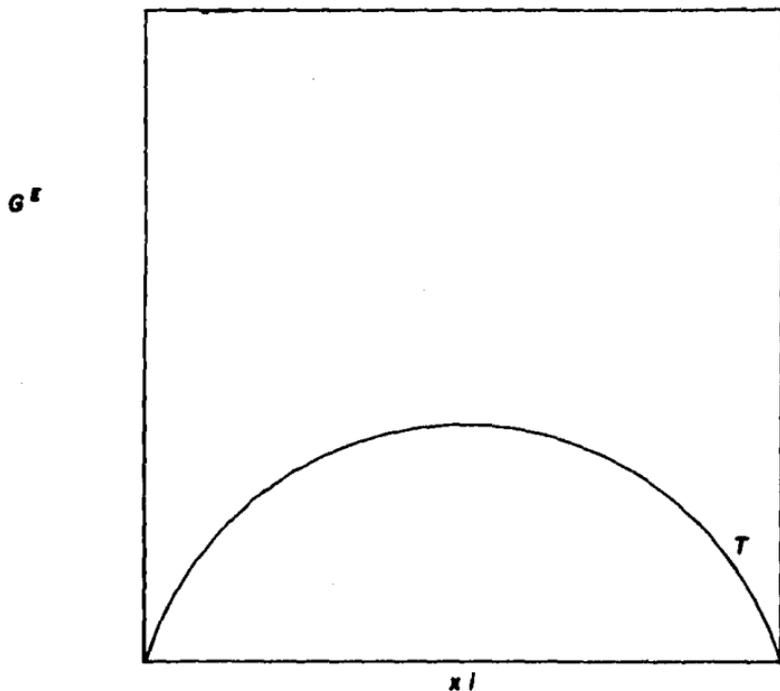


FIG. 1.2

Debido a que cuando x_1 tiende a cero, $\ln \gamma_1 = A$ y $\ln \gamma_2 = 0$; y de manera análoga cuando x_2 tiende a cero $\ln \gamma_2 = B$ y $\ln \gamma_1 = 0$; si conocemos la conducta binaria en la región de baja concentración, entonces estaremos en posibilidades de evaluar el valor de las constantes A y B.

Se ha encontrado experimentalmente que estas ecuaciones, muestran deficiencias al tratar de simular sistemas fuertemente no ideales; por lo que se han desarrollado ecuaciones mas complejas como las propuestas por Scatchard, Wilson-Renon, Hilderbrand, Orye, Brown-Smith, NRTL, etc. Y entre estas últimas, las correlaciones de Wilson-Renon se aplican continuamente debido a que involucran tan solo a dos constantes; la consideración básica de su teoría está fundada en la siguiente expresión:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$$

y los coeficientes de actividad respectivos están dados por:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right].$$

Aquí, los parámetros ajustables Λ_{12} y Λ_{21} están relacionados con los volúmenes molares de componente puro y con las diferencias de energía características mediante:

$$\Lambda_{12} = \frac{W_2}{W_1} \frac{-(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{e^{RT}}$$

$$\Lambda_{21} = \frac{W_1}{W_2} \frac{-(\lambda_{12} - \lambda_{22})}{e^{RT}}$$

Donde W_1 es el volumen líquido molar del componente 1 y λ es la energía de interacción entre moléculas.

PARTE B: FUGACIDADES EN MEZCLAS GASEOSAS.

Dado que $\gamma = \frac{f}{f^*}$, entonces $\bar{f}_1 = y_1 \gamma f_1^*$ ahora, si asumimos como estado standard el gas puro a la temperatura y presión de la mezcla; nuestra ecuación anterior se convierte en :

$$\bar{f}_1 = y_1 \gamma f$$

Además, se ha comprobado que a presiones menores de 10 atmósferas, normalmente $\gamma = 1$; por lo que si aunado a ésta simplificación igualamos presiones y fugacidades, obtendremos la siguiente ecuación que explica de manera aceptable el comportamiento de las mezclas gaseosas:

$$\bar{p}_1 = y_1 P$$

En otras palabras, generalmente se considera razonable la suposición de que los gases forman mezclas ideales aunque los componentes que las constituyan puedan no ser gases ideales.

I.5 Situación de Nuestro Problema.

Como hemos estudiado, el equilibrio entre fases vapor-líquido se establece en el momento en el que las fugacidades de cada componente en ambas fases se igualan; es decir, cuando $f_1^L = f_1^V$.

Segun vimos en la sección previa, las fugacidades para los componentes en la fase vapor, suelen igualarse a las presiones debido a que los gases forman mezclas que están cerca de la idealidad, por lo que $\phi = \frac{f}{P} = 1$.

Sin embargo, desafortunadamente la mayoría de las soluciones líquidas se comporta de diferentes maneras, las cuales en su mayor parte dista mucho del comportamiento ideal; por lo que deben evaluar se de acuerdo al coeficiente de actividad usando el criterio correspondiente al tipo de solución formada:

$$f_1^L = \gamma_1^L p_1^o x.$$

Si aplicamos nuestro criterio de equilibrio, obtenemos:

$$\gamma_1^L p_1^o x = y P_{TOT}$$

Esta ecuación es de gran importancia y la usaré mos como punto de partida para explicar el comportamiento de cualquier sustancia en el presente estudio.

Hasta ahora, intrinsecamente hemos hecho varias restricciones a nuestro trabajo; las mas importantes de ellas se resumen a continuación y constituyen los cimientos en nuestro estudio para el diseño de un aparato para medir concentraciones de vapores y líquidos en equilibrio:

- a) Estudiarémos el equilibrio vapor-líquido a presión constante; siendo ésta lo suficientemente baja, por lo que :
- b) La fase gas se comporta como solución ideal y por último,
- c) Las soluciones son miscibles entre sí en todas proporciones.

Mas adelante verémos otras restricciones que adoptarémos en su oportunidad.

DIAGRAMAS ISOBARICOS DE FASES EN SISTEMAS MISCIBLES

Como sabemos, la regla de las fases para sistemas no reactivos, proporciona el número de grados de libertad de acuerdo con la siguiente relación propuesta por Gibbs:

$$L = C - F + 2$$

Donde L es el número de grados de libertad, C es el número de componentes y F, la cantidad de fases presentes en el sistema.

En nuestro caso, ya que tenemos dos componentes y dos fases, el número de grados de libertad es también dos; es decir, que fijando dos de nuestras variables, todo el sistema quedará definido. Sin embargo, de acuerdo a las restricciones que hemos adoptado la presión del sistema permanece constante, por lo que fijarémos valores a la temperatura y con ello definiremos completamente el sistema y los valores de las demás variables quedarán identificados.

Para sistemas isobáricos y mezclas binarias, muchas aplicaciones pueden descubrirse mediante diagramas de temperatura-composición y/o diagramas en los que se muestra la composición de alguno de los componentes en la fase vapor contra su respectiva en la fase líquida.

Las siguientes ilustraciones muestran ámbos tipos de diagramas respectivamente:

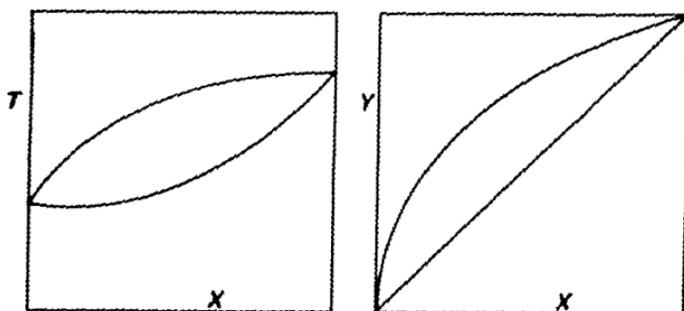


FIG I.3 (a)

(b)

Es importante observar que a medida que la presión varía obtendremos diagramas similares a los anteriores mas nó iguales; ya que a diferentes presiones, y según tendremos oportunidad de comprobar, las concentraciones en ámbas fases varían.

Estos dos tipos de diagramas son ámpliamente usados en las operaciones de transferencia de masa pues constituyen un arma importante para el diseño de aparatos como columnas de destilación, absorción, humidificadores, secadores, etc.

En la industria petroquímica en la que se manejan mezclas de hidrocarburos, se ha utilizado el coeficiente K , para explicar el comportamiento no ideal de las soluciones.

El coeficiente K para el componente i es la relación de las concentraciones en equilibrio del componente i en ambas fases; es decir:

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1}$$

Para sistemas ideales, que obedecen la ley de Raoult, $p_1 = p_1^o x_1$
 para soluciones no ideales, $p = y P_{TOT}$. $p = \gamma_1 p_1^o x_1$
 por lo que $K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{\gamma_1 p_1^o}{P_{TOT}}$

Frecuentemente, en procesos cuyas fases están constituidas por multicomponentes y en los que se pretende purificar una solución por medio de la separación selectiva de los componentes en alguna de las fases, suele utilizarse el factor de separación (ó volatilidad relativa), el cual se define como:

$$\alpha_{1j} = \frac{x_{11}/x_{j1}}{x_{12}/x_{j2}} = K_1 / K_j.$$

lo anterior, aplicado a nuestra relación para sistemas no ideales, nos conduce a la siguiente expresión:

$$\alpha_{1j} = \frac{i p_1^o}{i p_j^o}$$

Todas éstas formas de nomenclatura, no son sino manifestaciones del estado de equilibrio entre fases a cierta temperatura y presión; y que cuyas medidas de concentración permite desarrollar cualquier nomenclatura que las relacione.

CAPITULO II
APARATOS UTILIZADOS PARA LA
DETERMINACION DEL EQUILIBRIO
VAPOR-LIQUIDO.

CAPITULO II: APARATOS UTILIZADOS PARA LA DETERMINACION DEL EQUILIBRIO VAPOR-LIQUIDO.

Introducción.

En el diseño de rectificadores y otros equipos de contacto, se requieren datos de equilibrio vapor-líquido.

Actualmente, como resultado de intensos estudios en torno al equilibrio vapor-líquido, se sabe que tan solo unas cuantas soluciones (se comportan idealmente) están perfectamente determinadas; sin embargo gran número de soluciones de importancia industrial, tienen un comportamiento que dista mucho de los límites de la idealidad. Por ésta razón, los datos de equilibrio se han obtenido experimentalmente bajo diversas condiciones, y con ello numerosos diseños de aparatos han sido desarrollados.

Naturalmente que cuando se alteran las condiciones de trabajo de un equipo, respecto de aquellas en las que fué basado su diseño, ciertas cantidades de error aparecen.

En la actualidad se sabe, que no existe un aparato cuya aplicación se extienda hasta abarcar todo tipo de mezclas.

Algo que llama la atención, es el hecho de que a pesar de las exhaustivas investigaciones para desarrollar correlaciones que permitan predecir el comportamiento vapor-líquido de diversas soluciones formadas por líquidos miscibles; frecuentemente es necesario recurrir a los métodos experimentales para obtener datos de equilibrio confiables.

Para llevar a cabo lo anterior, se han desarrollado diversos métodos como el método de recirculación del condensado, el método indirecto por puntos de ebullición, etc. Sin embargo, el primero de los citados es el de uso más frecuente y por lo tanto, tomaré mayor énfasis en su estudio.

METODO EXPERIMENTAL PARA LA DETERMINACION DE DATOS DE EQUILIBRIO VAPOR-LIQUIDO BASADO EN LA RECIRCULACION DEL CONDENSADO.

Según se ha discutido anteriormente, a una cierta presión y temperatura fijas, el equilibrio entre las fases líquido y vapor queda determinado. Tal es la premisa al abordar el presente estudio. Lo anterior nos indica, que es posible conocer las concentraciones de las fases presentes, una vez fijas las variables temperatura y presión del sistema.

En los aparatos que operan utilizando el método de recirculación del condensado, una cierta cantidad de solución líquida de composición conocida, es calentada constantemente a cierta presión. Los

vapores producidos durante la ebullición del líquido, son condensados y recirculados a la cámara de evaporación continuamente.

Al cabo de cierto tiempo (normalmente dependiente de la naturaleza de las soluciones y del diseño del aparato específico) en el que prevalecen las condiciones descritas, la cantidad de vapor producido se mantiene constante, por lo que la cantidad de líquido alimentado a la cámara es también constante; y mas aún, se alcanza un punto, en el que la temperatura del sistema permanece inalterable con el paso del tiempo: hemos alcanzado el equilibrio.

En éste punto, las concentraciones de las fases líquido y vapor, se estiman mediante análisis de muestras de ambas corrientes. Se entiende, que al variar la cantidad de componente volátil alimentado, el sistema tenderá a alcanzar su estado de máxima estabilidad (punto de equilibrio), a diferente temperatura y presumiblemente con diferentes concentraciones en ambas fases.

A continuación se muestra un diagrama que ilustra éste método:

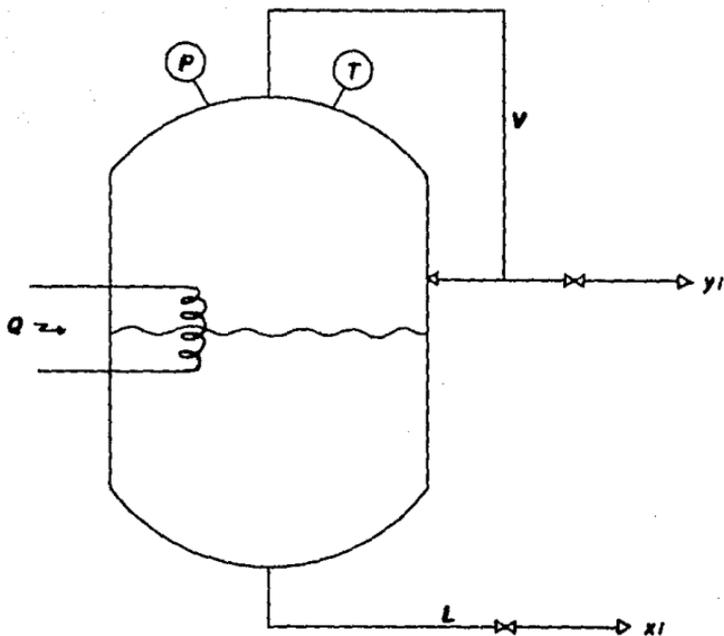


FIG. II.1

Donde V = vapor generado.

L = líquido.

y_i = concentración del componente i en el vapor.

x_i = concentración del componente i en el líquido.

En el curso de éste capítulo, mostraré varios diseños de aparatos que han sido utilizados para estimar los datos del equilibrio vapor-líquido y cuyo funcionamiento está regido por el método de recirculación de condensado. Como punto de referencia se incluyen algunos aparatos con otro tipo de funcionamiento.

Algunos de los aparatos que utilizan el método de recirculación de condensado, son :

- 1) Aparato de Othmer.
- 2) Aparato de Carey-Lewis.
- 3) Aparato de Colburn-Shoenborn.
- 4) Aparato de Chopin.

Existen además, otro tipo de aparatos cuyo funcionamiento está basado en conceptos diferentes a la sencilla recirculación del condensado; y que en algunas ocasiones conducen al cálculo de los datos de equilibrio vapor-líquido por métodos in directos. Tal es el caso de los diseños de:

- 5) Aparato de Yoshikawa-Tagaki-Kato.
- 6) Aparato de Katz-Newman.

En seguida revisarémos brevemente cada uno.

APARATO DE OTHMER.

Probablemente, D.F. Othmer es el investigador y estudioso del equilibrio vapor-líquido, en cuyo aparato (concebido alrededor de los años veintes de nuestro siglo), han basado sus estudios la mayor cantidad de investigadores subsecuentes. Sin duda fué realmente un pionero, y como veremos posteriormente, el aparato con el que culmina el presente estudio, está basado en el modelo desarrollado por Othmer entre algunos otros, debido a la facilidad de manejo que lo caracteriza.

A principios de 1900 y durante las siguientes tres décadas, la destilación era una de las operaciones unitarias en las que los científicos trabajaban árdidamente; ya que para el diseño de los equipos involucrados, se necesitaba de datos de equilibrio que en aquella época eran realmente escasos, de aquí que la idea de Othmer para la creación de su aparato, era simular el estado de equilibrio, que según se asumía, debería presentarse en un proceso de destilación.

Así, después de estudiar los trabajos de varios contemporáneos, Othmer creó su aparato preocupado por superar los errores de sus predecesores; los principales de éstos errores, eran:

- 1) Cuando la mezcla se calienta inicialmente, existe un proceso de fraccionamiento en los primeros vapores producidos a medida que son condensados al enfriar la porción superior de la celda.

2) Durante el proceso de la destilación, una parte de los vapores condensa en la parte superior de la celda, puesto que el tubo de escape usualmente no está protegido contra las pérdidas de calor.

Esto también trae como resultado, fraccionamiento parcial de los vapores.

3) Cuando la celda se calienta inicialmente, el aire desplazado por los vapores se saturará, perdiéndose generalmente después de pasar a través del condensador.

4) La composición de la solución en ebullición, está cambiando continuamente a medida que los vapores se enriquecen con el componente más volátil. Este cambio provoca alteraciones en la composición promedio de los vapores.

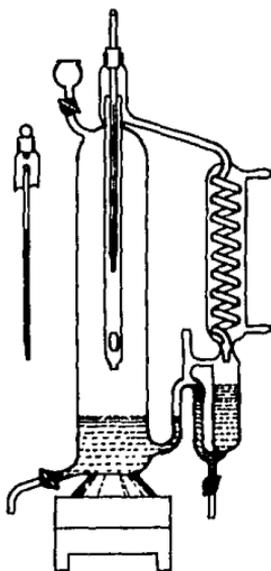
Esta serie de errores se presentaba en los diseños anteriores, ya que su funcionamiento dependía de la destilación de la parte de una solución de composición conocida y la composición y análisis de los vapores producidos.

El diseño de Othmer permitía la recirculación continua de los vapores condensados, para favorecer la distribución homogénea de los componentes.

Por otro lado en su diseño, se observa que el tubo por el que asciende el vapor producido, es delgado con un pequeño orificio en el extremo; esto permite controlar el arrastre de líquido en el vapor, así como reducir el fraccionamiento continuo de éste.

El aparato se muestra en la figura II.2

Figura 11. 2



Aparato de Othmer

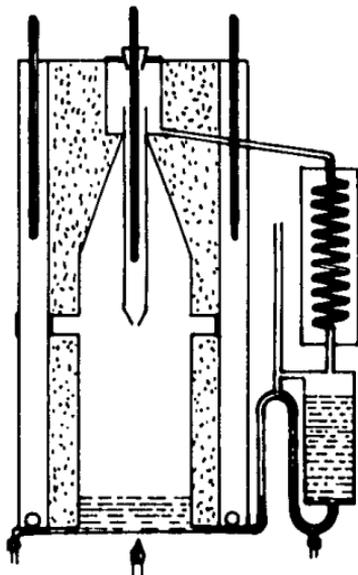
APARATO DE CAREY-LEWIS.

Las investigaciones de éstos científicos, se realizaron en torno a la búsqueda de los datos de equilibrio vapor-líquido para el sistema etanol-agua a una atmósfera de presión. Para esto, utilizaron un aparato muy similar al propuesto por Othmer con anterioridad.

El aparato (mostrado en la figura II.3), fué elegido por los investigadores mencionados, después de analizar y comparar los aparatos propuestos hasta esa fecha (1932) debido a la simplicidad, con la que no obstante los adelantos tecnológicos, parecía seguir aventajando a sus similares.

Como principales modificaciones y debido a lo específico del problema, Carey y Lewis utilizaron fuego directo como medio de calentamiento y enchaquetaron el aparato, como medida preventiva para disminuir las pérdidas de calor hacia el exterior.

Figura 11.3



Aparato de Corey & Lewis

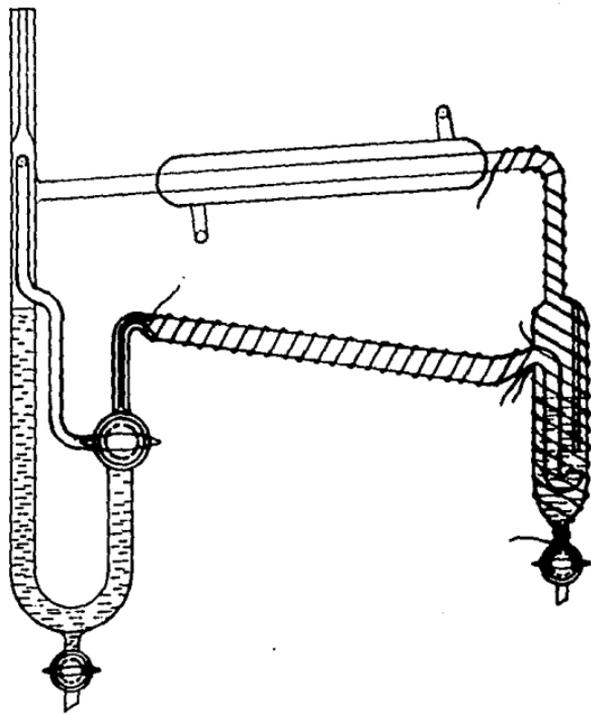
APARATO DE JONES, SHOENBORN Y COLBURN.

En la determinación de datos de equilibrio para los sistemas etanol-agua y tolueno-cloro, éstos investigadores diseñaron un aparato que sustancialmente difiere de los diseños anteriores (como los de Sameshima, Othmer, Carey-Lewis, etc), en que la cámara de ebullición exterior, es reemplazada por un simple evaporador " flash ", el cual consiste en un tubo calentado eléctricamente y que provoca la evaporación instantánea del líquido de retorno.

Este accesorio asegura además, que el nivel de la cámara de residuo permanezca constante, además para calentar ésta última, se usa un alambre de resistencia el cual la rodea y balancea exactamente el calor perdido en ésta porción del aparato; por lo que la cantidad de vapor que abandona la cámara es igual a la cantidad que entra.

El aparato de Jones, Shoenborn y Colburn, se muestra en la figura II.4

Figura 11.4



Aparato de Jones

APARATO DE CHOPIN, ROGERS Y KNIGHT.

En los trabajos experimentales de los investigadores mencionados, en la obtención de datos para los sistemas benceno-metanol y benceno-acetona, ha sido usado un aparato de gran aceptación popular.

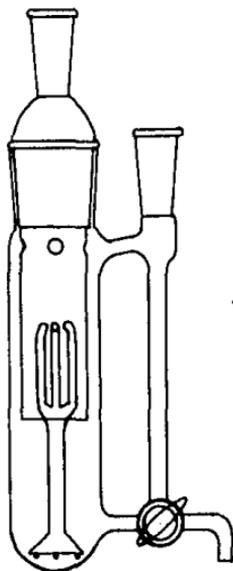
Este aparato consta principalmente de una cámara de evaporación, un termómetro, una válvula de tres vías y un condensador.

En su operación, el líquido es calentado con una placa eléctrica a tal velocidad que la bomba Cottrell expulsa una corriente vigorosa de líquido sobre el termómetro y el vapor condensado regresa a una velocidad estable.

Una vez alcanzado el equilibrio, la instalación de la válvula de tres vías permite tomar muestras tanto del líquido, como del vapor condensado con solo girarla hacia el sentido apropiado.

Durante todo el desarrollo, la rama superior del condensador se mantiene abierta para asegurar el comportamiento isobárico. (véase la fig. II.5).

Figura 11.5



Aparato de Chapin

APARATO DE YOSHIKAWA, TAGAKI Y KATO.

Este aparato cuyo diseño es uno de los mas recientes (1980), es un ebulómetro (determina temperaturas de ebullición) de altísima precisión con el que puede ser indirectamente calculado el equilibrio vapor-líquido en sistemas binarios.

Las relaciones de equilibrio se obtienen a partir de los datos de los puntos de ebullición, una vez que han sido corregidos a la presión de 760 mm Hg; es decir:

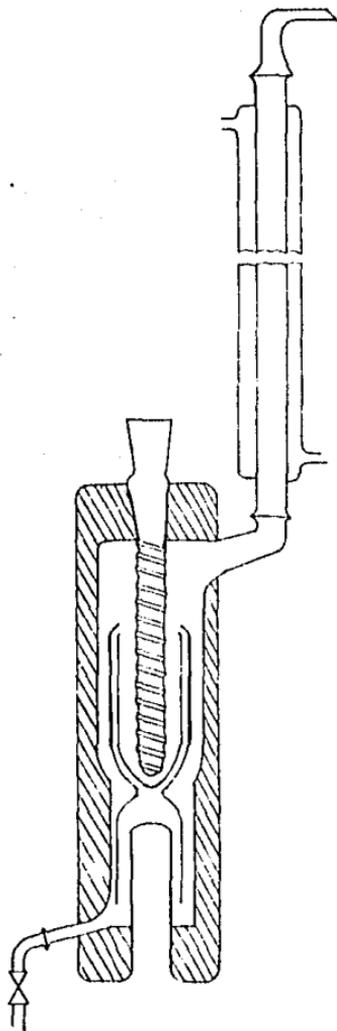
$$P_T = \gamma_1 P_1 x_1 + \gamma_2 P_2 x_2$$

Donde la fase vapor se supone ideal y el efecto volumétrico del líquido es considerado despreciable. Para representar los coeficientes de actividad, se emplea la ecuación propuesta por Wilson, cuyas constantes para cada uno de los datos de los puntos de ebullición, se calculan mediante el uso de una computadora digital.

* Prausnitz, Eckert, Orye, O'Connell
COMPUTER CALCULATIONS FOR MULTICOMPONENT VAPOR -
LIQUID EQUILIBRIA.

Prentice-Hall, Eng.Cliffs N.J. 1967.

Figura II 6



Aparato de Yosnkawa

APARATO DE KATZ - NEWMAN.

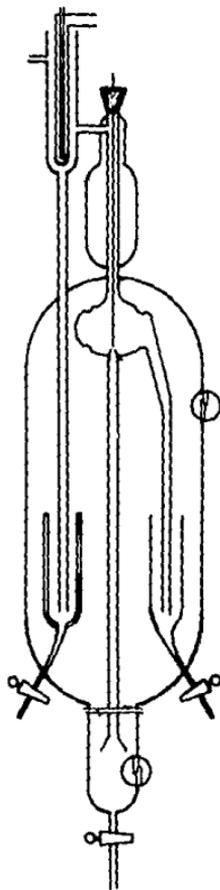
Cuando éstos investigadores decidieron trabajar con el sistema etanol- nHeptano a baja presión, y calcular el equilibrio vapor-líquido correspondiente; la celda de recirculación que había sido utilizada por Othmer, Sameshima y otros; presentaba deficiencias, según se reconocía recientemente. Estas pueden resumirse como sigue:

- a) El principal problema del método tradicional , es la condensación del vapor en la porción superior de la celda.
- b) Cuando se pretende resolver el problema anterior empleando un calentamiento externo, el resultado es la sobrecalentación del vapor debido a la recepción de vapor total de líquido ascendente en vez de niebla.
- c) Otra causa muy probable de error, es el regreso continuo de líquido frío proveniente de la trampa de destilado hacia la cámara de evaporación.
- d) El arrastre de gotas de líquido por el vapor ascendente puede introducir un error serio.

A causa de lo anterior, el estudio de Katz y Newman incluyó el diseño de un nuevo aparato; en un intento por superar las deficiencias explicadas arriba.

El aparato se ilustra a continuación (figura II.7) y su complejidad respecto a lo tradicional resalta notablemente.

Figura II. 7



Aparato de Katz & Newman

RESUMEN.

Segun hemos visto, el diseño de los datos para determinar los datos de equilibrio vapor-líquido experimentalmente, ha sido un tema de gran controversia desde los inicios del siglo diecinueve; con el inicio de la evolución en los equipos de transferencia para la destilación.

Al remontarnos hasta nuestros días vemos sorprendidos, que el método de recirculación de condensado como principio en el diseño de tales aparatos continua siendo el de mayor aplicación por la confiabilidad de resultados y la sencillez de operación.

Así pues, el aparato desarrollado en el curso del presente estudio, está basado en el método de recirculación de condensado, ya que su facilidad de manejo en el laboratorio, permite al practicante alcanzar los objetivos didácticos requeridos.

CAPITULO III
DISEÑO Y DESCRIPCION DEL APARATO.

CAPITULO III: DISEÑO Y DESCRIPCIÓN DEL APARATO.

Ya se explicó, que alrededor de los años 1900-1950, cuando la revolución tecnológica exigía un conocimiento mas profundo de los procesos de transferencia para un diseño confiable de los equipos involucrados, algunos científicos pioneros en el ramo tales como Zawidski, Rosanoff, Young, Othmer entre muchos otros, estudiaron y diseñaron aparatos que permitiesen la obtención en el laboratorio de datos experimentales lo suficientemente confiables para satisfacer los requerimientos de todo diseñador en aquellos tiempos.

Así, al transportarnos hasta nuestros días y observar el desarrollo que ha sufrido toda la ciencia involucrada en el asunto, como también las técnicas de diseño, sin olvidar por supuesto las recientes teorías del comportamiento de las soluciones; todo ésto en búsqueda afanosa de explicaciones a los fenómenos que observamos y sus posibles simulaciones; nos damos cuenta que no obstante lo anterior, continuamente hemos de recurrir a los métodos tradicionales de búsqueda de datos (como el método experimental), probablemente ya no como el único recurso, pero sí para comprobar y comparar los resultados obtenidos por una computadora, ó los datos obtenidos utilizando la correlación de moda, etc.

En éste capítulo he de dar a conocer al lector el aparato que, pese a su simplicidad relativa, será como mencioné antes, para obtener datos de equilibrio vapor-líquido de soluciones miscibles a bajas presiones.

La experimentación que se presenta en capítulos posteriores está llevada a cabo en mezclas binarias y a presión atmosférica; sin embargo ninguna de éstas dos condiciones son una limitación del aparato.

Los fundamentos del método de recirculación de condensado han sido discutidos en el capítulo anterior; por lo que solo me limitaré a la descripción del aparato fabricado.

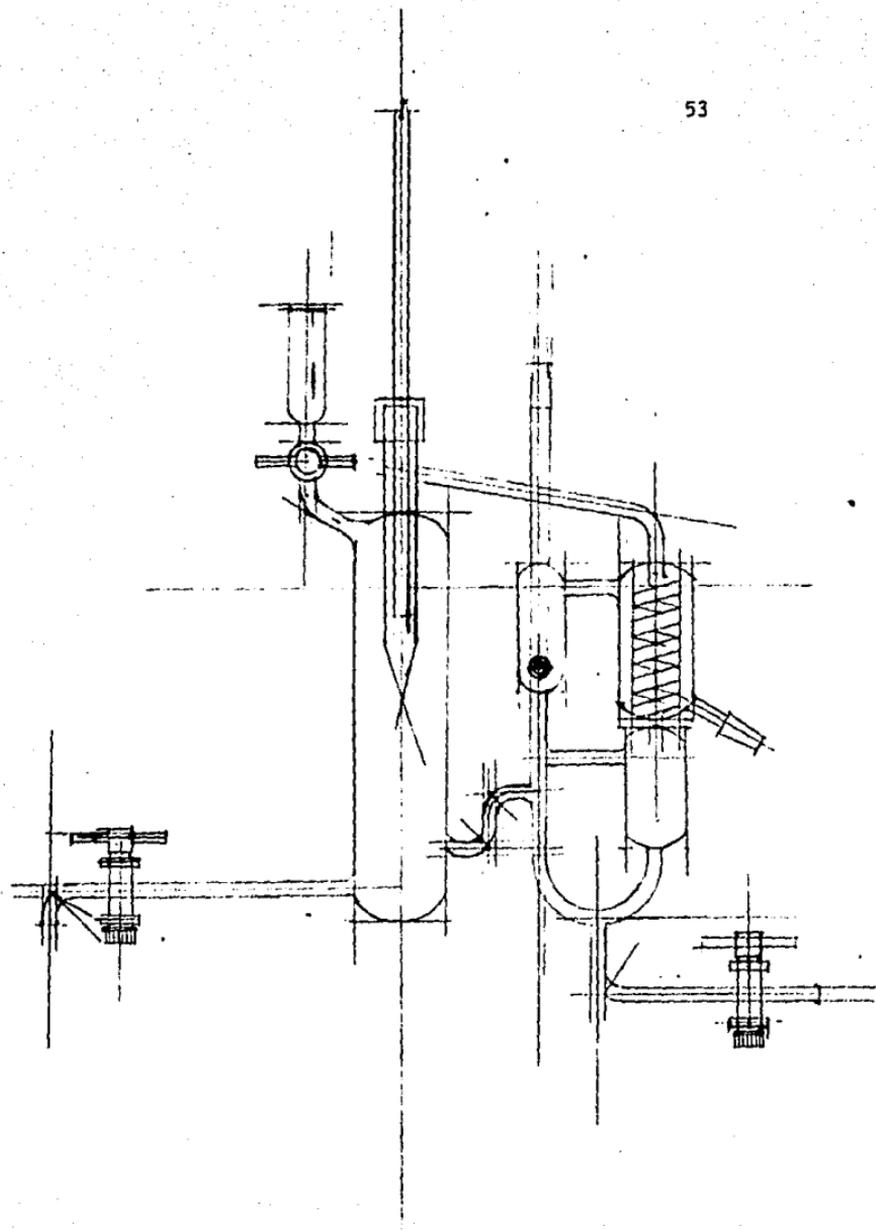
Como cualquier otro aparato que obedezca los mismos principios, el objetivo es alcanzar un equilibrio entre las fases líquido y vapor de una cierta mezcla de varios componentes, a ciertas temperatura y presión dadas. Dicho equilibrio se alcanzará mediante un constante reflujo de la solución evaporada (la cual obviamente se enriquecerá del componente más volátil) durante cierto tiempo (llamado de transición), en el cual se llevará a cabo el intercambio de masa entre las fases, hasta alcanzar el punto en el que la temperatura que indica el termómetro del aparato, se mantiene inalterable y entonces hemos terminado la primera parte en el proceso de obtención de los datos de equilibrio.

El siguiente paso, representa una parte importante del proceso y consiste en el análisis adecuado y cuidadoso de ámbas muestras en

equilibrio obtenidas como resultado del experimento. Por supuesto que el método mediante el cual se analicen las muestras, es tema que queda fuera del presente estudio; ya que depende en gran parte del sistema específico en cuestión, de la naturalidad de los constituyentes, y de algunas otras variables como costos, etc. que indudablemente no viene al caso discutir.

Teniendo en cuenta lo anterior, enlisto a continuación las partes importantes que constituyen al aparato:

- 1) CAMARA DE EVAPORACION.
- 2) CAMARA DE CONDENSADO.
- 3) CONDENSADOR.
- 4) TERMOMETRO.
- 5) CONDENSADOR DE VENTEO.
- 6) ZONA DE CALEFACCION.
- 7) TUBO DEL VAPOR.
- 8) VALVULA DE MUESTREO DEL VAPOR.
- 9) VALVULA DE MUESTREO DEL LIQUIDO.
- 10) VALVULA DE ALIMENTACION.
- 11) MANTILLA DE CALENTAMIENTO.



DESCRIPCION.

El aparato, cuyo esquema se muestra en la siguiente figura (fig. III.1), consta de una cámara de evaporación (1) en donde se alimenta inicialmente el líquido (la mezcla problema), y en donde a continuación se lleva a cabo la ebullición del mismo mediante el respectivo calentamiento.

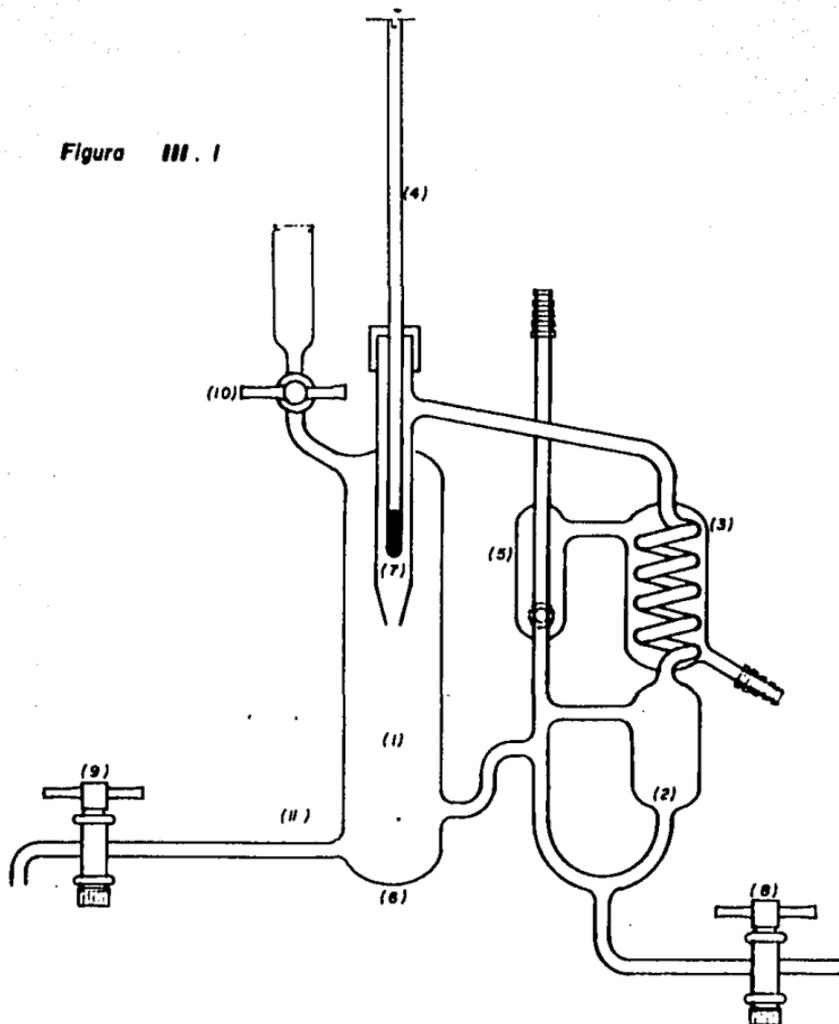
Los vapores producidos durante la ebullición de la mezcla, ascienden a través de un tubo que impide el paso de líquido de arrastre, y en donde se encuentra colocado un termómetro (4) que permite observar en todo momento, la temperatura del sistema.

El vapor pasa a través de un condensador que opera con agua como refrigerante, y que al contacto a contracorriente con aquel, produce la condensación total respectiva. Este condensado es recibido entonces en una cámara (2), de donde por diferencia de niveles y a manera de trampa de vapor, nuevamente es conducido a la cámara de evaporación.

Cuando la temperatura que indica el termómetro permanezca invariable, se retira el calentamiento y una vez frías, se obtienen un par de muestras del vapor condensado y del líquido remanente en la cámara (los cuales están presumiblemente en equilibrio), para proceder al análisis de las mismas.

Es importante tomar conciencia de que de la precisión y exactitud del análisis de las muestras, dependerá en gran parte la obtención de datos reales

Figura III. 1



por lo que al tomar las muestras, debe tenerse absoluto cuidado en su manejo, para evitar fuga de los volátiles y obtener resultados erróneos en su posterior análisis.

Los métodos de análisis que se recomiendan son la cromatografía de gases y la refractometría.

DISEÑO.

Con el fin de evitar tiempos de operación muy prolongados, el aparato ha sido diseñado para tr bajar con muestras de 40 ml.

La construcción del aparato, es en su totalidad de vidrio Pyrex.

El volumen de las cámaras' de evaporación y de condensado es de 151 y 36 centímetros cúbicos res pectivamente.

Los tubos utilizados son de 8mm de diámetro in terno.

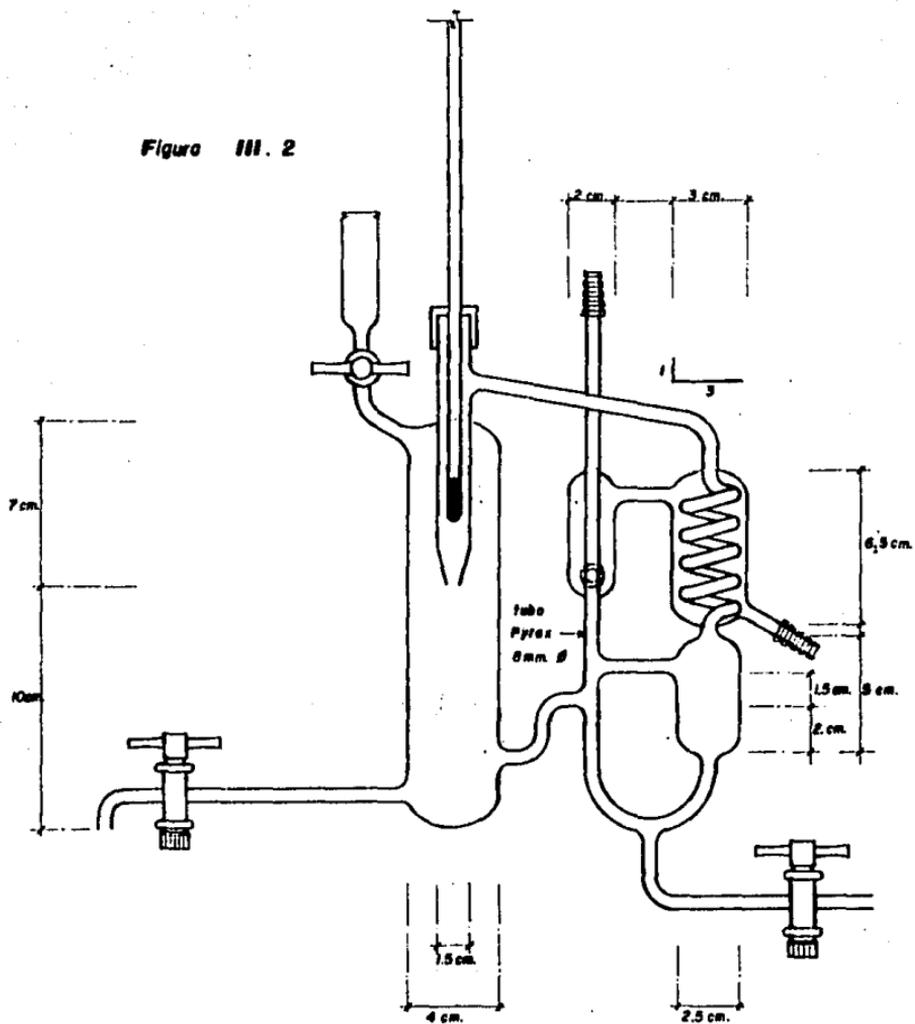
El serpentín del condensador, está constituido por cuatro espirales de 3cm de diámetro.

El tubo del vapor, conduce los gases hasta el condensador total, mediante un tubo con inclinación 1cm /3cm.

Las llaves tienen juntas de teflón para evitar fugas de producto.

El dimensionamiento general, se muestra en la figura III.2

Figura III. 2



CAPITULO IV
ANALISIS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS.

CAPITULO IV: ANALISIS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS.

Como se sabe, el aparato en cuestión nos proporcionará un par de muestras correspondientes al líquido y vapor en equilibrio a la presión y temperatura determinadas. En éste punto, concluye la parte correspondiente al trabajo con el aparato; pero nos enfrentamos al problema de la determinación de las concentraciones de los componentes en ambas muestras.

Existen varios métodos analíticos que pueden ser aplicados; sin embargo, el método a utilizarse, deberá ser elegido de acuerdo al sistema que se encuentre en estudio. Uno de los métodos mas confiables es el de la cromatografía de gases, ya que nos permite evaluar cuantitativamente y de manera directa, tales concentraciones; sin embargo, el costo tan elevado de operación del equipo, así como su funcionamiento tan sofisticado, reducen su rango de aplicación práctica a mezclas cuyo análisis cuantitativo por otros métodos, resulta prácticamente imposible, como en el caso de hidrocarburos y/o componentes volátiles de configuración muy similar, mezclas de multicomponentes, etc.

Como puede observarse, es conveniente que para cada resolución de un problema específico, al mismo tiempo que se piensa en utilizar aparato para equilibrio vapor-líquido, debe también pensarse en el método de análisis por medio del cual, se conocerán las concentraciones de los constituyentes en las muestras obtenidas.

Para mezclas binarias de líquidos de volatilidad media ó baja y que presentan facilidad de manejo ,

las muestras obtenidas pueden ser analizadas con una buena aproximación, usando refractometría.

No obstante que el método de refractometría no proporciona la exactitud de resultados que se obtienen por ejemplo en el uso de la cromatografía de gases; para muchas aplicaciones resulta aceptable; y el equipo necesario es mucho mas accesible comparado con aquel.

El método de refractometría tiene como ventajas, el hecho de que necesita tan solo una o dos gotas de muestra, con la que es posible determinar directamente en el aparato, el índice de refracción del problema y en base a éste, calcular el porcentaje de cada uno de los componentes en la mezcla.

Por otro lado, como desventajas encontramos, el control tan estricto que debe tenerse sobre la temperatura de la alícuota (± 0.2 °C); el índice de refracción es función de la temperatura; por lo que una pequeña variación ocasiona grandes errores en la lectura.

Ademas de lo anterior, a menudo es necesario, construir gráficas de concentración de un componente contra índice de refracción a temperatura constante; con el fin de poder leer en dicha gráfica la concentración correspondiente al valor del índice de refracción característico de la mezcla problema (medido en el refractómetro a la misma temperatura a la que fueron obtenidos los datos graficados previamente).

No es recomendable el uso de éste método, para mezclas de componentes muy volátiles y/o con valores de índice de refracción muy similares.

REFRACTOMETRIA

No pretendiendo abordar profundamente el tema, a continuación se describen brevemente las generalidades del método.

Los métodos de refractometría se basan en la desviación que sufren los rayos de luz al pasar de un medio hacia otro cuya densidad es distinta. Se dice que el ángulo con el que el rayo de luz incide en un primer medio i , está relacionado con el ángulo con el que al pasar por el segundo medio se "refracta"; llamado ángulo de refracción r , de acuerdo a la relación:

$$n_D = \frac{\text{sen } i}{\text{sen } r}$$

El valor de la cual es llamado índice de refracción, que en la mayoría de las veces es mayor a 1.0 a causa de que el rayo pasa del medio ópticamente menos denso (generalmente aire) al de densidad mayor.

Los valores del índice de refracción para líquidos orgánicos varía entre 1.2 y 1.8.

De los tipos de refractómetros existentes el de mas utilidad en nuestro caso, es el refractómetro de ABBE. Este instrumento es capaz de proporcionar directamente la lectura del índice de refracción al utilizar una gota de muestra, con reproducibilidad de hasta ± 0.0002 en n_D con variaciones de temperatura de $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

En el refractómetro de Abbé, la muestra se coloca entre dos prismas cerrando perfectamente el compartimiento, y posteriormente se enciende la lámpara cuya luz, reflejada por un espejo, se hace incidir a través de la muestra.

Observando por el telescopio del aparato, debe girarse la perilla de la escala hasta encontrar perfectamente definidas y a la mitad, las zonas de luz y sombra del círculo observado.

En éste punto, se lee directamente el índice de refracción de la muestra.

En la figura IV.1, se muestra una ilustración de un refractómetro Abbé.

FIGURA IV.1



Refractómetro de Abbé.

CAPITULO V
EXPERIMENTACION.

CAPITULO V: EXPERIMENTACION.

PROCEDIMIENTO.

El aparato está diseñado, para trabajar con cantidades cercanas a 45 ml de muestra; los cuales deberán añadirse por la válvula de alimentación.

La muestra deberá prepararse con una determinada composición en el componente mas ligero (volátil). Acto seguido, deberá cerciorarse de que esté pasando agua fría por el refrigerante, y de que las válvulas de descarga de las muestras se encuentren cerradas. Solo entonces debe procederse a encender la fuente de calor (mechero, en el caso de calentamiento con fuego directo).

El líquido cargado en el interior de la celda llegará a su temperatura de ebullición y en seguida, los vapores generados pasarán a través del tubo de vapor y se condensarán para ser recibidos en la cámara respectiva (la válvula de alimentación debe permanecer cerrada para evitar fuga de los vapores).

Cuando la cantidad de condensado acumulado es suficiente para que fluya de regreso a la cámara de evaporación, se completará un ciclo de recorrido que, al cabo de cierto tiempo (dependiente de la naturaleza de cada sistema), conducirá al equilibrio entre fases vapor-líquido con la invariabilidad de la temperatura indicada en el termómetro al cabo del tiempo. En ese momento, se deja enfriar el aparato, y se toman cuidadosamente las alícuotas de líquido y vapor respectivos (desechando las cabezas

del muestreo) para su posterior análisis.

Las muestras deberán colectarse en recipientes perfectamente limpios y cerrados de vidrio y posteriormente enfriados para evitar fugas por evaporación.

La experimentación llevada a cabo, contempla el estudio del equilibrio vapor-líquido para el sistema DICLOROETILENO-TOLUENO, el cual se comporta como mezcla ideal; y el sistema ETANOL-AGUA que se caracteriza por ser una mezcla no ideal típica.

Además, calcularemos las desviaciones de ambos sistemas binarios respecto a la idealidad, y compararemos los datos obtenidos con aquellos que resultan de aplicar los criterios de Raoult y Van Laar respectivamente.

Por último, se incluyen los datos de equilibrio para éstos sistemas que han sido obtenidos en aparatos similares y que se encuentran reportados en la bibliografía, con los que apreciaremos características similares en la construcción de las gráficas respectivas.

V.I : MEZCLA BINARIA IDEAL.

Se trabajó con el sistema dicloroetileno-tolueno a presión atmosférica (585 mm Hg en la ciudad de México aproximadamente), variando las concentraciones de la mezcla inicial a fin de obtener diferentes pares vapor-líquido de mezclas en equilibrio a las temperaturas respectivas.

Las muestras resultantes fueron analizadas por refractometría, utilizando un refractómetro de Abbé a una temperatura constante de 20°C.

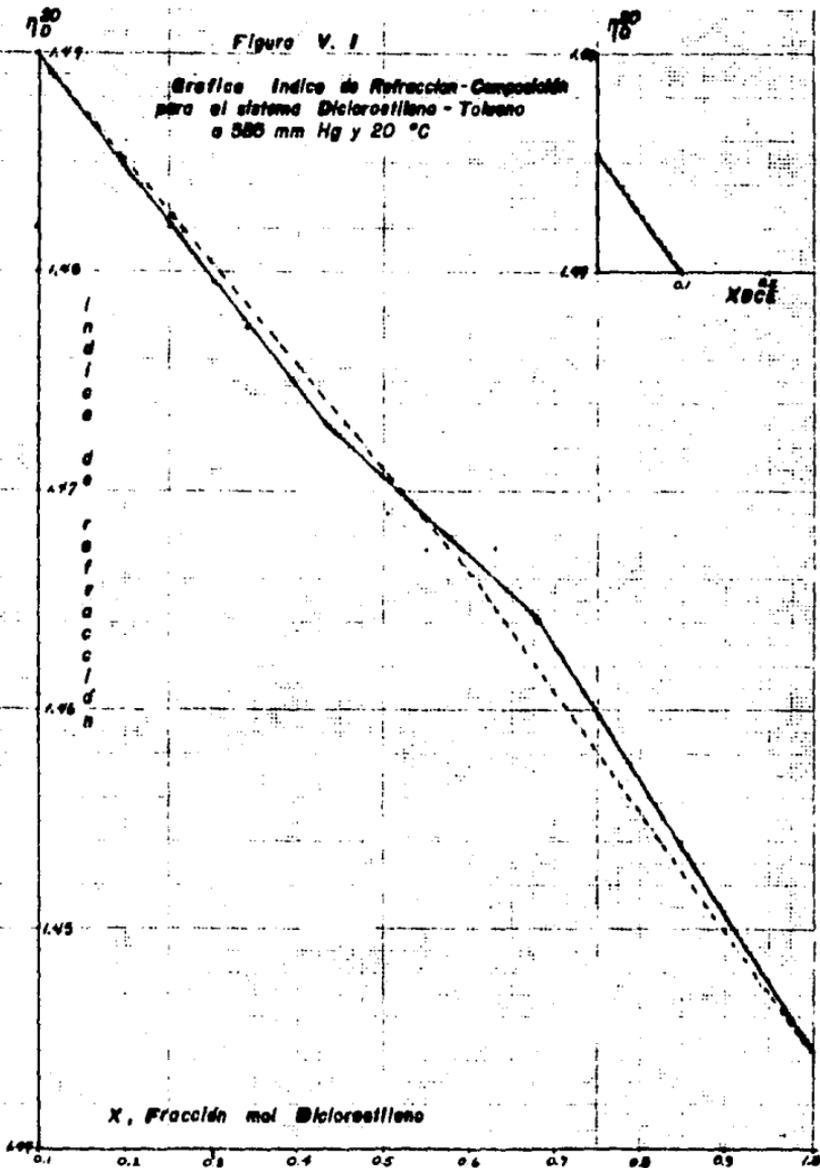
Las concentraciones fueron entonces calculadas de acuerdo a los datos obtenidos previamente de n_D índice de refracción- concentración del componente más volátil:

<u>x, fracción mol DCE</u>	<u>n_D</u>
0.0000	1.4954
0.20518	1.4854
0.3402	1.4775
0.4350	1.4730
0.5062	1.4690
0.5515	1.4674
0.6229	1.4675
0.6811	1.4641
0.7563	1.4598
0.8494	1.4540
1.0000	1.4445

Por facilidad, se construyó la curva de calibración correspondiente, que se muestra a continuación.

Figura V. 1

Grafica Índice de Refracción-Composición
para el sistema Dicloroetileno - Tolueno
a 585 mm Hg y 20 °C



Los pares de muestras obtenidos al utilizar el aparato se aislaron y su índice de refracción fue calculado a una temperatura de 20°C. A partir de éste, las fracciones molares correspondientes a las fases vapor y líquido, se obtienen utilizando la gráfica índice de refracción-composición (fig V.1). Los resultados obtenidos, son:

TABLA 1

<u>corrida</u>	<u>Temp.Eq. °C</u>	<u>n_D, líq.</u>	<u>n_D, vap.</u>
1	75.5	1.4524	1.4485
2	77.8	1.4530	1.4473
3	79.0	1.4570	1.4494
4	80.5	1.4604	1.4524
5	83.5	1.4674	1.4587
6	89.5	1.4773	1.4668
7	96.0	1.4890	1.4780
8	98.5	1.4920	1.4859

Y los datos de equilibrio, resultaron ser:

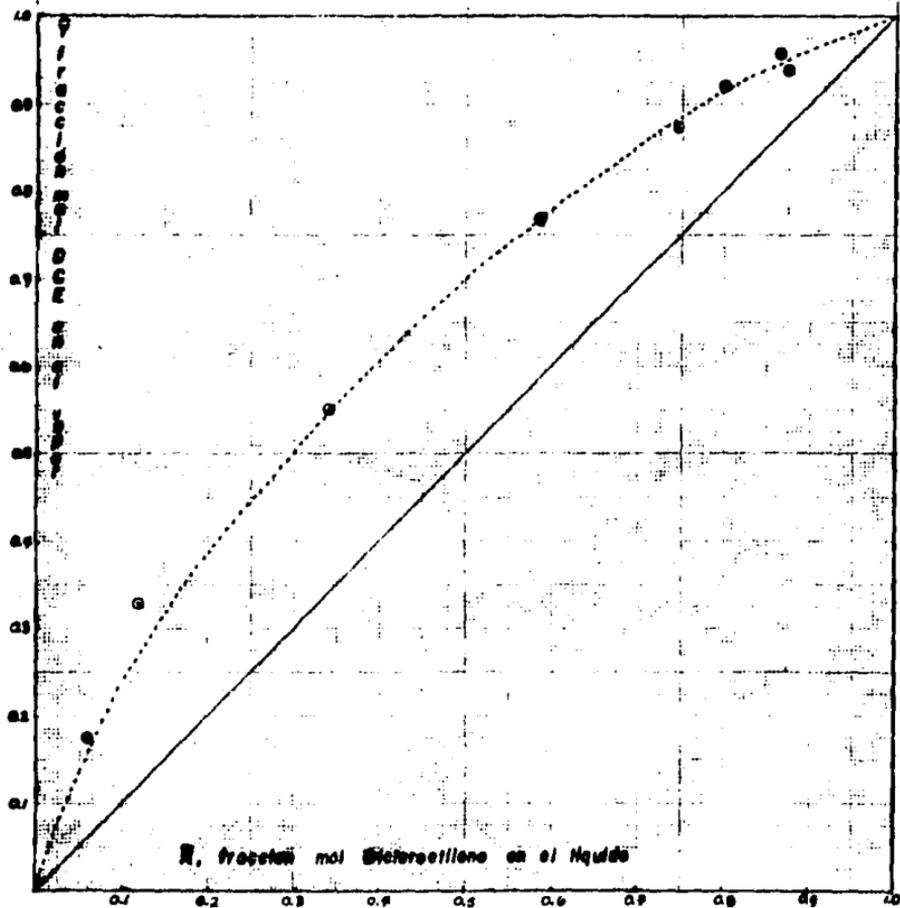
<u>x, fracción mol de DCE en el líquido.</u>	<u>y, fracción mol de DCE en el vapor.</u>
0.8775	0.940
0.865	0.960
0.800	0.920
0.745	0.875
0.585	0.770
0.340	0.552
0.120	0.330
0.06	0.175

Cada par de datos, constituye un punto en la curva de equilibrio x-y.

A continuación se muestra la curva generada con los datos de equilibrio experimentales. (fig V.2).

Figura V. 2

Diagrama de Equilibrio Para el Sistema Dicitroestileno-Tolueno
a la presión de 665 mm Hg.



V.II MEZCLA BINARIA NO IDEAL.

De acuerdo con la secuencia anterior, se analizó el sistema etanol-agua. Los datos obtenidos para la construcción de la curva de calibración concentración-índice de refracción, fueron:

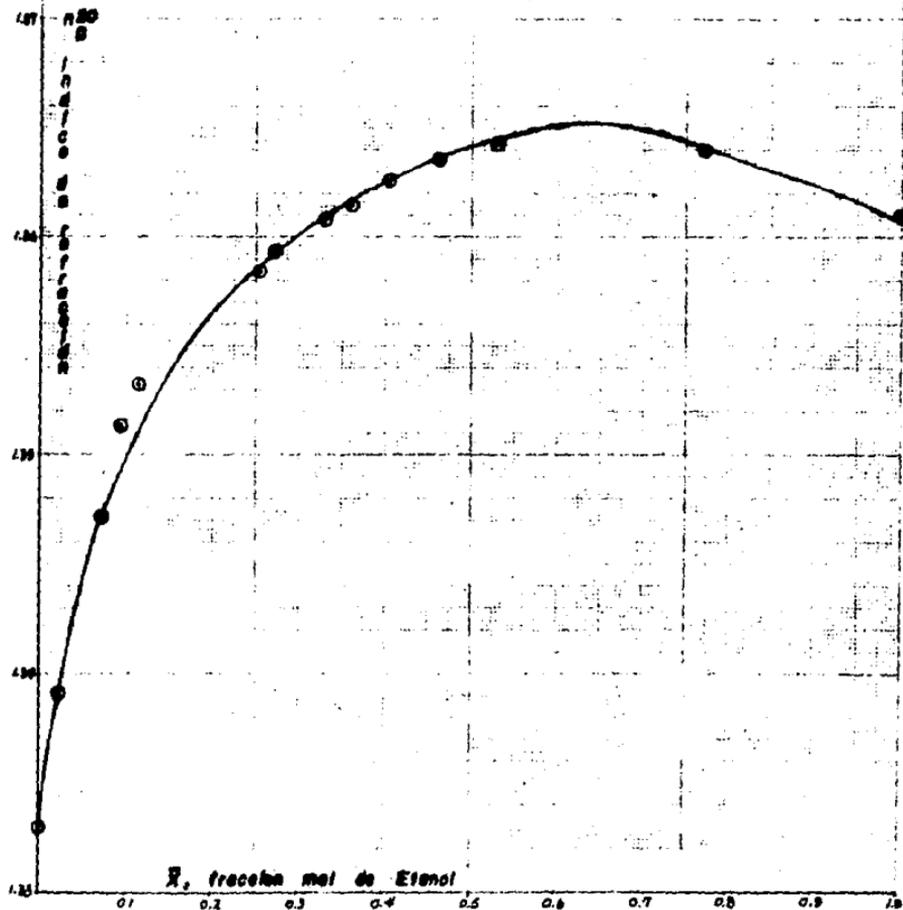
$n_D^{20^\circ C}$	x, fracción peso de etanol.	\bar{x} , fracción mol de etanol.
1.333	0.0000	0.0000
1.3389	0.0604	0.0245
1.3440	0.1176	0.0495
1.3472	0.1654	0.0720
1.3514	0.2109	0.0947
1.3533	0.2526	0.1168
1.3562	0.2910	0.1384
1.3584	0.4655	0.2541
1.3594	0.4894	0.2727
1.3600	0.5179	0.2960
1.3609	0.5593	0.3318
1.3616	0.5926	0.3627
1.3627	0.6345	0.4045
1.3637	0.6879	0.4615
1.3643	0.7424	0.5300
1.3644	0.8114	0.6273
1.3641	0.8960	0.7713
1.3611	1.0000	1.0000

TABLA 2

Estos datos se encuentran graficados en la fig. V.3, la cual es la curva de calibración del sistema.

Figura V. 3

Grafica Índice de Refracción-Composición Para el Sistema
Etenol-Agua a 585 mm Hg y 20 °C.



Y los datos de equilibrio experimentales, se obtienen mediante análisis de las muestras obtenidas, como en el caso anterior:

TABLA 3

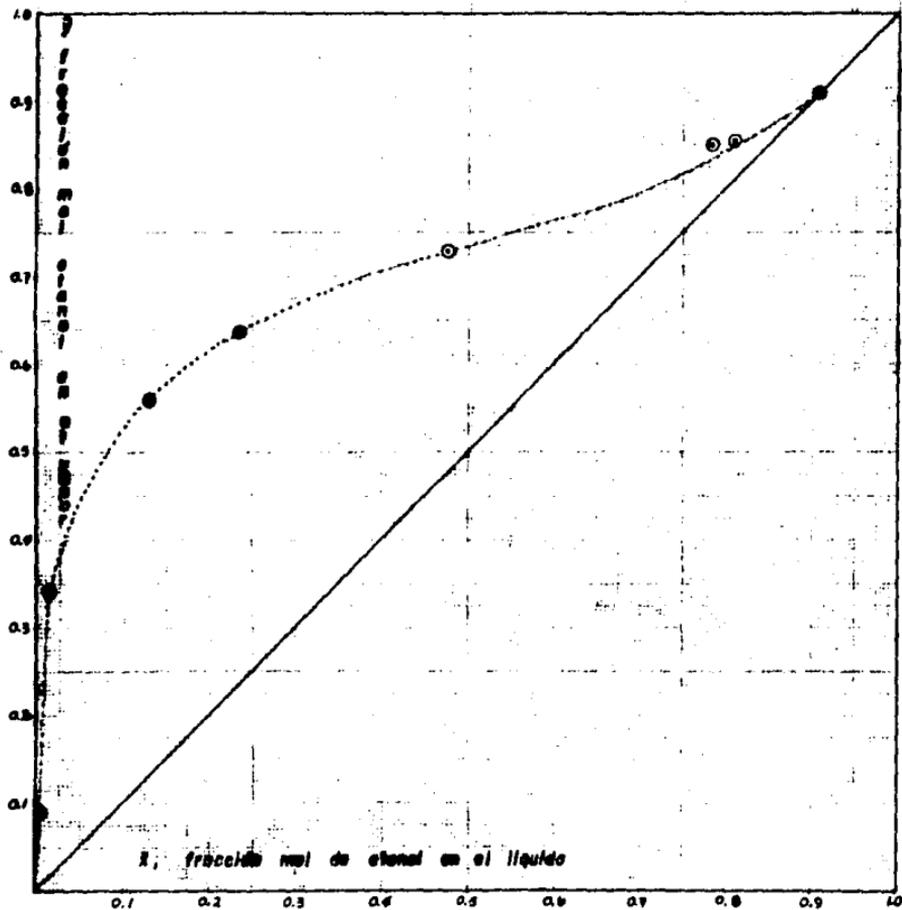
<u>corrida</u>	<u>temp. de eq. °C</u>	<u>n_D, liq.</u>	<u>n_D, vap.</u>
1	71.5	1.3624	1.3624
2	71.8	1.3637	1.3631
3	72.0	1.3640	1.3632
4	74.0	1.3639	1.3646
5	79.5	1.3580	1.3651
6	84.0	1.3515	1.3648
7	96.0	1.3355	1.3614
8	96.5	1.3335	1.3489

Y los correspondientes datos de equilibrio, son:

<u>x, fracción mol etOH en el líquido.</u>	<u>y, fracción mol etOH en el vapor.</u>
0.910	0.910
0.810	0.855
0.785	0.850
0.476	0.728
0.235	0.635
0.123	0.560
0.015	0.340
0.005	0.090

Figura V. 4

Gráficas de Equilibrio vapor-líquido Para el Sistema
Etanol-Agua a la presión de 585 mm Hg.



CAPITULO VI
DISCUSION DE RESULTADOS.

CAPITULO VI: DISCUSION DE RESULTADOS.

VI.1 MEZCLA IDEAL: Sistema Dicloroetileno-Tolueno.

Teóricamente, se considera una mezcla ideal, cuando obedece la ley de Raoult, así como la ley de Dalton. Tomando en cuenta lo anterior, se calcularon los datos de equilibrio teórico en base a la ecuación

$$y_1 = \frac{p_1^0}{P_{TOT}} x_1.$$

donde x_1 , y_1 son las fracciones molares en las fases líquido y vapor del componente 1.

p_1^0 , es la presión de vapor del componente 1, a la temperatura de equilibrio, y P_{TOT} es la presión total de trabajo (considerada 585 mm Hg en la ciudad de México).

Para el cálculo de las presiones de vapor a diferentes temperaturas, se usaron las correlaciones propuestas por Antoine (Lange, N.A. y colaboradores LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY, 9° ed. Handbook Publishers Inc. Sandusky, Ohio 1956):

DICLOROETILENO, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$:

$$\log p = 7.18431 - \frac{1358.46}{232.2 + t, ^\circ\text{C}}$$

TOLUENO, C_7H_8

$$\log p = 6.95464 - \frac{1344.8}{219.482 + t, ^\circ\text{C}}$$

Donde p es la presión de vapor del componente en mm de Hg.

Los puntos de ebullición calculados con las anteriores correlaciones, fueron 75.34°C y 101.66°C (dicloroetileno y tolueno respectivamente), y los datos de equilibrio calculados entre esos puntos.

Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

TABLA 4. EQUILIBRIO VAPOR-LIQUIDO PARA EL SISTEMA DICLOROETILENO TOLUENO.

Presión Total: 585 mm Hg.

$$x = (P_{TOT} - p^{\circ}_{tol.}) / (p^{\circ}_{DCE} - p^{\circ}_{tol.})$$

$$y = (p^{\circ}_{DCE} \cdot x) / P_{TOT}$$

temp., °C	p° _{DCE}	p° _{TOL}	x	y
75.34	585.0	247.31	1.0000	1.0000
78.0	638.27	271.66	0.8546	0.9325
80.0	680.86	291.21	0.7539	0.8775
82.0	725.7	311.89	0.6599	0.8187
84.0	772.86	333.73	0.5721	0.7559
86.0	822.44	356.79	0.4900	0.6890
88.0	874.52	381.11	0.4132	0.6177
90.0	929.19	406.3	0.3412	0.5419
92.0	986.55	433.72	0.2736	0.4614
94.0	1046.66	462.12	0.2102	0.3760
96.0	1109.65	491.98	0.1505	0.2856
98.0	1175.59	523.37	0.0944	0.1898
100.0	1244.59	556.32	0.0416	0.0886
101.66	1304.24	585.00	0.0000	0.0000

Los datos se encuentran graficados en la figura VI.1. Como se puede observar, existe una buena aproximación entre el equilibrio determinado experimentalmente, respecto al ideal calculado de acuerdo con la ley de Raoult.(fig. VI.2).

Figura VI. 1

Diagrama de Equilibrio vapor-liquido ideal
Para el Sistema Dicloroetileno-Tolueno a la presión de 585 mm Hg
de acuerdo con la ecuación de Raoult.

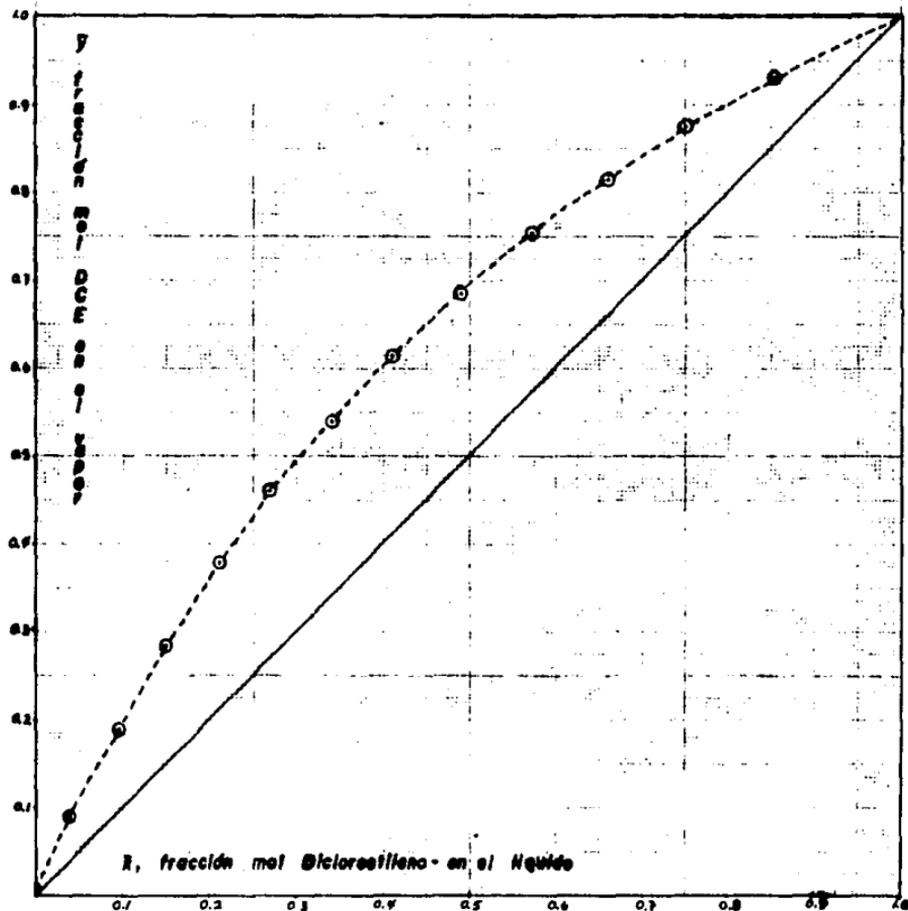
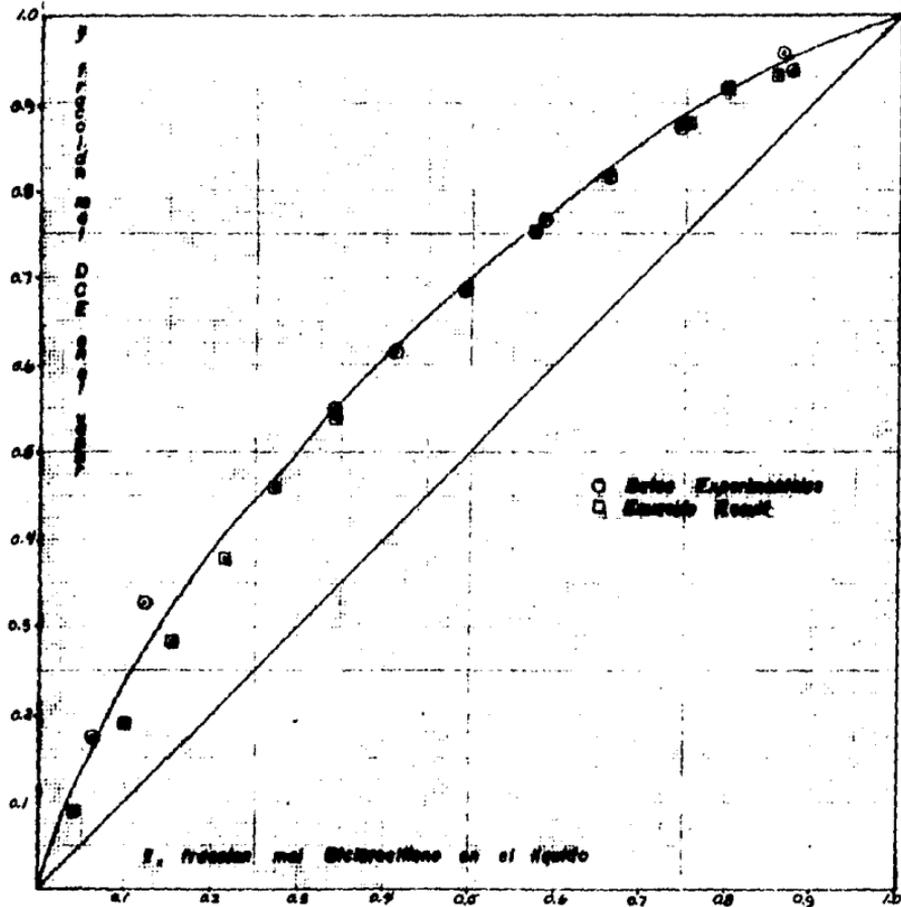


Figura VI. 2

Gráfico comparativo de las Series de Equilibrio vapor-líquido para el Sistema Dibromofluoreno-Tolueno a la presión de 565 mm Hg.



A manera comparativa, se ha calculado la desviación del equilibrio obtenido para el sistema di -- cloroetileno-tolueno, y los resultados se muestran en la siguiente tabla:

TABLA 5

temp., °C	x_1	y_1	γ_1	γ_2
75.5	0.875	0.940	1.0686	1.1285
77.8	0.865	0.960	1.0238	0.6425
79.0	0.800	0.920	1.0204	0.8318
80.5	0.745	0.875	0.9930	0.9678
83.5	0.585	0.770	0.0120	0.9879
89.5	0.340	0.552	1.0376	0.9922
96.0	0.120	0.330	1.4497	0.9053
98.5	0.060	0.175	1.4307	0.9667

$$\gamma_1 \text{ promedio} = 1.12$$

$$\gamma_2 \text{ promedio} = 0.93$$

Los autores Jones, Shoenborn y Colburn (ver cita bibliográfica núm. 29), estudiaron el equilibrio va por-líquido para el sistema dicloroetileno-tolueno a 760 mm Hg. Los datos experimentales que obtuvieron se resumen en la siguiente tabla:

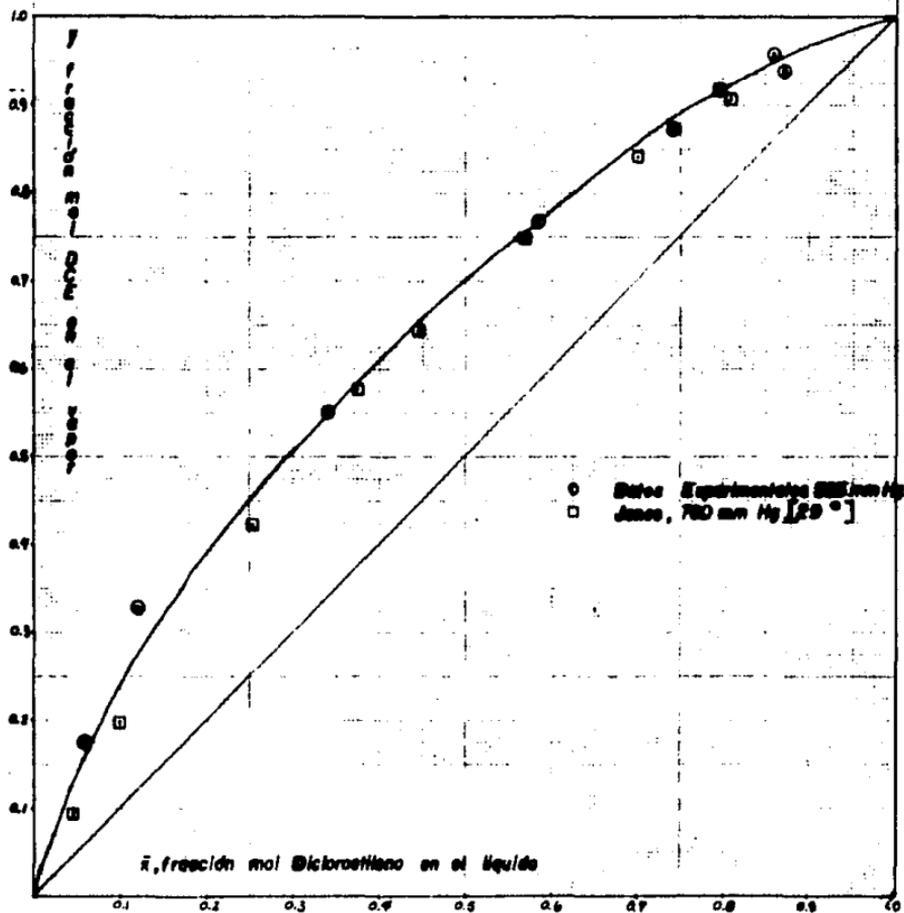
TABLA 6

<u>Temp., °C</u>	<u>fracción mol del dicloroetileno.</u>	
	<u>x (líquido)</u>	<u>y (vapor).</u>
87.1	0.812	0.909
90.2	0.700	0.844
92.6	0.568	0.750
96.0	0.446	0.645
97.8	0.375	0.578
100.8	0.252	0.424
107.0	0.100	0.197
108.4	0.045	0.095

Los datos anteriores, se encuentran graficados en la fig. VI.3 en donde se aprecia claramente la similitud que, no obstante estar obtenidos a presiones distintas (585 mmHg y 760 mmHg), guardan entre sí las gráficas de equilibrio.

Figure VI. 3

Gráfica Comparativa de los Datos de Equilibrio vapor-líquido
 Para el Sistema Dicloroetileno-Toleno
 Obtenidos experimentalmente



VI.2 MEZCLA NO IDEAL: Sistema Etanol-Agua.

En éste caso, la fase líquida no se comporta idealmente, por lo que los coeficientes de actividad tienen un valor cada vez mas lejano de la unidad a medida que sus constituyentes se encuentran mas diluidos.

Las correlaciones de Antoine para el cálculo de las presiones de vapor para éste sistema, son:

ETANOL,

$$\log p = 8.04494 - \frac{1554.3}{222.65 + t, ^\circ\text{C}}$$

AGUA,

$$\log p = 7.96681 - \frac{1668.21}{223.4 + t, ^\circ\text{C}}$$

La presión de vapor de cada uno en mm Hg, se puede calcular entonces para cada temperatura; y a partir de ahí, los coeficientes de actividad.

En el caso de éste tipo de sistemas, los coeficientes de actividad, constituyen el factor de corrección respecto a la idealidad para cada composición.

La dependencia del coeficiente de actividad respecto de las composiciones de los constituyentes en la fase líquida, está dada por ecuaciones como las de Van-Laar, Margulles, Scatchard-Hammer, etc. de las cuales, la de Van-Laar es la mas utilizada:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{[1 + x_1/x_2 (A_{12}/A_{21})]^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{[1 + x_2/x_1 (A_{21}/A_{12})]^2}$$

Las constantes A_{12} y A_{21} deben determinarse para cada sistema. Esta determinación puede hacerse a partir de la composición de la mezcla azeotrópica (si es que existe), o bien a partir de los coeficientes de actividad a dilución infinita.

Estos valores se obtienen cuando tanto x_1 , como x_2 tienden a cero; por lo que pueden obtenerse mediante extrapolación de la siguiente curva:

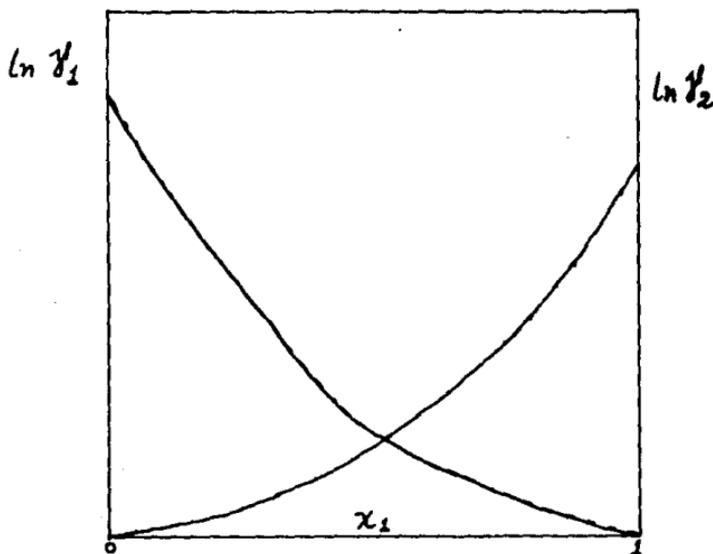


FIGURA VI.4

Para la obtención de las constantes de la ecuación de Van Laar, es necesario recavar los datos de la siguiente tabla:

TABLA 7

temp., °C	p°_1	p°_2	x_1	y_1
71.5	576.63	204.14	0.910	0.910
71.8	583.82	506.86	0.810	0.855
72.0	588.66	208.69	0.785	0.850
74.0	638.89	227.77	0.476	0.728
79.5	795.80	287.97	0.235	0.635
84.0	946.88	346.71	0.123	0.560
96.0	1469.51	554.44	0.015	0.340
96.5	1495.6	564.96	0.005	0.090

(presiones de vapor en mm Hg)

x_2	y_2	γ_1	γ_2
0.09	0.09	1.014	2.8556
0.19	0.145	1.057	2.1580
0.215	0.15	1.076	1.955
0.524	0.272	1.400	1.333
0.765	0.365	1.986	0.969
0.877	0.440	2.810	0.846
0.985	0.660	9.020	0.707
0.995	0.910	7.040	0.947

Los siguientes datos fueron calculados como indica el procedimiento utilizando las correlaciones de Van Laar:

TABLA 8

temp., °C	x_1	y_1	γ_1	γ_2
71.5	0.91	0.91	1.0145	2.8655
71.6	0.845	0.8711	1.0415	2.3723
71.7	0.815	0.8571	1.0583	2.1941
71.8	0.789	0.8463	1.0750	2.0600
71.9	0.765	0.8373	1.0921	1.9490
72.0	0.744	0.8299	1.1084	1.8618
74.0	0.484	0.7497	1.4182	1.2457
76.0	0.3555	0.6949	1.6523	1.1148
78.0	0.2740	0.6432	1.8307	1.0634
80.0	0.2155	0.5908	1.8752	1.0543
84.0	0.1347	0.4801	2.2023	1.0137
88.0	0.0799	0.3567	2.3733	1.0046
92.0	0.0398	0.2178	2.5080	1.0011

Donde las presiones de vapor se calcularon usando las ecuaciones de Antoine, y el punto azeótropo se determinó experimentalmente en 71.5°C y 91% mol de etanol.

Las constantes para la ecuación de Van Laar, resultaron ser:

$$A_{12} = 0.4234, \quad A_{21} = 0.5925.$$

Las gráficas que muestran tanto el equilibrio x - y , como el comportamiento del coeficiente de actividad contra la composición de etanol, se muestran en las figuras VI.6, VI.7 y VI.8.

Figura VI. 6

Diagrama de equilibrio vapor-liquido para el Sistema Etanol-Agua a la presión de 585 mm Hg
Calculado de Acuerdo a la Correlación de Van Laar

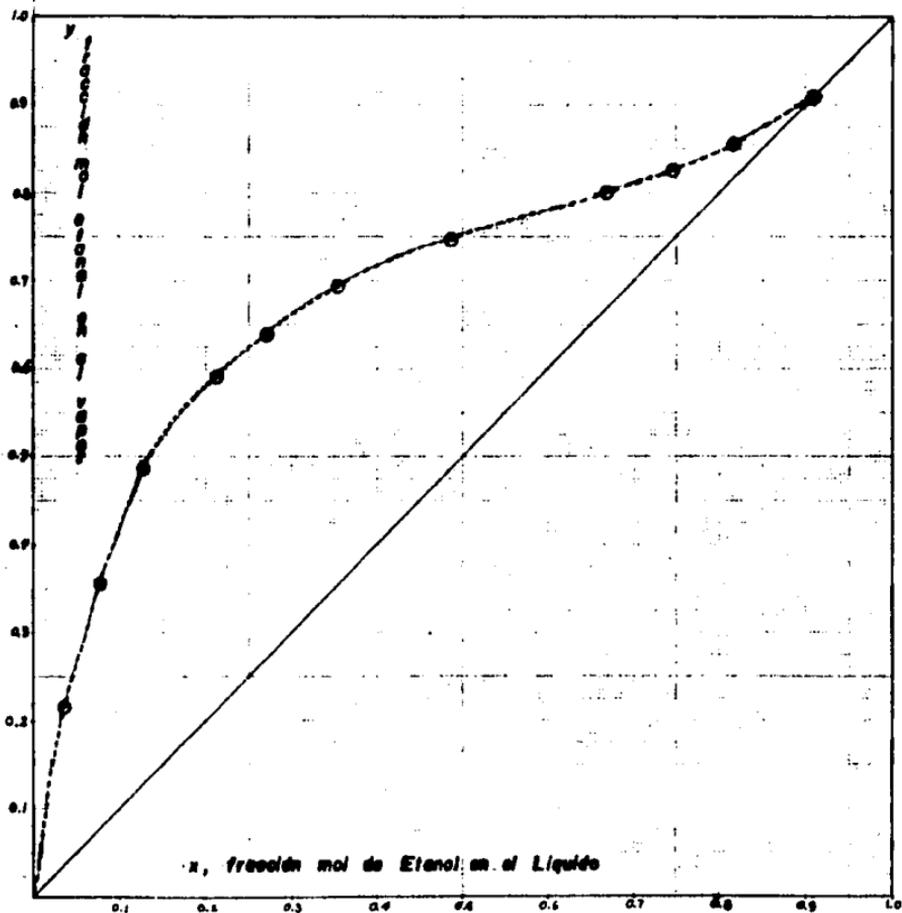


Figura VI. 7

Gráfico Comparativo de los Datos de Equilibrio Vapor Líquido
Para el Sistema Etanol-Agua a la presión de 585 mm Hg

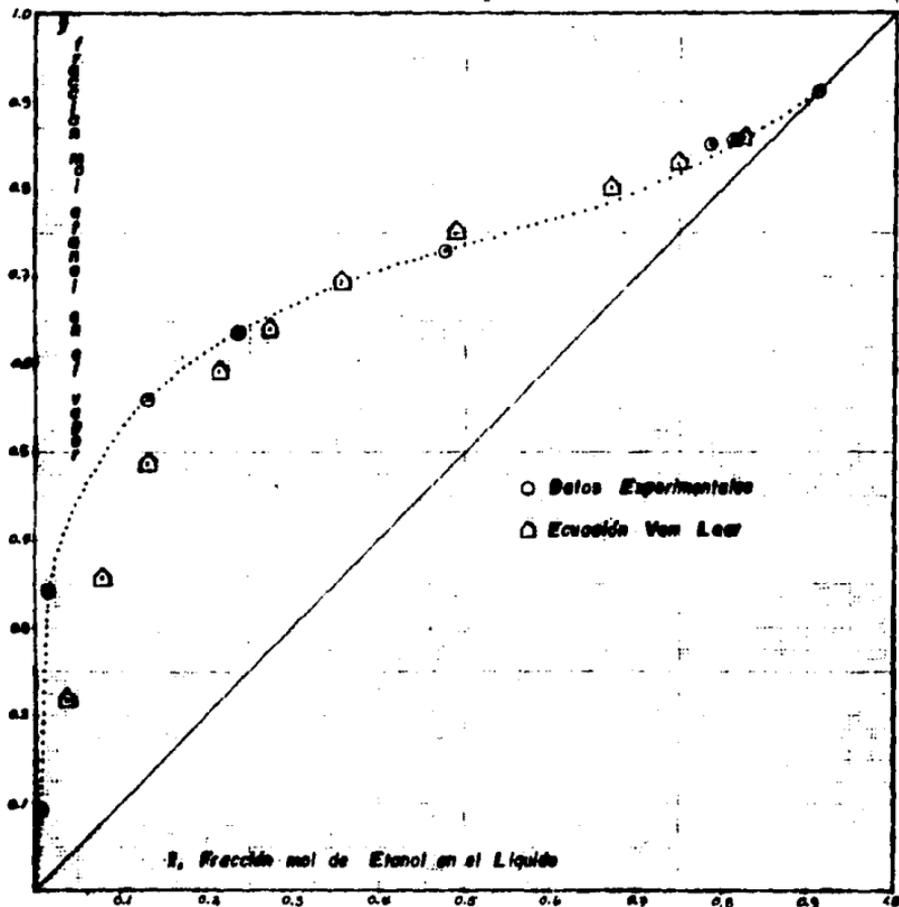
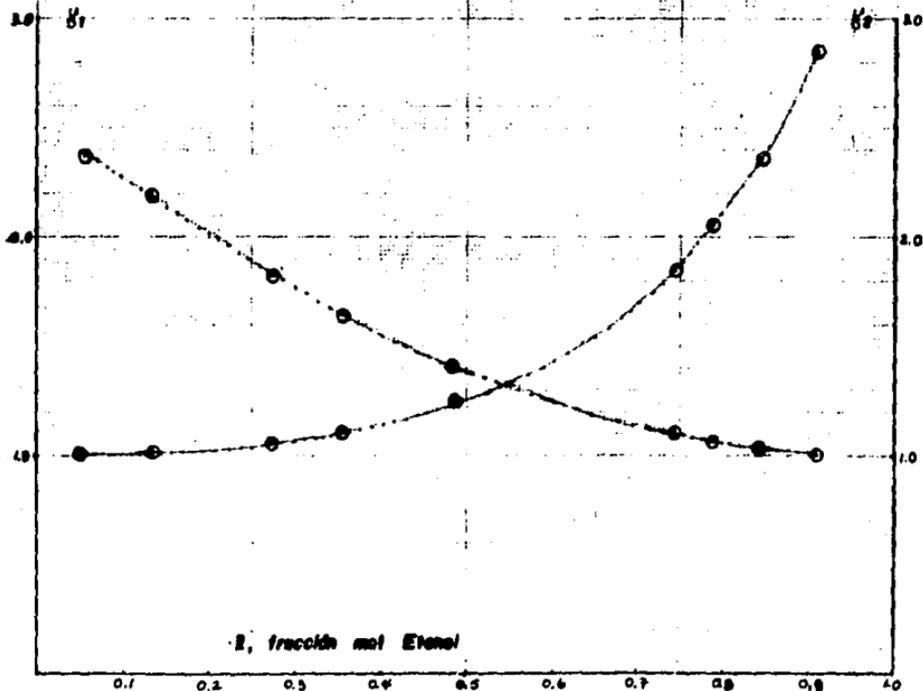


Figura VI. 8

Diagrama y -Composición Para el Sistema
Etenol - Agua a la presión de 585 mm Hg
De acuerdo con las correlaciones de Van Laar.



Finalmente, el equilibrio vapor-líquido para el sistema etanol-agua, ha sido estudiado por diversos autores a la presión de 1 atmósfera (760 mm Hg).

Carey y Lewis por ejemplo (ver cita bibliográfica número 26), obtuvieron experimentalmente los siguientes resultados:

TABLA 9

fracciones mol de etanol

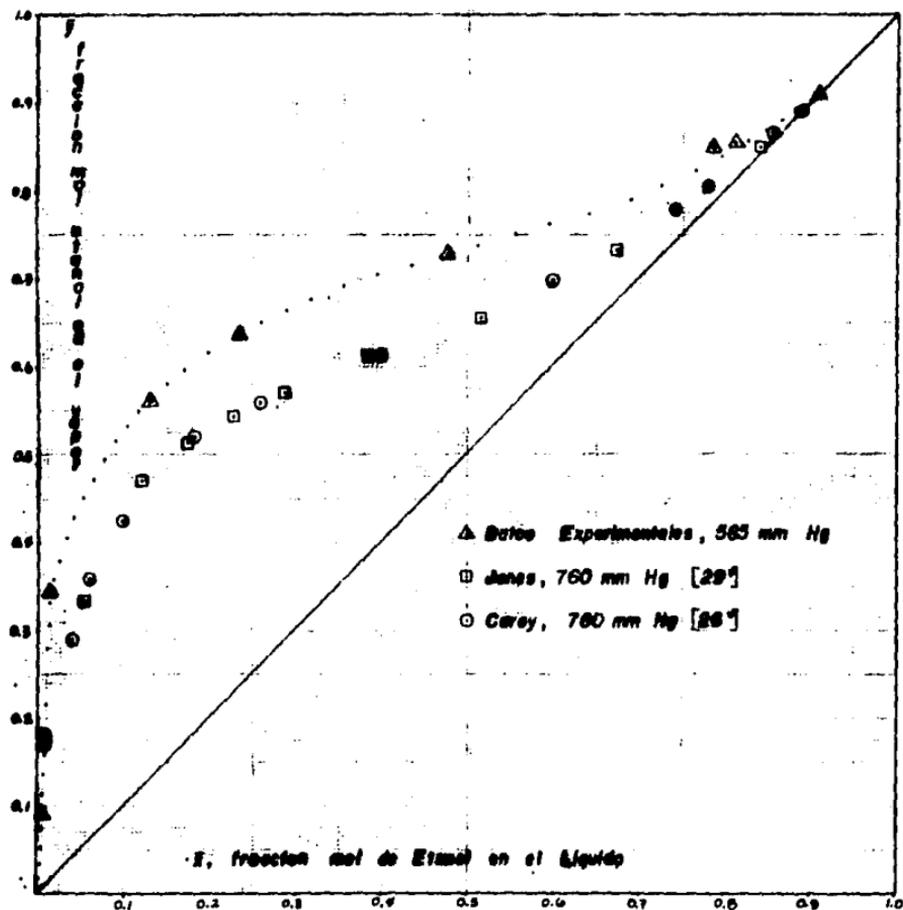
<u>x(en el líquido)</u>	<u>y(en el vapor)</u>
0.019	0.17
0.040	0.287
0.060	0.356
0.100	0.4238
0.140	0.4875
0.180	0.5175
0.220	0.5390
0.260	0.5570
0.300	0.5725
0.320	0.5805
0.360	0.5965
0.400	0.6125
0.440	0.6280
0.480	0.6440
0.520	0.6600
0.560	0.6775
0.620	0.7065
0.700	0.7525
0.780	0.8040
0.860	0.8640
0.8943	0.8943

Por su parte Jones (ver cita bibliográfica número 29), también ha estudiado el equilibrio vapor líquido de éste sistema a la presión total de 760 mm Hg. La siguiente gráfica (fig. VI.9), nos compara las curvas de equilibrio obtenidas por éstos autores. También se graficaron los datos experimentales obtenidos con el nuevo aparato.

Nótese la similitud de las curvas obtenidas.

Figura VI.9

Gráfico Comparativa de los Datos de Equilibrio Vapor-Líquido
Para el Sistema Etanol-Agua obtenidos Experimentalmente



REPRODUCTIBILIDAD Y ERROR.

Es muy importante tener en cuenta que la obtención de datos de equilibrio confiables y susceptibles de reproducir (bajo circunstancias similares); depende en gran parte del cuidado que se tome durante la operación del aparato, preparación de las mezclas, toma y manejo de las muestras; así como del análisis adecuado de las mismas.

Deben además desecharse como erróneos, todos aquellos datos obtenidos que muestren una evidente fuera de la realidad o de la tendencia general observada.

Durante la experimentación realizada y descrita anteriormente, fueron rechazados dos puntos obtenidos para el sistema dicloroetileno-tolueno; lo cual constituye el 20% de los datos. Por otra parte, durante la experimentación con el sistema etanol-agua, se rechazaron cuatro datos de equilibrio, lo cual representa el 33% de los datos.

Existen algunos puntos, dentro de un diagrama de equilibrio conocido, que son fácilmente alcanzables u obtenibles experimentalmente; tal es el caso del punto azeotrópico en el sistema etanol-agua. Sin embargo, existen otros puntos cuya obtención experimental representa gran dificultad, Casi siempre por encontrarse en una zona de la curva de equilibrio, en donde una pequeña desviación por cualquier equivocación, introduce una gran cantidad de

error. Por ésto, debe cuidarse muy de cerca cada paso según se ha explicado, durante la obtención de los datos de equilibrio para el sistema en cuestión.

CAPITULO VII
CONCLUSIONES Y COMENTARIOS.

CAPITULO VII: CONCLUSIONES Y COMENTARIOS.

Como se mencionó en el transcurso del presente trabajo, la exactitud en la obtención de los resultados, depende enormemente del método de análisis seleccionado; Lo cual es un factor que invariablemente debe tomarse en cuenta antes de proceder al estudio de cualquier sistema. La experiencia adquirida al utilizar la refractometría como método de análisis, nos da pie para afirmar que es un método muy práctico, lo cual se hizo notorio sobre todo al trabajar con el sistema dicloroetileno-tolueno. Probablemente el punto de ebullición mas bajo del etanol, propiciaba la evaporación rápida del mismo en la gota que se analizaba.

El aparato utilizado, se diseñó considerando que el calentamiento necesario, pudiera ser suministrado tanto por fuego directo, como mediante el uso de una mantilla eléctrica; sin embargo he observado que, aunque el uso de fuego directo nos conduce al equilibrio con mayor rapidez (las corridas tenían una duración aproximada de 35 minutos), es frecuente tener errores en la lectura del termómetro, a causa de la sobrecalefacción de la mezcla; además de que se suscitan continuos accidentes cuando el líquido remanente en la cámara de calentamiento, se proyecta hacia arriba saliendo por la rama abierta a la atmósfera y por consiguiente, causando además del anulamiento del experimento, un posible incendio provocado por el ambiente impregnado

de líquidos volátiles.

Las corridas al utilizar el calentamiento eléctrico, tienen una duración aproximada de 50 a 60 minutos.

Otro punto importante, se refiere a la lectura de las temperaturas de equilibrio; puesto que los termómetros convencionales tienen divisiones de grado en grado. Yo utilicé en la mayor parte de la experimentación termómetros de éste tipo, y el resultado fue la imprecisión en la lectura y consecuentemente, otra contribución de error en la determinación.

Acerca del uso del aparato, las muestras utilizadas deben cargarse hasta que el líquido llegue: de la mitad, a las tres cuartas partes de la rama de recirculación de condensado; ésto representa muestras de 40 ml. aproximadamente.

Debe asegurarse aislar perfectamente las zonas calientes del aparato (parte superior de la cámara de calentamiento, rama para muestreo del líquido y extremo superior del tubo de vapor principalmente); para evitar pérdidas de calor excesivas y apresurar el experimento.

Puede suceder que al comenzar a recircular el líquido (aproximadamente unos 40 minutos después de comenzada la práctica), la temperatura detectada tienda a permanecer practicamente inalterable (los cambios no son perceptibles), y el usuario considere que ha llegado al fin del experimento; lo anterior puede involucrar un alto porcentaje de error.

Es una buena recomendación procurar que la recirculación del condensado continúe por espacio de 15 minutos aproximadamente; ésto nos proporciona un margen de seguridad y nos acerca a la obtención de resultados confiables.

RECOMENDACIONES PARA UN MEJOR APARATO.

Pensamos que la experiencia adquirida durante la elaboración del presente estudio, pudiera ser aprovechada como base o punto de partida de estudios posteriores; y es por eso que a continuación enlistamos algunas modificaciones que pudieran ser consideradas en la fabricación de un mejor aparato:

1) Durante la operación del aparato, se pierde gran cantidad de calor al medio ambiente; lo cual prolonga el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

Para comprobar lo anterior, se cubrió la cámara de evaporación con una mantilla aislante y se observó que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, se redujo de 50 a 35 minutos (en un 30%).

Sería recomendable entonces, diseñar un dispositivo aislante, para ayudar a contrarrestar las pérdidas de calor de todas las zonas calientes del aparato.

2) La lectura de las temperaturas de equilibrio (una vez alcanzado), deben ser tomadas lo mas exactas posible; por lo que se recomienda trabajar con un termómetro que muestre divisiones de 0.1°C .

Durante la experimentación realizada, se trabajó con un termómetro con divisiones de 1°C , lo cual indudablemente introdujo cierta cantidad de error

en la lectura de las temperaturas.

3) Frecuentemente existe duda acerca de que si a un cierto tiempo (no obstante que la lectura del termómetro no muestre variación aparente), hemos alcanzado realmente el equilibrio. La instalación de otro termómetro que nos permita leer la temperatura del líquido remanente en la cámara de evaporación, nos ayudaría a disipar ésta duda; ya que una vez alcanzado el equilibrio, la temperatura del vapor producido debe ser igual a la del líquido evaporándose.

4) Para facilitar el registro y la preparación de las mezclas iniciales (para cargar el aparato), se recomienda convertir la cámara de alimentación en un recinto cerrado con tapón esmerilado para evitar fugas, y graduado aproximadamente de 0 a 60 ml.

5) Se observó que durante la evaporación de la mezcla y antes de iniciar el retorno de condensado, cierta cantidad de vapores se pierde ascendiendo por el tubo de venteo y en algunos casos se observa una trayectoria del vapor "en sentido contrario", ya que circula por el tubo y cámara de retorno de condensados. Lo anterior puede evitarse fácilmente instalando una pequeña válvula "check" en el tubo de retorno de condensado a fin de que permita solo el flujo de éste hacia la cámara de evaporación e impida el flujo de vapor "en sentido contrario".

6) Durante la toma de muestras del vapor y del líquido en equilibrio, es necesario inclinar el aparato hacia el lado respectivo para permitir que los líquidos fluyan por gravedad y caigan en el recipiente colector. Esto en ocasiones produce error

por contaminación de un recinto a otro (si la inclinación es demasiada), cabe entonces la sugerencia de modificar los tubos para toma de las muestras, para darles una cierta inclinación que evite la operación mencionada.

Por último, hemos de concluir que los datos experimentales obtenidos con éste nuevo aparato, son consistentes y confiables; y por lo tanto, es posible alcanzar los objetivos planteados desde los primeros capítulos de la presente tesis; incluyendo por supuesto, el objetivo de la práctica descrita en el apéndice .

Confío en que el presente trabajo, y el aparato involucrado, serán de la utilidad esperada y punto de partida de futuras investigaciones afines.

Sergio Roberto Rivera Salcedo.

CAPITULO VIII
BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO VIII: BIBLIOGRAFIA.

- (1) Balzhiser, R.E., Samuels Eliassen
"TERMODINAMICA QUIMICA PARA INGENIEROS"
Prentice-Hall, Madrid 1974.
- (2) Browcell, L.E., Young, E.H.
" PROCESS EQUIPMENT DESIGN "
John Wiley- Interscience, New York 1959.
- (3) Franks, R.G.E.
"MODELING AND SIMULATION IN CHEMICAL ENGINEERING"
Wiley-Interscience , New York 1972.
- (4) Hala, Pick, Fried, Vilim.
"VAPOUR - LIQUID EQUILIBRIUM"
3° ed., 2° english ed. Pergamon Press, New York 1957.
- (5) King, C.J.
"SEPARATION PROCESSES"
McGraw-Hill Book Co. , New York 1974.
- (6) Perry, F.H. and others
"CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK"
McGraw-Hill Book Co. New York 1974.
- (7) Prausnitz, J.M.
"MOLECULAR THERMODYNAMICS OF FLUID PHASE EQUILIBRIA"
Prentice-Hall, N.J. 1969.
- (8) Reid, R.C., Sherwood, T.K.
"PROPIERTIES OF GASES AND LIQUIDS"
McGraw-Hill Book Co., New York 1968.
- (9) Smith, B.D.
"DESIGN OF EQUILIBRIUM STAGE PROCESSES"
McGraw-Hill Book Co. ,New York 1963.

- (10) Smith-Van Ness
"INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING THERMO-
DYNAMICS". McGraw-Hill Book Co., New York 1975.
- (11) Treybal, R.E.
"MASS TRANSFER OPERATIONS"
2° ed. McGraw-Hill Book Co., New York 1980.
- (12) Backhurst, Harker, Porter.
"PROBLEMAS SOBRE TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA"
Editorial El Manual Moderno, México 1979.
- (13) Maron, Prutton, C.
" FUNDAMENTOS DE FISICOQUIMICA "
Limusa, México 1978.
- (14) Ocon-Tojo.
" PROBLEMAS DE INGENIERIA QUIMICA "
Tomos I y II Aguilar, Madrid 1980.
- (15) Anon, Chemical Eng., p.62, August 5, 1963.
- (16) Anon, Chemical Eng., p.94, February 26, 1968.
- (17) Chao K.C., Seader, J.D. A.I.CH.E.J., 7, 598(1961)
- (18) Chueh, P.L., Prausnitz J.M., A.I.CH.E.J. ,13
1609 (1967).
- (19) Hanson, C, Chemical Eng. p.76 August 26, 1968.
- (20) Rodrigo, F.R., Seader J.D. A.I.CH.E.J. 21, 885(1975).
- (21) Sherwood, A.E., Prausnitz, J.M. A.I.CH.E.J., 9,
246 (1963).
- (22) Stoubagh, R.B. Hydrocarbon Process., 45(4), 149(1966).
- (23) Norrish R.S., Twigg G.H. Ind. and Eng. Chem. p.201,
Jan, 1954.
- (24) Abbot M.M., Van Ness H.C., A.I.CH.E.J. 21, 62
Jan, 1975.

- (25) Othmer, D.F., Ind. and Eng. Chem. 20, 743-6 (1928).
- (26) Carey J.S., Lewis W.K. Ind. Eng. Chem. 24 882-3 (1932).
- (27) Sameshima, J. J. Am.Chem.Soc. 40, 1483-90(1918).
- (28) Rogers J.W., Knight J., Chopin A.R., J.Chem. Ed. 493 oct. 1947.
- (29) Shoenborn C., Colburn A.P., Ind. and Eng. Chem. 35,666(1943).
- (30) Yoshikawa Y., Tagaki A., Kato M.J., J.Chem. Eng. 25, 344-6 (1980).
- (31) Timmermans, J.
"PHYSICO-CHEMICAL CONSTANTS OF PURE ORGANIC COMPOUNDS" Elsevier, New York 1950 vol.1.
- (32) Wilson, G.M. J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 127.
-

**APENDICE:
DESCRIPCION DE LA PRACTICA.**

A P E N D I C E

DESCRIPCION DE LA PRACTICA.

1. OBJETO DE LA PRACTICA.

La presente práctica tiene por objeto, la determinación experimental de la curva de equilibrio vapor-líquido para una mezcla binaria ideal ó real y su posterior comparación con las curvas de equilibrio calculadas para dicho sistema por la aplicación de ecuaciones teóricas.

2. FUNDAMENTO TEORICO.

En toda mezcla líquida que hierva bien, es decir sin sobrecalentamiento ni otras irregularidades en un sistema cerrado, el vapor producido está en equilibrio con el líquido remanente.

Las composiciones en ambas fases son distintas (excepto para el punto azeótropo), y determinables en todo momento. Si aplicamos la regla de las fases, obtendremos que el fijar dos de las siguientes cuatro variables intensivas, nos determinan totalmente el sistema:

- Presión.
- Temperatura.
- Composición de la fase A.
- Composición de la fase B.

El equilibrio entonces se encuentra determinado para cada tipo de sistema, por lo que el comportamiento de las mezclas líquidas influye de manera fundamental en su determinación.

Debido a que el experimento se lleva a cabo a presión atmosférica, la fase gas se comporta muy cerca de la idealidad y la presión está fija; sin embargo la fase líquida solo se comporta idealmente en contados sistemas binarios.

Para predecir el comportamiento de las mezclas líquidas que afectan el equilibrio vapor-líquido, existen diversas correlaciones mas o menos complejas dependiendo del sistema en cuestión. Las mezclas líquidas pueden ser ideales ó reales.

Las mezclas ideales, cumplen con la ley de Raoult, y son propias de componentes con propiedades físicas y químicas muy parecidas; el coeficiente de actividad en éste tipo de mezclas es la unidad.

La ley de Raoult está dada por:

$$p_1 = p_1^o x_1$$

Y de acuerdo con la ley de Dalton:

$$P y_1 = p_1^o x_1 \quad (P = p_1 + p_2)$$

Desarrollando, obtenemos:

$$x_1 = \frac{P - p_2^o}{p_1^o - p_2^o}$$

$$y_1 = \frac{p_1^o x_1}{P}$$

Por lo que una vez conocidas las presiones de vapor de los compuestos puros, es posible obtener los datos de equilibrio.

Las mezclas reales se estudian introduciendo un "factor de corrección" a la ley de Raoult llamado coeficiente de actividad en la fase líquida (γ). Por tanto:

$$p_1 = P y_1 = p_1^\circ \gamma_1 x_1.$$

Los coeficientes de actividad se alejan tanto más de la unidad cuanto más diluido está el componente a que se refieran.

Las expresiones equivalentes a las revisadas para mezclas ideales y que proporcionan los datos de equilibrio, son:

$$x_1 = \frac{P - p_2^\circ \gamma_2}{p_1^\circ \gamma_1 - p_2^\circ \gamma_2}$$

$$y_1 = \frac{p_1^\circ \gamma_1 x_1}{P}$$

Sin embargo, el empleo de las ecuaciones anteriores implica el conocimiento de los coeficientes de actividad para cada composición. Esta dependencia, está dada por las ecuaciones de diversos autores (Van Laar, Margules, Scatchard-Hammer, etc.).

Las mezclas llamadas regulares (donde su entropía molar en exceso es nula), suelen simularse mediante el uso de las ecuaciones mencionadas arriba. Sin embargo para mezclas con comportamientos fuertemente no ideales (ni la entalpía molar en exceso, ni la entropía molar en exceso son nulas), se suelen aplicar otras ecuaciones del mismo tipo (Wilson, NRTL, UNIQUAC).

De todas las anteriores, las mas utilizadas son las ecuaciones de Van Laar y Wilson. (El lector debe referirse a la literatura correspondiente):

VAN LAAR:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left[1 + \frac{x_1 A_{12}}{x_2 A_{21}} \right]^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left[1 + \frac{x_2 A_{21}}{x_1 A_{12}} \right]^2}$$

WILSON:

$$\ln \gamma_1 = 1 - \ln[x_1 + x_2 \Lambda_{12}] - \frac{x_1}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{x_2 \Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}}$$

$$\ln \gamma_2 = 1 - \ln[x_2 + x_1 \Lambda_{21}] - \frac{x_2}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} - \frac{x_1 \Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}}$$

En ambos casos, las constantes deben determinarse para cada sistema. Dicha determinación puede hacerse a partir de la composición de la mezcla azeotrópica (si es que existe), o bien a partir de los coeficientes de actividad a dilución infinita.

En el primer caso, por ser $x_1 = y_1$ se tiene:

$$\gamma_1 = \frac{P}{P_1^0} \quad \gamma_2 = \frac{P}{P_2^0}$$

Lo cual, sustituido en las ecuaciones anteriores correspondientes, proporciona el valor de las constantes.

En el segundo caso, es necesario conocer los datos de equilibrio en la región de baja concentración para cada componente, y entonces extrapolar los datos generados $x-\ln$, hasta $x=0$ en cada caso.

Los coeficientes de actividad a dilución infinita serán para cada ecuación como sigue:

$$x_1 \rightarrow 0, \quad \gamma_2 \rightarrow 1 : \ln \gamma_1^{\infty} = A_{12} \quad \text{Van Laar.}$$

$$\ln \gamma_1^{\infty} = 1 - \ln \Lambda_{12} - \Lambda_{21} \quad \text{Wilson.}$$

$$x_2 \rightarrow 0, \quad \gamma_1 \rightarrow 1 : \ln \gamma_2^{\infty} = A_{21} \quad \text{Van Laar.}$$

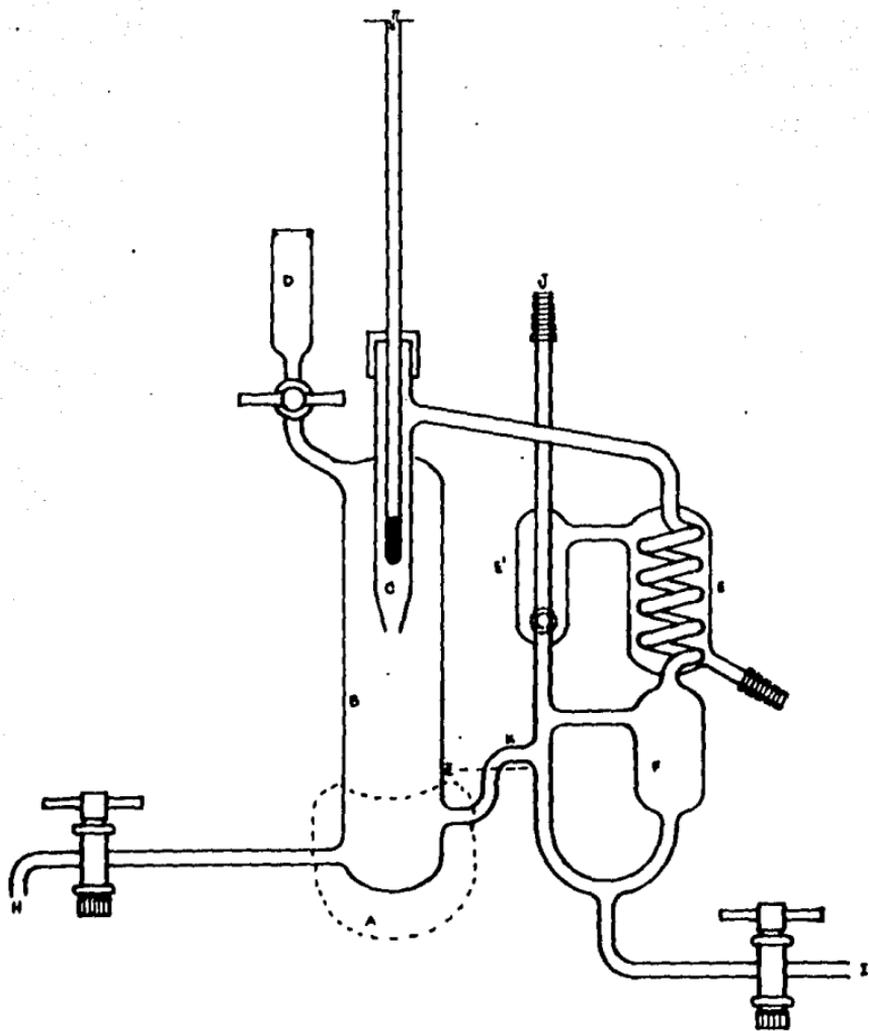
$$\ln \gamma_2^{\infty} = 1 - \ln \Lambda_{21} - \Lambda_{12} \quad \text{Wilson.}$$

El cálculo de las constantes respectivas debe hacerse por tanteos. (ver capítulo VI).

3. INSTALACION EXPERIMENTAL.

El aparato que se esquematiza en la figura, consiste de una cámara de evaporación (B), donde se alimentan las muestras líquidas (a través de D), las cuales son calentadas y evaporadas mediante el uso de una mantilla de calentamiento A.

El vapor producido asciende por toda la cámara, pasando por el tubo de vapor (C), en donde un termómetro registra continuamente su temperatura. La salida lateral de la cámara conduce al vapor hasta un condensador total (E). El vapor condensado es recibido en la cámara (F), y recirculado a la cámara de evaporación a través del tubo (K).



El condensador (E') asegura minimización de las pérdidas de vapor existente en esa zona.

La rama (J) está abierta a la atmósfera, y las válvulas (H) e (I), nos permiten tomar muestras tanto del líquido como del vapor condensado.

4. PROCEDIMIENTO.

Después de cerciorarse de que el aparato está completamente limpio y seco, se añade la carga inicial de líquido por la entrada (D) el cual debe constar de una cierta cantidad del componente mas ligero. La carga de líquido será de 40 ml en total y el nivel alcanzado no rebasará el mostrado en la figura (Z).

Se coloca entonces la mantilla calefactora en la parte inferior y se aíslan las partes calientes según se ha indicado en la figura, colocando las chaquetas respectivas. Acto seguido se hace pasar agua fría por el refrigerante (E y E' se encuentran intercomunicados), y corriente eléctrica para el calentamiento.

El líquido comenzará a hervir y el condensado a producirse y a llenar la cámara correspondiente. A partir del momento en que se observe el comienzo de la recirculación del condensado, deberá observarse el termómetro y esperar un espacio aproximado de 15 minutos en los que se alcanzará el equilibrio (la temperatura permanece constante). Se suspende entonces el calentamiento, se anota la temperatura de

equilibrio, y después de dejar enfriar un poco, se toman las muestras de vapor y líquido rápidamente cerrando el recipiente colector y enfriandolas inmediatamente.

El análisis de las mismas proporciona las fracciones molares x e y , por lo que se ha obtenido un punto del diagrama T-x-y. Puede entonces variarse la cantidad de componente volátil, y repetir el experimento.

El muestreo de cada nuevo experimento, nos proporcionará un nuevo punto T-x-y, por lo que procurándose seguir una secuencia en las mezclas de partida respecto a la concentración del componente más volátil (por ejemplo corridas desde 5 ml hasta 35 ml de componente volátil en la mezcla alimentada) completaremos los puntos necesarios para la construcción de nuestras gráficas y el tratamiento de predicción teórico del equilibrio posterior.

4.1. METODO DE ANALISIS

Se analizará el más conveniente de acuerdo al sistema elegido, se recomiendan por ejemplo:

Etanol-Agua	Cromatografía de gases. Refractometría.
Acetona-Agua	Cromatografía de gases. Refractometría.
Benceno-Tolueno	Cromatografía de gases. Refractometría.

Dicloroetileno-Tolueno Cromatografía de gases.
Refractometría.

4.2. PRECAUCIONES.

- Deje siempre abierto a la atmósfera el tubo J.
- Mantener suficiente caudal de agua de refrigeración para condensar todos los vapores producidos.
- Mantener bien cerradas todas las válvulas.
- Cargar el líquido hasta el nivel indicado (Z).
- Mantener las chaquetas aislantes durante la operación del aparato.
- Para facilitar la toma de muestras, puede inclinarse suavemente el aparato hacia el lado correspondiente (con cuidado de no transferir líquido de una cámara a otra), comenzando con el vapor condensado.
- Antes de comenzar una nueva corrida, cerciórese de no dejar vapor condensado recogiendo el remanente por la válvula (I), y pasándolo a la cámara de evaporación.

5. DISCUSION DE RESULTADOS.

5.1 CURVA DE EQUILIBRIO EXPERIMENTAL.

Con los datos obtenidos, se graficará la curva x-y experimental.

5.2 CURVA DE EQUILIBRIO TEORICA.

Se aplicarán las ecuaciones de Van Laar y Wilson, debiendo calcularse previamente sus constantes a par

tir de punto azeótropo (si existe), o bien de los coeficientes de actividad a dilución infinita.

Se construirá la tabla (A) y a partir de la misma, se representará gráficamente la variación de y_1 y y_2 con la composición, determinando por extrapolación, los valores de y_1^{∞} y y_2^{∞} .

5.3 REPORTE.

Además de lo explicado en los apartados 5.1 y 5.2; debe representarse el diagrama isóbaro T-x-y; por último inclúyase un análisis de los resultados, comparándolos e indicando la validez de los mismos tratando de explicar las discrepancias entre ellos y las posibles fuentes de error.

6. NOMENCLATURA.

p°_1, p°_2	presiones de vapor de los componentes puros 1 y 2.
p_1, p_2	presiones parciales de los componentes 1 y 2 en el vapor.
P	presión total (585 mm Hg en la ciudad de México).
T	temperatura.
x_1, x_2	fracciones molares de 1 y 2 en la fase líquida.
y_1, y_2	fracciones molares de 1 y 2 en la fase vapor.

γ_1, γ_2

coeficientes de actividad de 1 y 2 en la fase líquida.

 $\gamma_1^\infty, \gamma_2^\infty$

coeficientes de actividad de 1 y 2 en la fase líquida a dilución infinita.

 A_{12}, A_{21}

constantes de la ecuación de Van Laar.

 $\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$

constantes de la ecuación de Wilson.

T A B L A (A).

<u>T, °C</u>	<u>p°₁</u>	<u>p°₂</u>	<u>x₁^{exp.}</u>	<u>y₁^{exp.}</u>	<u>x₂^{exp.}</u>	<u>y₂^{exp.}</u>	<u>γ₁^{exp.}</u>	<u>γ₂^{exp.}</u>	<u>γ₁^{V.L.}</u>	<u>y₁^{V.L.}</u>	<u>γ₁^{W.}</u>	<u>y₁^{W.}</u>
--------------	-----------------------	-----------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------
